

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

**COBRE E ZINCO NO SOLO SOB USO INTENSIVO DE
DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Eduardo Giroto

Santa Maria, RS, Brasil

2007

COBRE E ZINCO NO SOLO SOB USO INTENSIVO DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS

por

Eduardo Girotto

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração em Processos Químicos e Ciclagem de Elementos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência do Solo.**

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Ceretta

Santa Maria, RS, Brasil.

2007

G527c

Giroto, Eduardo, 1982-

Cobre e zinco no solo sob uso intensivo de dejetos líquidos de suínos / por Eduardo Giroto ; orientador Carlos Alberto Ceretta. – Santa Maria, 2007
121 f. ; il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Pós-Graduação em Ciência do Solo, RS, 2007.

1. Ciência do solo 2. Metais pesados 3. Dejetos de suínos 4. Transferência de cobre e zinco 5. Percolação 6. Escoamento superficial I. Ceretta, Carlos Alberto, orient. II. Título

CDU: 631.4

Ficha catalográfica elaborada por
Luiz Marchiotti Fernandes – CRB 10/1160
Biblioteca Setorial do Centro de Ciências Rurais/UFSM

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a dissertação de Mestrado

**COBRE E ZINCO NO SOLO SOB USO INTENSIVO DE DEJETO
LÍQUIDO DE SUÍNOS**

elaborada por
Eduardo Giroto

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

COMISSÃO EXAMINADORA:

**Prof. Dr. Carlos Alberto Ceretta
(Presidente/Orientador) - CCR - UFSM**

**Prof. Dr. Danilo Rheinheimer dos Santos
(Co-Orientador) - CCR - UFSM**

**Prof. Dr. Pedro Alberto Selbach
UFRGS**

Santa Maria, 26 de novembro de 2007.

Á Roberta com quem tenho dividido
minhas apreensões e as minhas
alegrias durante os últimos anos.
Te amo! Sem você eu não
conseguiria ter dado tantos passos
importantes em minha vida.

Dedico este trabalho

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por estar sempre guiando meu caminho.

Em especial, aos meus pais Fernando e Venilde que são exemplos de honestidade e de dedicação a família, que me ensinaram, principalmente, a importância da construção e coerência de meus próprios valores. Obrigado pelo amor, pela compreensão e confiança em mim depositada.

Ao meu irmão Adroaldo, minha cunhada Eliziane, minha sobrinha Letícia e minha irmã Fernanda pelo apoio e incentivo.

Aos meus sogros, Irineu e Jacinta pelo apoio e incentivo.

Ao professor Carlos Alberto Ceretta, dizer apenas “obrigado” é realmente muito pouco para expressar toda a gratidão que eu tenho pelo senhor, que não foi apenas o meu orientador, mas um amigo e exemplo de dedicação e competência. Obrigado por acreditar em mim.

Aos professores Danilo Rheinheimer dos Santos e Leandro Souza da Silva pela orientação e pela ajuda, contribuindo para a realização deste trabalho.

Ao Gustavo Brunetto pela amizade e pela ajuda fundamental na realização deste e outros trabalhos.

Aos bolsistas de iniciação científica Cledimar, Renan, Felipe, Éder e Tadeu pela amizade e ajuda nas análises laboratoriais.

Aos amigos e colegas de longa data Jovani, Juliano, Otavio, Pizzani, Sidi e Gean pelas conversas e apoio.

Aos amigos Jorge L. Mattias e Claudir J. Basso pelo apoio e incentivo.

Aos colegas de pós-graduação pelas conversas e parceria;

Ao Luiz Francisco Finamor sempre bem humorado e disposto a ajudar quando solicitado.

Aos professores do Departamento de Solos João Kaminski, Celso Aita, Sandro Giacomini, Antonio Carlos de Azevedo, Ricardo Dalmolin, Dalvan J. Reinert, José Miguel Reichert e Zaida Antonioli, pelas conversas e pelo aprendizado durante o curso.

Aos colegas de laboratório que além de colegas, demonstraram-se grandes amigos. Agradeço-os pelo convívio e conhecimento compartilhado ao longo desse período.

Ao Tarcísio, secretário do curso de Pós-graduação, pela dedicação e pela competência com que realiza seu trabalho.

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

A CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

O maior perigo que se coloca para o agradecimento seletivo não é decidir quem incluir, mas decidir quem não mencionar. Aos amigos e pessoas que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho, gostaria de expressar minha profunda gratidão.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidade de metais pesados que podem ser aplicadas no solo, conforme legislação de diversos países e do Brasil.....	27
Tabela 2 - Características químicas do solo na profundidade de 0 - 10 cm antes da instalação do experimento.....	43
Tabela 3 - Análise textural nos horizontes do solo na área experimental.....	44
Tabela 4 - Esquema de extração seqüencial baseado em TESSIER (1979).....	48
Tabela 5 - Características do dejetto líquido de suínos aplicado nas 17 aplicações, em rotações de culturas no período entre maio de 2000 e outubro de 2006.	51
Tabela 6 - Teores totais de cobre em profundidades de um solo após 17 aplicações de dejetto líquido de suínos durante sete anos.....	54
Tabela 7 - Teores totais de zinco em profundidades de um solo após 17 aplicações de dejetto líquido de suínos durante sete anos.....	56
Tabela 8 - Teores de cobre extraídos por HCl 0,1 mol L ⁻¹ em profundidades em um solo após 17 aplicações de dejetto líquido de suínos durante sete anos.....	59
Tabela 9 - Teores de zinco extraídos por HCl 0,1 mol L ⁻¹ em profundidades em um solo após 17 aplicações de dejetto líquido de suínos durante sete anos.....	60
Tabela 10 - Teores de cobre solúvel em água (solúvel), trocável (MgCl ₂), ligado a fração mineral do solo (NH ₂ OHHCl), ligado a matéria orgânica (HNO ₃ + H ₂ O ₂), cobre residual (Residual), somatório das formas (Som. formas) e cobre total (Total), num solo após 17 aplicações de dejetto líquido de suínos durante sete anos.....	65
Tabela 11 - Teores de zinco solúvel em água (solúvel), trocável (MgCl ₂), ligado à fração mineral (NH ₂ OHHCl), ligado à matéria orgânica (HNO ₃ + H ₂ O ₂), zinco residual (Residual), somatório das formas (Som. formas) e zinco total (Total), num solo após 17 aplicações de dejetto líquido de suínos durante sete anos.....	69

Tabela 12 - Teores de Cu e Zn solúvel em água (solúvel), trocável ($MgCl_2$), ligado a fração mineral ($NH_2OH\cdot HCl$), ligado a matéria orgânica ($HNO_3 + H_2O_2$), Cu e Zn residual (Residual), somatório das formas (Som. formas), Cu e Zn total (Total), em amostras de dejetos líquidos de suínos, aplicados no ano agrícola 2006.	72
Tabela 13 - Transferência de solução por escoamento superficial durante o cultivo do milho no ano 2006/07, num solo onde haviam sido feitas 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos, desde o ano de 2000.....	84
Tabela 14 - Transferência de sedimento por escoamento superficial durante o cultivo do milho no ano 2006/07, num solo onde haviam sido feitas 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos, desde o ano de 2000.....	85
Tabela 15 - Transferência de solução por percolação durante o cultivo do milho no ano 2006/07, num solo onde haviam sido feitas 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos, desde o ano de 2000.	87
Tabela 16 - Transferência de cobre solúvel e total por escoamento superficial, durante o ciclo da cultura do milho no ano 2006/07, num solo com 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos.	88
Tabela 17 - Transferência de zinco solúvel e total por escoamento superficial durante o ciclo da cultura do milho no ano 2006/07, num solo com 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos.	90
Tabela 18 - Quantidades totais aplicadas de Cu e Zn e quantidades transferidas na forma total, particulada e solúvel nas soluções transferidas por escoamento superficial, durante o ciclo da cultura do milho ano 2006/07, num solo com 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos.....	92
Tabela 19 - Transferência de cobre solúvel e total por percolação durante o ciclo da cultura do milho no ano 2006/07, num solo com 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos.....	94
Tabela 20 - Transferência de zinco solúvel e total por percolação durante o ciclo da cultura do milho no ano 2006/07, num solo com 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos.....	95
Tabela 21 - Quantidades totais aplicadas de Cu e Zn e quantidades transferidas na forma total, particulada e solúvel nas soluções transferidas por percolação, durante o ciclo da cultura do milho ano 2006/07, num solo com 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos.....	96

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Cu extraído por HCl 0,1 mol L⁻¹ relacionado ao Cu total em solo com aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos.62
- Figura 2** - Zn extraído por HCl 0,1 mol L⁻¹ relacionado ao Zn total em solo com aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos.63
- Figura 3** - Porcentagem de cada forma de Cu obtida na extração seqüencial, em solo sem aplicação de dejetos líquidos de suínos (a) e com 17 aplicações de dejetos de 80 m³ ha⁻¹ de dejetos, durante sete anos (b).67
- Figura 4** - Porcentagem de cada forma de Zn obtida na extração seqüencial, em solo sem aplicação de dejetos líquidos de suínos (a) e com 17 aplicações de dejetos de 80 m³ ha⁻¹ de dejetos, durante sete anos (b).71
- Figura 5** - Frações de Cu (a) e Zn (b), na fase sólida do dejetos líquidos de suínos. ..73
- Figura 6** - Precipitações ocorridas e irrigações realizadas durante o cultivo do milho no período de outubro de 2006 a abril de 2007. Setas na vertical indicam precipitações quando foram realizadas as coletas de solução.78
- Figura 7** - Coletor da solução escoada superficialmente no solo (a) e recipiente de armazenagem da solução escoada (b).79
- Figura 8** - Representação esquemática dos lisímetros montados para coleta da solução percolada no solo (a) e esquema da instalação dos lisímetros (b) para coleta da solução percolada.81

LISTA DE ANEXOS

Anexo A - Produção de grãos de milho safra 2006/07, concentração e acúmulo de Cu e Zn nos grãos de milho, cultivado em área com 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos.....	112
Anexo B - Teor de matéria orgânica em profundidade no solo após 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos, no período entre maio de 2000 e outubro de 2006. (As barras indicam a diferença mínima significativa pelo teste de DMS 5%).	113
Anexo C - pH _{H₂O} em profundidade no solo após 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos, no período entre maio de 2000 e outubro de 2006.....	114
Anexo D - Transferência de água por escoamento superficial durante o cultivo do milho no ano 2006/07, num solo onde haviam sido feitas 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos, desde o ano de 2000.....	115
Anexo E – Concentração de sedimento na água transferida por escoamento superficial durante o cultivo do milho no ano 2006/07, num solo onde haviam sido feitas 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos, desde o ano de 2000.....	116
Anexo F - Transferência de solução por percolação durante o cultivo do milho no ano 2006/07, num solo onde haviam sido feitas 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos, desde o ano de 2000.	117
Anexo G - Transferência de cobre solúvel (a) e total (b) por escoamento superficial, durante o ciclo da cultura do milho no ano 2006/07, num solo com 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos.	118
Anexo H - Transferência de zinco solúvel (a) e total (b) por escoamento superficial durante o ciclo da cultura do milho no ano 2006/07, num solo com 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos	119

Anexo I - Transferência de cobre solúvel (a) e total (b) por percolação durante o ciclo da cultura do milho no ano 2006/07, num solo com 17 aplicações de dejetos líquido de suínos.	120
Anexo J - Transferência de zinco solúvel (a) e total (b) via percolação durante o ciclo da cultura do milho no ano 2006/07, num solo com 17 aplicações de dejetos líquido de suínos.....	121

SUMÁRIO

RESUMO	15
ABSTRACT	16
1.0 INTRODUÇÃO GERAL	17
2.0 HIPÓTESE	19
3.0 OBJETIVO GERAL	19
4.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
4.2.1 Produção e características do dejetos líquido de suínos	20
4.2.2 Normas para uso de resíduos orgânicos.....	23
4.2.3 Interação do cobre e do zinco com a fração inorgânica do solo.....	27
4.2.4 Interação do cobre e do zinco com a fração orgânica do solo	29
4.2.5 Reações que controlam a disponibilidade do cobre e do zinco no solo	32
4.2.7 Transferência de cobre e zinco por escoamento superficial.....	35
4.2.8 Transferência de cobre e zinco por percolação.....	37
5.0 ESTUDO 1 - ACÚMULO E FORMAS DE COBRE E ZINCO NO SOLO APÓS APLICAÇÕES SUCESSIVAS DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS	41
5.1 Introdução	41
5.2 Material e métodos	43
5.2.1 Caracterização da área experimental, tratamentos e rotação de culturas.....	43
5.2.2 Coleta e preparo das amostras de solo.....	44
5.2.3 Caracterização do solo.....	45
5.2.4 Análise do dejetos líquido de suínos	45
5.2.5 Teores de metais pesados nos grãos de milho	47
5.2.6 Análise de cobre e zinco totais e disponíveis no solo	47
5.2.7 Extração seqüencial de cobre e zinco do solo	48

5.2.8 Análise estatística	49
5.3 Resultados e discussão.....	50
5.3.1 Cobre e zinco nos dejetos	50
5.3.2 Acúmulo de cobre e zinco no solo.....	53
5.3.3 Formas de cobre e zinco no solo	63
5.4. Considerações finais	73
6.0 ESTUDO 2 - TRANSFERÊNCIA DE COBRE E ZINCO POR ESCOAMENTO SUPERFICIAL E PERCOLAÇÃO NO SOLO COM SUCESSIVAS APLICAÇÕES DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS	75
6.1 Introdução.....	75
6.2 Material e métodos.....	77
6.2.1 Coleta da solução escoada do solo.....	79
6.2.2 Coleta da solução percolada no solo	80
6.2.3 Determinações de cobre e de zinco nas soluções transferidas.....	81
6.2.4 Análise estatística	82
6.3 Resultados e Discussão	83
6.3.1 Transferência de água e sedimento por escoamento superficial	83
6.3.2 Transferência de solução por percolação no solo	86
6.3.3 Transferência de cobre e zinco por escoamento superficial no solo	87
6.3.4 Transferência de cobre e zinco por percolação no solo	93
6.4 Considerações finais	97
7.0 CONCLUSÕES	98
9.0 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
ANEXOS	111

RESUMO

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

COBRE E ZINCO NO SOLO SOB USO INTENSIVO DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS

Autor: Eduardo Girotto

Orientador: Carlos Alberto Ceretta

Local e data da defesa: Santa Maria, 26 de novembro de 2007.

A principal alternativa para o descarte do dejetos líquido de suínos é sua disposição no solo como fonte de nutrientes às plantas. Porém, a constatação do acúmulo de cobre e zinco no solo vem causando preocupação com relação à segurança ambiental. O presente trabalho teve por objetivo avaliar o potencial contaminante do cobre e do zinco em área com aplicações sucessivas de dejetos líquido de suínos, através do acúmulo e das formas do cobre e do zinco no solo e suas transferências por escoamento superficial e percolação. O trabalho foi desenvolvido na área experimental do Departamento de Engenharia Agrícola na Universidade Federal de Santa Maria, RS. As doses de dejetos líquido de suínos foram 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹, sendo realizadas 17 aplicações de dejetos até o momento da coleta do solo em outubro de 2006, num Argissolo Vermelho Arênico distrófico. As camadas de solo amostradas foram as seguintes: 0 - 2; 2 - 4; 4 - 6; 6 - 8; 8 - 10; 10 - 12; 12 - 14; 14 - 16; 16 - 18; 18 - 20; 20 - 25; 25 - 30; 30 - 35; 35 - 40; 40 - 50 e 50 - 60 cm de profundidade. Foram determinados os teores totais e extraídos com HCl 0,1 mol L⁻¹ de Cu e Zn no solo e os teores totais nos dejetos. Foi realizada a extração seqüencial de Cu e Zn onde não foi aplicado dejetos e onde foi aplicado 80 m³ ha⁻¹, bem como na fração seca do dejetos. Determinou-se o volume de água e sedimentos transferidos e as formas de Cu e Zn em amostras de soluções transferidas por escoamento superficial e percolação durante o ciclo do milho, ano agrícola 2006/07, em cada evento (chuva + escoamento superficial). As aplicações sucessivas de dejetos líquido de suínos promoveram aumentos nos teores totais de Cu e Zn e extraídos por HCl 0,1 mol L⁻¹ nas camadas superficiais do solo, com tendência de transferência para camadas mais profundas do solo e para outros compartimentos do ambiente. A extração seqüencial em solo onde foi aplicado 80m³ ha⁻¹ de dejetos mostrou que nas camadas superficiais do solo, ocorreu um incremento nos teores de Cu e Zn extraídos com os extratores água deionizada, MgCl₂, HNO₃ + H₂O₂ e NH₂OHHCl, que representam, respectivamente, as formas solúveis, trocáveis, ligadas à fração mineral e à matéria orgânica do solo. Isso evidencia que houve um aumento das formas consideradas biodisponíveis de Cu e Zn no solo. Com relação às transferências, se observou que a principal forma de transferência de cobre e zinco do solo foi à solução escoada superficialmente, onde foram significativas as transferências de cobre e zinco nos tratamentos com aplicações sucessivas de dejetos.

Palavras-chaves: Metais pesados, dejetos de suínos, transferências de cobre e zinco, percolação, escoamento superficial.

ABSTRACT

Master Dissertation
Graduate Program in Soil Science
Federal University of Santa Maria

COPPER AND ZINC IN SOIL UNDER INTENSIVE USE OF PIG SLURRY

Author: Eduardo Giroto
Adviser: Carlos Alberto Ceretta
Santa Maria, November 26, 2007.

The main alternative of pig slurry discard is its disposition in the soil as source of nutrients for plants. However, copper and zinc accumulation in the soil has been increasing significantly and may become an environmental pollutant problem. The objective of this work was to evaluate copper and zinc potential pollutant in areas with successive applications of pig slurry through zinc and copper forms and accumulations in the soil, and their transference by surface runoff and percolation flow. The work was carried out in the experimental area of the Department of Agricultural Engineering of the Federal University of Santa Maria, Santa Maria (RS), Brazil. Typic Hapludalf soil was used and four rates of pig slurry (0, 20, 40, and 80 m³ ha⁻¹) were applied on the soil surface presenting a total of 17 applications. In October 2006, the soil samples were collected in the depths of 0 - 2, 2 - 4, 4 - 6, 6 - 8; 8 - 10, 10 - 12, 12 - 14, 14 - 16, 16 - 18, 18 - 20, 20 - 25, 25 - 30, 30 - 35, 35 - 40, 40 - 50, and 50 - 60 cm. After collect, total contents in the pig slurry, as well as total contents and extracted contents by HCl 0.1 mol L⁻¹ of copper and zinc in soil were analyzed. Soil samples (0 and 80 m³ ha⁻¹ pig slurry) and dry pig slurry samples were collected and copper and zinc sequential extraction analyzed. Water volume and sediment losses were determined. Moreover, copper and zinc forms in samples of solutions transferred by surface runoff and percolation flow collected during the cycle of the corn (2006/07) in each event (rain + surface runoff) were determined. Successive applications of pig slurry increased the total content of copper and zinc extracted by HCl 0.1 mol L⁻¹ in soil (superficial layers). These metals tended to be transferred to deeper layers of soil and to other environment compartment. The sequential extraction in soil where 80 m³ ha⁻¹ pig slurry was applied showed an increase in the copper and zinc contents in the soil samples of the superficial layers when extracted with water deionization, MgCl₂, HNO₃ + H₂O₂, and NH₂OHHCl, which represent soluble forms, exchangeable forms, mineral fraction forms, and organic matter forms, respectively. The findings showed an increase in the copper and zinc bioavailable forms. Losses by surface runoff were the main form of transferring copper and zinc, especially in treatments with successive applications of pig slurry.

Key words: Heavy metal, pig slurry, transfers of the copper and zinc, percolation, surface runoff.

1.0 INTRODUÇÃO GERAL

O crescimento industrial e agropecuário tem aumentado muito a geração de resíduos pelas indústrias, população urbana e atividades agrícolas, os quais têm um grande potencial poluidor. Dentre os poluentes, pode-se citar os metais pesados que são elementos químicos metálicos, com densidade atômica maior do que 6 kg dm^{-3} e que possuem número atômico maior que 20 (McBride, 1994), sendo tóxicos aos seres vivos em concentrações elevadas, estando o cobre e o zinco enquadrados neste grupo.

Os metais pesados geralmente estão presentes no ambiente, sendo constituintes naturais de rochas e sedimentos. Em condições naturais, a principal fonte de elementos nos solos é o material de origem. Entretanto, fontes antropogênicas como emissões de indústrias, efluentes, dejetos de animais, biossólidos, fertilizantes e pesticidas podem contribuir no aumento da concentração de metais no solo.

No solo, estes rejeitos sofrem transformações químicas que podem liberar metais pesados para a solução e causar toxidez para as plantas e microrganismos, ou ainda serem adsorvidos às argilas e à matéria orgânica do solo, representando uma fonte poluidora potencial. O solo tende a ser, para a maior parte dos poluentes, uma espécie de filtro para proteger a água subterrânea da poluição e um biorreator no qual muitos poluentes orgânicos podem ser decompostos.

A presença de metais pesados muitas vezes está associada à localização de regiões agrícolas e industriais. Entre os elementos, aqueles mais potencialmente tóxicos às plantas e aos animais são As, Hg, Cd, Pb, Se, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn e Ni. Os quatro primeiros são particularmente tóxicos aos animais superiores, enquanto que os demais podem ser tóxicos às plantas, de maneira especial quando em altas concentrações, sendo, neste caso, chamados de fitotóxicos (McBRIDE, 1994).

Os metais pesados diferem de outros agentes tóxicos porque não são sintetizados nem destruídos pelo homem. Nos últimos anos, especialmente na década de 1990, a poluição do solo por esses elementos tem merecido especial atenção, sendo mundialmente reconhecido como um problema que pode representar sérios riscos à saúde humana e à qualidade do ambiente (GUILHERME et al., 2005).

Muitos metais pesados são essenciais para o crescimento da maioria dos organismos, mas eles são requeridos em baixas concentrações e podem danificar sistemas biológicos.

Dentre as atividades agropecuárias, a suinocultura se destaca na produção de resíduos. Os dejetos produzidos na suinocultura geralmente são utilizados como fertilizante em áreas agrícolas, sendo esta a principal alternativa de descarte. Isso permite a reciclagem dos nutrientes dentro da própria unidade de produção, o que é altamente desejável. O grande problema é que a criação de suínos no sistema de confinamento tem gerado a produção de uma grande quantidade de dejetos dentro de pequenas propriedades rurais. A preocupação do impacto deste dejetos sobre o ambiente cresce em importância, porque além da limitação de área, sua distribuição em áreas mais distantes das unidades de produção não é economicamente viável (SEGANFREDO & GIROTTO, 2004), a topografia acidentada inviabiliza a aplicação mecânica de dejetos em parte da propriedade, o que tem levado produtores a utilizarem sempre as mesmas áreas como locais de descarte.

Ao contrário dos fertilizantes químicos, que podem ser formulados para as condições específicas de cada cultura e solo, os dejetos de suínos apresentam, simultaneamente, vários nutrientes em quantidades desproporcionais em relação à necessidade das plantas (CQFS - RS/SC, 2004). As características químicas dos dejetos são diferentes, dependendo do tipo de criação e alimentação dos suínos e do manejo dado aos dejetos. A presença de elementos como Cu e Zn em alta concentração nos dejetos, é consequência da adição de quantidades excessivas de Cu e Zn nas rações para garantir a absorção pelos suínos. Essa é uma das principais causas da alta concentração de Cu e Zn nos dejetos de suínos. Esse fato, associado às aplicações sucessivas de dejetos tendem a causar acúmulos de Cu e Zn no solo, tornando os dejetos uma fonte poluidora com alto potencial de contaminação ambiental.

É desafio da sociedade científica o estudo de como os dejetos podem retornar ao solo como uma forma de ciclagem e fonte de nutrientes, possibilitando assim incrementar a produção de alimentos e reduzir os custos (principalmente quando os dejetos estão disponíveis na propriedade). Também, faz-se necessário reduzir os riscos de poluição ambiental por perdas de nitrato e fósforo, e acúmulo de cobre e zinco no solo, estabelecendo critérios de manejo, e assim reduzir o impacto

ambiental e viabilizar ambientalmente a utilização de dejetos de suínos nos mais diversos manejos de solo.

2.0 HIPÓTESE

A aplicação sistemática de dejetos líquidos de suínos pode inviabilizar determinadas áreas para a sua disposição, devido ao acúmulo excessivo de cobre e zinco no solo e suas transferências para ambientes aquáticos, especialmente por escoamento superficial, quando sob plantio direto.

3.0 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial contaminante do cobre e do zinco em área com aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos, através do acúmulo e das formas do cobre e do zinco no solo e suas transferências por escoamento superficial e percolação.

4.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.2.1 Produção e características do dejetos líquido de suínos

No Brasil até as décadas de 50 e 60, a produção de suínos, era de forma predominantemente artesanal. Porém, a partir dos anos 70 a suinocultura brasileira iniciou uma fase de grandes transformações, 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 passaram a se tornar fonte de contaminação do ambiente ao longo do tempo (GUIVANT & MIRANDA, 2004).

Os dejetos de suínos não constituíam fator de preocupação, até a década de 70, pois a concentração de animais por unidade de área era pequena e os dejetos de suínos eram facilmente manejados nas unidades de produção. O aumento nas exportações de carne suína, aliada aos interesses logísticos das empresas integradoras, favoreceu a concentração na produção de suínos em grandes unidades e, por consequência, também a produção de dejetos (KONZEN, 2005). Ao longo da década de 80, o processo de articulação industrial caracterizou-se pela intensificação do processo de integração, observando-se o aumento de produção das próprias agroindústrias e, posteriormente, o aumento na escala de produção e um menor número de produtores (BERWANGER, 2006). Aliado a isso, a partir dos anos 80 com a opção pela adoção de sistemas de produção baseados no confinamento de animais, passou a se ter a geração de grandes quantidades de dejetos sem, no entanto, haver adequação dos sistemas de manejo, armazenamento e valorização dos dejetos (OLIVEIRA, 1993).

Com a intensificação dos sistemas de confinamento, a suinocultura passa a ser responsável pela produção de grande quantidade de dejetos (EPAGRI, 1997), sendo estimada uma produção diária de 9,0 litros de dejetos por animal na fase de terminação (DARTORA et al., 1998). Estima-se que um suíno produza em resíduos o equivalente a 3,5 homens (LINDNER, 1999). Em termos práticos, observa-se que a maioria dos suinocultores do estado do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina, utilizam sistemas de produção que geram quantidades elevadas de dejetos líquidos,

ocasionado principalmente por vazamentos no sistema hidráulico, desperdício de água nos bebedouros e sistema de limpeza inadequados (MATTIAS, 2006). A problemática se agrava devido a sistemas de armazenagem subdimensionados, infra-estrutura de distribuição deficiente e pequena área agrícola para aplicação dos dejetos (DARTORA et al., 1998).

A grande produção de dejetos, aliada a práticas como lançamento direto dos dejetos, sem nenhum tipo de tratamento nos mananciais de água, passou a gerar desequilíbrios ecológicos (KONZEN, 2003). Regiões de elevada concentração de suínos normalmente apresentam sérios problemas ambientais, devido principalmente às características do resíduo produzido, elementos químicos como metais pesados (MATTIAS, 2006). 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 número de coliformes e ciclagem dos elementos presentes, envolvendo assim além dos microrganismos, espécies que necessitam destes para o seu ciclo de vida.

No Brasil e, principalmente, nos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, a utilização dos dejetos de suínos é feita quase que exclusivamente pela sua acumulação em esterqueira e posterior descarte no solo, sem tratamento adequado, utilizando-o como fertilizante em áreas de lavoura. Entretanto, por mais privilegiado que seja seu potencial de uso como fertilizante, devem ser considerados como resíduo, ou esgoto poluente e que, ao serem dispostos na natureza, sem os cuidados necessários, causam impactos ambientais negativos no solo e às águas superficiais e subsuperficiais (KONZEN, 2005). Devido às restrições topográficas e os altos custos de armazenagem e transporte (SEGANFREDO & GIROTTO, 2004), em muitas propriedades rurais os dejetos são aplicados continuamente nas mesmas áreas e em frequências e quantidades excessivas em relação à capacidade de absorção pelas plantas cultivadas (SEGANFREDO, 2000, BASSO, 2003, BERWANGER, 2006).

Ao contrário dos fertilizantes solúveis que podem ser formulados para condições específicas de cada tipo de solo e cultura, os dejetos apresentam simultaneamente, nutrientes em quantidades desproporcionais em relação à capacidade de extração das plantas (CQFS - RS/SC, 2004). Com isso, as adubações em excesso ou continuadas com esses dejetos podem ocasionar

impactos ambientais indesejáveis, destacando-se os desequilíbrios químicos e biológicos no solo, poluição das águas, perdas de produtividade e da qualidade dos produtos agropecuários e redução da diversidade de plantas e organismos do solo (SEGANFREDO, 2006). Para se evitar a adição de nutrientes em doses superiores à capacidade de retenção do solo ou àquelas exigidas pelas culturas, o cálculo da dose de dejetos a aplicar deve obedecer a um plano de manejo de nutrientes, corrigindo-se as deficiências e excessos advindos do uso continuado dos dejetos de animais como fertilizante (SEGANFREDO, 2006).

A disposição de dejetos líquidos de suínos sucessivamente ao longo dos anos nas mesmas áreas, pode causar sérios problemas com contaminação de águas subsuperficiais e rios com nitrato e fósforo (L'HERROUX et al., 1997; BASSO, 2003; CERETTA et al., 2005; BASSO et al., 2005; BERWANGER, 2006). Outro problema é a possibilidade de contaminação do solo e da água devido à alta concentração de metais pesados como Zn e Cu, que os dejetos líquidos de suínos possuem (L'HERROUX et al., 1997, HSU & LO, 2000, GRÄBER et al., 2005, MATTIAS, 2006).

O cobre e o zinco têm origem nas rações que são fornecidas aos suínos que, geralmente sofrem suplementação com fontes de Cu e Zn, em certo grau às vezes excedendo grandemente o requerimento fisiológico dos suínos (JONDREVILLE et al., 2003). São atribuídas muitas funções a estes dois elementos no metabolismo dos suínos, e as quantidades assimiladas são muito pequenas. Do total adicionado via ração, se estima que 72-80% do total de Cu ingerido é eliminado via dejeções dos suínos. Para o zinco a quantidade eliminada via dejetos pode ser ainda maior chegando a 92-96% do ingerido, por isso a preocupação dos técnicos na adição de fontes, destes elementos, em quantidades muitas vezes excessivas (BONAZZI et al., 1994).

O Cu e Zn são componentes minoritários no corpo dos suínos. Um suíno com peso aproximado de 100 kg contém menos de 200 mg de Cu e 2000 mg de Zn (MAHAN & SHEILDS, 1998). Contudo, estes dois elementos participam de muitas funções metabólicas (JONDREVILLE et al., 2003). 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 (NRC, 1998, ENSMINGER & PARKER, 1997) auxiliando ainda na prevenção de anemia (ENSMINGER & PARKER, 1997), porque a deficiência do Cu pode levar a uma baixa mobilização do Fe no organismo. O Zn, por sua vez, é constituinte de mais de 300 metaloenzimas,

sendo requerido ainda pelo menos em uma a cada seis classes de enzimas (JONDREVILLE et al., 2003). 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.

Os principais benefícios advindos da elevação na suplementação de Cu e Zn na dieta seriam: melhor conversão alimentar, melhor crescimento, melhor rendimento ao abate (ANDRIGUETTO, 1981). Apresentam também um papel importante relacionado à ação antibacteriana dos elementos (ENSMINGER & PARKER, 1997) e conseqüente efeito estimulante para os suínos, porém para esta ação são requeridas doses mais elevadas nas rações (MATTIAS, 2006).

As principais fontes de fornecimento de Cu e Zn aos suínos são na forma de carbonato, cloreto, sulfato, óxido e proteinato, sendo a mais econômica a forma de óxido (ANDRIGUETTO, 1981), porém não é a de maior disponibilidade (ENSMINGER & PARKER, 1997). 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). Nos últimos anos fontes alternativas de Zn também têm sido propostas para o fornecimento às rações (MATTIAS, 2006), sendo que complexos Zn-metionina tem se mostrado mais eficientes na disponibilização de Zn aos suínos que os tradicionais óxidos e sulfatos (WEDEKIND, 1992).

4.2.2 Normas para uso de resíduos orgânicos

A preocupação com a possibilidade de contaminação dos solos com metais pesados levou diversos países a estabelecerem limites máximos de concentração dos metais em lodo de esgoto e taxa de aplicação de metais pesados no solo (USEPA, 1993; CETESB, 2001; CONAMA, 2006). Esse tipo de preocupação é bastante justificável, uma vez que o lodo de esgoto assim como outros resíduos orgânicos, como os dejetos de suínos, dependendo de sua origem, podem apresentar teores elevados de metais pesados, e isso pode resultar em contaminação do ambiente.

Cabe salientar que os limites estabelecidos, para aplicação de metais pesados, que serão discutidos neste trabalho, foram desenvolvidos para aplicação de metais pesados via lodo de esgoto. Contudo, em virtude de se tratar de dois resíduos orgânicos que passam por processos semelhantes de fermentação e depósito, podem ser utilizados na comparação.

Nos Estados Unidos, a Agência Federal de Proteção Ambiental (USEPA) é quem regulamenta as doses máximas de metais em lodo de esgoto e outros produtos provenientes do lixo que podem ser aplicados ao solo (ABREU JUNIOR et al., 2005), por meio de uma série de normas, conhecidas como EPA 503 (USEPA Clean Water Act 503 Regulations) (SILVEIRA, 2002). Os limites toleráveis foram determinados com base no conceito de rota de exposição (CHANG et al., 2002) e que podem levar ao enriquecimento de metais nos agrossistemas, por permitir maior uso agrícola (ABREU JUNIOR et al., 2005).

Os limites para aplicação de biossólidos formulados pela USEPA foram definidos considerando-se que os metais potencialmente tóxicos estão mantidos no solo, em formas químicas não disponíveis para as plantas e em quantidades não nocivas aos consumidores (SILVEIRA, 2002). Assim a concentração de metais no tecido vegetal nas plantas cultivadas, não aumenta linearmente com as taxas de aplicação de lodo de esgoto e sim, a partir de determinadas doses do resíduo, quando se atingiria e se estabeleceria num valor máximo (USEPA, 1993). Os autores denominaram este comportamento de “resposta platô”, surgindo daí a chamada “teoria do platô” ou, do original, “plateau theory”. De acordo com esta teoria, a capacidade de adsorção específica dos metais pesados adicionados ao solo, via lodo de esgoto, persistirá enquanto esses elementos estiverem no solo. Sugerindo, portanto, que os metais não permaneceriam em formas prontamente disponíveis às plantas e que o resíduo, que é a fonte de contaminação de metais pesados, tem em sua carga orgânica uma forma de aumentar a capacidade dos solos para retê-los (OLIVEIRA & MATTIAZZO, 2001). Neste sentido, após as concentrações de metais no tecido vegetal terem alcançado o chamado platô, em decorrência de sucessivas aplicações de lodo de esgoto, estas permanecerão nestes níveis até mesmo depois da interrupção das aplicações do resíduo (LOGAN et al., 1997).

Outro problema com relação ao estabelecimento dos níveis críticos preconizados para metais pesados, pela EPA 503, é que estes foram estabelecidos com base em estudos da fitotoxicidade de cada elemento considerado isoladamente,

negligenciando possíveis interações entre vários metais e principalmente os efeitos sinérgicos (OLIVEIRA & MATTIAZZO, 2001). Nesse caso, combinações de metais a certos teores podem trazer sérios problemas, os quais podem não se manifestar se o elemento ocorrer na mesma concentração de forma isolada. Sobre os limites estabelecidos pela USEPA, McBRIDE (1995) apresentou uma visão extremamente crítica e muito bem fundamentada sobre esse assunto. Segundo esse autor, os limites preconizados pela USEPA (1993) são extremamente permissíveis e foram definidos por métodos inadequados. Além disso, não existiam na época experimentos de campo cujos níveis máximos de metais pesados no solo, estabelecidos na norma, tivessem sido alcançados, permitindo ser provada a segurança de tais níveis. Esse autor destacou ainda que a questão mais importante a ser respondida, antes que os limites da USEPA possam ser considerados aceitáveis, em termos de agricultura e ambiente, diz respeito ao destino dos metais pesados acumulados no solo após um longo prazo da interrupção de aplicações sucessivas de lodo.

Nos países da Europa, o princípio para estabelecimento de níveis críticos de metais em resíduos orgânicos e no solo é bem mais restritivo. A Comunidade Econômica Européia, em 1986, adotou uma diretiva comum (Diretiva 86/278/EEC) (CEC, 1986), visando proteger o ambiente e em particular o solo, quando o lodo de esgoto é utilizado para fins agrícolas.

Essa metodologia, de sentido conservacionista é denominada “impacto zero” ou também pode ser chamada de “balanço de metal”, e sugere que as quantidades de metais a serem adicionadas ao solo, devem apenas repor as pequenas perdas resultantes da remoção pelas culturas, erosão do solo e lixiviação (OLIVEIRA & MATTIAZZO, 2001).

No Brasil, os primeiros Estados a regulamentar a aplicação de resíduos orgânicos em solos, foram os Estados do Paraná e de São Paulo. No Paraná, através da Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR, 1997), foram propostas normas, regulamentando a utilização agrícola do lodo de esgoto produzido naquele Estado. Para São Paulo, a CETESB, por meio da Norma P 4.230, de agosto de 1999, dispõe de critérios e procedimentos para a aplicação de lodo de esgoto doméstico em áreas agrícolas (CETESB, 1999). Esta Norma, por sua vez, foi basicamente uma adaptação da Norma 40 CFR (Code of Federal Regulations), Part

503, da USEPA (1993), e, atualmente, está sendo revisada para melhor se adaptar às condições de São Paulo (ABREU JUNIOR, et al., 2005).

Em âmbito nacional não se tinha uma normativa em vigor, sobre a aplicação de biossólidos em solos, até o ano de 2006, quando foi criada a resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. Nesta resolução são definidos os critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados (CONAMA, 2006). Esta resolução traz avanço para o Brasil essencialmente porque estabelece uma base concreta para discussões e aprimoramentos futuros, mas parece ser muito semelhante aos critérios estabelecidos na União Européia, deixando, seguramente, esta entre as normas mais rigorosas do mundo sobre o tema.

Nota-se na tabela 1 que há uma grande divergência entre as normas estabelecidas pela USEPA, União Européia, CETESB e CONAMA, quanto às quantidades máximas permissíveis de metais pesados aplicados via resíduos orgânicos em solos agrícolas. As normas estabelecidas nos Estados Unidos e pela CETESB são as que permitem as maiores concentrações de metais nos resíduos orgânicos e nos solos agrícolas, exceto quanto ao chumbo, onde a Comunidade Européia admitem valores superiores aos americanos. Os valores de metais pesados em solos paulistas e paranaenses, geralmente estão dentro dos intervalos dos solos europeus e americanos (ABREU JUNIOR, et al., 2005). Ainda quanto à resolução do CONAMA, falta nela os valores orientadores de metais no solo, que ainda não foram determinados e são de fundamental importância para se poder fazer o acompanhamento de áreas com aplicação de metais pesados como Cu e Zn.

Tabela 1 - Quantidade de metais pesados que podem ser aplicadas no solo, conforme legislação de diversos países e do Brasil.

Metal	USEPA ¹		CEE ²	CONAMA ³
	Taxa anual	Total ⁴	Total	Total
	-----kg ha ⁻¹ -----			
Cu	75	1500	120	137
Zn	140	2800	300	445
Cr	150	3000	-	154
Ni	21	420	30	74
Pb	15	300	150	41
Cd	1,9	39	1,5	4
Hg	0,8	17	2,0	1,2

1 – Preconizados pela USEPA (1993) e adotados pela CETESB (2001), com base na matéria seca; 2 – Comunidade Econômica Européia (CEC, 1986); 3 – CONAMA (2006); 4 – Carga máxima do metal que poderia ser aplicada em uma mesma área.

Cabe ressaltar que a simples adoção dos critérios estabelecidos nas normativas pode não assegurar a utilização intermitente de resíduos orgânicos, na agricultura em longo prazo. É imprescindível o monitoramento periódico de todos os componentes do ambiente agrícola, como solo, água e plantas (CONAMA, 2006). Esse fato reflete uma fragilidade que existe nas normativas, o que, por sua vez, é consequência da complexidade que envolve o comportamento dos diversos resíduos no ambiente.

4.2.3 Interação do cobre e do zinco com a fração inorgânica do solo

A adsorção é um importante processo químico que regula a partição dos metais pesados entre a fase sólida e a solução do solo. Os minerais mais importantes da fase sólida do solo, em termos de reação de adsorção de metais pesados são os óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio, manganês, e os grupos funcionais nas periferias dos argilominerais silicatados (McBRIDE, 1994). Nestes minerais os grupos funcionais de superfície são originados pela dissociação de

grupamentos hidroxila (SODRÉ et al., 2001). Nestes sítios, a adsorção do cobre e do zinco pode ocorrer por meio da formação de ligações eletrostáticas ou covalentes (HSU, 1989). Este fenômeno é muito importante em solos com elevada quantidade de oxi-hidróxidos determinando uma grande capacidade de retenção de metais (McBRIDE, 1994). Nos argilominerais expansivos (argilas 2:1), os grupos funcionais podem ocorrer nos espaços entre as camadas octaédricas presentes em suas estruturas cristalinas (SODRÉ et al., 2001). Neste caso, acredita-se que o cobre seja fortemente adsorvido, formando complexos de esfera interna (SPOSITO, 1989).

As reações de adsorção podem envolver reações de atração eletrostática, podendo ocorrer à formação de ligações do tipo esfera interna (formação de ligações químicas) e externa (atração eletrostática). Nas ligações tipo esfera externa de cátions metálicos pelos grupos funcionais dos colóides, o íon é atraído eletrostaticamente pelas superfícies carregadas do solo, sem que haja grande dependência da configuração eletrônica do grupo funcional de superfície (MOREIRA, 2004). Neste tipo de ligação, a interação envolve a adsorção do íon na sua forma hidratada, o que diminui a energia de ligação entre o grupo funcional e o elemento (SPOSITO, 1989)

O pH também exerce uma forte influência na dinâmica do cobre e do zinco no solo (ALLOWAY, 1995). Ambientes ácidos determinam uma maior mobilidade dos metais no solo, enquanto que condições de pH acima de seis favorecem a sua retenção, principalmente em solos com elevado grau de intemperização, onde os grupos funcionais de superfície dos componentes coloidais são, na sua maioria, pH-dependentes (SODRÉ et al., 2001).

A concentração total de metais pesados no solo geralmente é um indicador limitado em termos de disponibilidade destes elementos, pois existem diferentes formas do mesmo elemento tanto na fase sólida do solo como na solução do solo, variando assim amplamente a sua biodisponibilidade (KABALA & SINGH, 2001).

Os metais pesados podem estar em diferentes fases no solo como solúvel em água, trocável, ligado a óxidos, ligado a carbonatos, ligado à matéria orgânica e residual na estrutura dos minerais. As fases solúveis em água e trocáveis são consideradas biodisponíveis, as fases ligadas a óxidos, carbonatos e matéria orgânica podem ser potencialmente biodisponíveis, enquanto que a fase residual não é disponível para as plantas e microrganismos (KABALA & SINGH, 2001; HE et al., 2004).

Determinar a forma como o metal se encontra no solo passa a ser importante para poder se prever sua possível transferência e seu potencial contaminante para o solo, plantas, microrganismos e ambientes aquáticos, em caso de transferência.

4.2.4 Interação do cobre e do zinco com a fração orgânica do solo

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

No ambiente, a MO funciona como um ácido fraco, agindo como par conjugado ácido/base. A diversidade química dos componentes da MO do solo está relacionada com a sua diversidade de grupamentos funcionais, fazendo com que a MO tenha ação tamponante numa ampla faixa de pH do solo (SILVA & MENDONÇA, 2007). A MO do solo apresenta várias funções consideradas importantes como fornecimento de nutriente às plantas, retenção de cátions, complexação de elementos tóxicos e de micronutrientes, a estabilidade da estrutura do solo, a infiltração e a retenção de água, a aeração, a atividade e biomassa microbiana, constituindo assim, um componente fundamental da capacidade produtiva dos solos (BAYER & MIELNICZUK, 1999).

Embora a ligação entre metal e MO possa ser vista como troca iônica entre H^+ de grupos funcionais e os íons metálicos, o alto grau de seletividade das substâncias húmicas por certos metais parece ser a causa de sua coordenação direta com aqueles grupos funcionais, formando complexos de esfera interna. Uma seqüência típica de seletividade tende a ser decrescente: $Cu > Fe = Al > Mn = Co > Zn$ (ALLOWAY, 1995).

Dependendo da natureza do colóide, os grupos funcionais em suas superfícies determinam uma maior ou menor adsorção do metal. Na matéria orgânica do solo, estes grupos são, principalmente, unidades funcionais carboxílicas e fenólicas que, geralmente, formam estruturas negativamente carregada. A complexação do cobre pela matéria orgânica do solo é a mais forte entre os metais de transição divalentes (McBRIDE, 1994). São quatro os mecanismos envolvidos na

adsorção de metais pela MO, incluindo adsorção física, atração eletrostática, ligações de hidrogênio e formação de complexos coordenados estáveis (STEVENSON, 1994). A MO no solo pode formar quelatos com metais pesados ou servir de um forte adsorvente dentro de sua fração húmus. Porém a decomposição da MO libera metais que estavam adsorvidos (WASAY et al., 1998).

Dentre os metais pesados, o Cu é um dos menos móveis no solo devido a sua forte adsorção nos colóides orgânicos e inorgânicos do solo. Na matéria orgânica o Cu é retido principalmente pelos ácidos húmicos e fúlvicos, formando complexos estáveis (SILVA & MENDONÇA, 2007). A adsorção específica de metais a colóides orgânicos resulta da formação de moléculas estáveis, com elevada energia de ligação, e tem como consequência a formação dos complexos de esfera interna (SPARKS, 1995). Nesse tipo de ligação, estão envolvidas forças específicas, e a adsorção depende da natureza dos cátions e das propriedades da superfície do colóide (SILVEIRA, 2002). Esse mecanismo é, muitas vezes, irreversível, mais lento do que a formação de complexos de esfera externa e é pouco afetado pela força iônica da solução (SPARKS, 1995). Com o tempo, a tendência é que metais adsorvidos especificamente na superfície dos colóides difundam para o interior das partículas, dificultando a posterior dessorção (BARROW, 1985).

As substâncias húmicas podem ser separadas de acordo com a sua solubilidade. Os ácidos húmicos (HA) são solúveis apenas em meio alcalino, enquanto os ácidos fúlvicos (FA) são solúveis em meios alcalino e ácido. Ambos, HA e FA apresentam diferentes funções no controle da adsorção de metais pelas plantas (SILVEIRA, 2002). Geralmente, complexos FA-metal são solúveis, enquanto os HA-metal são insolúveis (McBRIDE, 1994). Dependendo da solubilidade, o complexo metal-matéria orgânica pode ser encontrado na fase líquida ou na fase sólida. Complexos solúveis, em geral, envolvem os FA, os quais ligam-se com os metais em uma larga faixa de pH (SILVEIRA, 2002). Na forma de complexos solúveis, quando ocorre à dissolução desta fração, há liberação dos íons metálicos e como consequência pode se ter um aumento da disponibilidade de determinado metal às plantas (SILVA & MENDONÇA, 2007). Os complexos organometálicos envolvendo ácidos fúlvicos geralmente são de maior solubilidade e mobilidade no solo que aqueles envolvendo ácidos húmicos (SILVA & MENDONÇA, 2007). Esses complexos orgânicos de Cu tem papel importante tanto na disponibilidade deste para as plantas como na mobilidade deste elemento no perfil do solo (SANTOS, 2005).

A aplicação de biossólido pode favorecer a percolação de Cu e matéria orgânica dissolvida (MOD) no solo, resultando em correlação positiva entre a concentração de Cu e MOD com a aplicação de biossólido (Al-WABEL et al., 2002). Por outro lado, esse trabalho mostrou que a mobilidade do Zn foi positivamente relacionada com a capacidade de troca de cátions do solo, sugerindo que tanto a troca de cátion quanto a formação de complexos inorgânicos teriam influência na mobilidade de Zn.

Nos dejetos os metais geralmente estão associados com compostos orgânicos como o relatado por HSU & LO, (2000), que trabalharam com a extração de substâncias húmicas de compostos de dejetos de suínos, encontrando como resultado, em média, uma retirada dos dejetos com a extração de substâncias húmicas de 86% (do total) de Cu, 65% do Mn e 14% do Zn. Estes autores ainda relatam que a alta retirada de cobre via substâncias húmicas pode ser acarretada pela alta concentração de matéria orgânica dissolvida nos dejetos, que podem complexar o Cu presente nos dejetos.

Após a adição, os diferentes compostos constituintes do material orgânico dos dejetos irão ter diferentes comportamentos quanto à estabilidade e movimentação no solo. Com base nesta afirmação alguns autores como IWEGBUE et al. (2007) relatam a possibilidade do uso da distribuição relativa dos metais em ácidos húmicos (HA) e ácidos flúvicos (FA), nos dejetos, ser usada como um índice para predição da estabilidade ou mobilidade de metais pesados no ambiente após aplicação de compostos de dejetos líquidos de suínos ao solo.

Ao compararem a habilidade de ligação com o Cu (capacidade máxima de complexação-CMC) da matéria orgânica dissolvida (MOD) do dejetos líquido de suínos com a de ácidos húmicos (HA) e fúlvicos (FA), extraídos de um solo argiloso, BUSINELLI et al. (1999) utilizaram a cromatografia de filtração de gel e observaram que a MOD do dejetos líquido de suínos era formada predominantemente por frações com peso molecular maior que 5000 Da e que o Cu presente naturalmente no dejetos líquido de suínos estava completamente complexado por esta fração. A capacidade máxima de complexação da matéria orgânica dissolvida do dejetos e o HA do solo que continham concentração semelhante de grupos carboxílicos foram semelhantes, enquanto a capacidade máxima de complexação do FA, que continha o dobro da concentração de grupos carboxílicos, foi maior.

A estabilidade de complexos orgânicos é fortemente influenciada pela variação de pH. Em geral, em baixos valores de pH, a maioria dos metais encontra-se na forma iônica, porém com o aumento no pH há a tendência de se formarem complexos com HA (SILVEIRA, 2002). Para os FA, a estabilidade dos complexos aumenta na faixa de pH 3,5-5,0 (STEVENSON, 1994). Porém, a estabilidade dos complexos FA-metal pode diminuir com o aumento na força iônica da solução (SILVEIRA, 2002).

A influência do pH nas substâncias húmicas ocorre porque a maioria dos grupos funcionais, tais como os grupos carboxílicos, fenólico e amino, é pH-dependente (SILVEIRA, 2002). Se o pH da solução muda, ocorre a protonação ou deprotonação da superfície de cargas. Para o grupo carboxílico, o pK é ao redor de 3-5, enquanto para o fenólico encontra-se entre 9-10 (FILEP, 1999). Assim, devido a esse comportamento diferenciado com relação ao pH a capacidade de ionização é maior para o grupo carboxílico, nos valores comumente encontrados nos solos.

4.2.5 Reações que controlam a disponibilidade do cobre e do zinco no solo

Metais pesados adicionados ao solo se redistribuem lentamente entre os diferentes componentes da fase sólida (HAN et al., 2001a). A redistribuição dos metais pesados no solo é caracterizada por uma rápida retenção e subseqüentes lentas reações, sendo esse comportamento é dependente da espécie do metal, das propriedades do solo, da quantidade e do tempo de adição do metal (HAN et al., 2001b). Como as reações químicas são temporais, algumas ocorrem em segundos outras em dias, enquanto outras reações muito mais lentas ocorrem em escala de tempo de meses e até anos (SPARKS, 1995).

A biodisponibilidade, toxicidade e mobilidade dos metais pesados no solo são grandemente determinadas pela sua cinética de distribuição entre a solução e fase sólida do solo, e pela variação na quantidade dos componentes da fase sólida (HAN et al., 2001b).

O acúmulo de elementos químicos na fase sólida do solo ocorre de diferentes maneiras e com diversos níveis energéticos, os quais estabelecem maior ou menor reversibilidade de suas reações. Essas reações determinam a concentração do

elemento que estará disponível na solução do solo aos sistemas biológicos e compreendem, basicamente, as reações de precipitação/dissolução, de adsorção/dessorção e de oxirredução (ALLEONI et al., 2005). As reações de oxirredução podem influenciar a disponibilidade de metais pesados nos solos. Contudo, tanto o Cu como o Zn não são afetados diretamente pelas condições de oxirredução ocorridas na maioria dos solos, embora o Cu^{2+} possa ser reduzido a Cu^+ . Em alguns casos, em situações de oxirredução, esses elementos são afetados indiretamente pelo aumento de pH do solo (ABREU et al., 2007).

A reação do íon com o solo é outro fator de acentuada importância, comandando seu movimento. Características do íon como tamanho do seu raio de hidratação, carga e eletronegatividade vão influenciar na adsorção a superfície sólida dos colóides do solo (CAMARGO et al., 2001). A precipitação de compostos insolúveis também altera a concentração dos íons no solo e, muitas vezes, mantém essa concentração a níveis mais baixos do que aqueles que poderiam ser preditos pela adsorção.

As reações de sorção-desorção e dissolução-precipitação provocam transferência de contaminantes da fase líquida para a fase sólida do solo. Os outros processos como óxido-redução, formação de complexos e reações biológicas, atuam afetando a disponibilidade dos contaminantes para o processo de transferência e/ou alterando a forma do contaminante, aumentando ou diminuindo seus efeitos tóxicos (HAN et al., 2003b). A dessorção é o mecanismo pelo qual o íon na superfície do solo passa para a solução, aumentando assim sua concentração nela. Assim, quando existe absorção pelas raízes das plantas ou a transferência do elemento para outros compartimentos do solo, diminuindo a concentração na solução do solo, este mecanismo age para, o mais rapidamente possível, reabastecer a solução (MATTIAS, 2006). Mecanismo semelhante acontece com a dissolução de compostos do íon, no solo (MESQUITA et al. 2006). Logo que a concentração do íon cai aquém do produto de solubilidade de um composto relativamente insolúvel do íon, mais dele virá para a solução.

Assume-se nos estudos de reversibilidade de troca, que a forma de troca catiônica é idêntica na adsorção e na dessorção de um íon. Sabe-se, entretanto, que o processo de dessorção pode ser afetado pela histerese (EVANGELOU, 1998). Trabalhos mostraram que os metais ligados à matéria orgânica são rapidamente adsorvidos, enquanto a dessorção ocorre de modo mais lento. Assim, a liberação

tende a ser lenta e/ou incompleta em razão da histerese, pois os complexos de esfera interna requerem energia de ativação relativamente grande para o processo de dessorção (McBRIDE, 1989). O efeito da histerese é afetado pela duração do período de equilíbrio (EVANGELOU, 1998). Assim, a dessorção tende a ser tanto menor (maior histerese) quanto maior for o tempo de contato com o elemento considerado (BARROW, 1985).

Devido à expressiva afinidade do Cu e do Zn por determinados grupos funcionais de superfície, há a formação de moléculas estáveis, ou seja, complexos de esfera interna, que correspondem à adsorção específica, com alta energia de ligação (HAN et al., 2003b). Esse tipo de complexação ocorre mais lentamente e os complexos são mais estáveis do que os de esfera externa (SPARKS, 1995). Com o tempo, metais inicialmente adsorvidos na superfície externa tendem a se difundir para sítios de adsorção no interior das partículas, dificultando uma posterior dessorção (BARROW, 1985). Desta maneira a dessorção de elementos como o Cu e o Zn adsorvido especificamente tende a ser lenta ou incompleta.

Nem todos os processos são igualmente importantes para todos os elementos, sendo que todos estes processos são afetados pelo pH do solo e por processos biológicos (ABREU et al., 2007). O aumento do pH pode diminuir a presença de Cu e Zn, na solução do solo e nos pontos de troca catiônica (ABREU et al., 2007). Exemplo disso é o trabalho de BORGES & COUTINHO (2004), os quais aplicaram biossólidos ao solo e verificaram que, com o aumento do pH do solo, ocorreu a redistribuição do Cu e do Zn da fração trocável para fração ligada à matéria orgânica do solo ou óxidos, menos disponíveis para as plantas.

A quantidade total de metais no solo é distribuída em frações, e eles podem estar presentes como íons livres, como complexos organo-minerais solúveis ou adsorvidos às partículas do solo. Uma das formas de quantificação e identificação das diferentes espécies, formas ou fases dos metais pesados presentes em solos ou sedimento, é através do uso de técnicas de extração seqüencial.

Na extração seqüencial, a amostra é tratada com uma sucessão de reagentes chamados extratores, com a intenção específica de dissolver as diferentes fases do solo ou outro tipo de material (TESSIER et al.; 1979; BORGES & COUTINHO, 2004). Um grande número de técnicas de fracionamento vem sendo utilizadas para realizar a extração seqüencial de metais pesados em amostras de solo e sedimentos (TESSIER et al.; 1979; SHUMAN, 1985). As técnicas variam no número de frações

extraídas, bem como na ordem e no tipo de extrator utilizado. Em geral, os esquemas de fracionamento começam com extratores mais fracos e no final são utilizados extratores mais fortes, agressivos, sendo separadas de cinco a sete frações de metais (KABALA & SINGH, 2001).

Os procedimentos utilizados têm certas semelhanças, embora apresentem características peculiares como reagentes, o tempo de extração e a relação entre solo e solução, utilizados na extração seqüencial, sendo isso tudo selecionado com o objetivo de solubilizar frações específicas da fase sólida, com o mínimo de interferência nas demais frações (NACHTIGALL et al., 2007). Alguns problemas com relação ao uso dos esquemas de extração são relatados por diversos autores (SHUMAN, 1985; AHNSTROM & PARKER, 1999), entre eles pode se citar: (a) limitada seletividade dos extratores, (b) redistribuição dos elementos entre as fases durante a extração, (c) uma diversidade muito grande de esquemas de extração e por conseqüência uma limitada possibilidade de comparação entre os resultados obtidos (KABALA & SINGH, 2001). Contudo, apesar de existirem críticas aos métodos de extração seqüencial de metais, esse método possibilita a comparação das quantidades dos metais ligados a frações similares sob o ponto de vista químico (CANDELARIA & CHANG, 1997).

Dentro das suas limitações, o uso de extrações seqüenciais (especiação) resulta em informações sobre forma química, forma de ocorrência, disponibilidade física, química e biológica, mobilização e transporte de metais em sedimento (LIMA et al. 2001).

4.2.7 Transferência de cobre e zinco por escoamento superficial

A taxa de infiltração de água no solo, juntamente com a intensidade e duração da chuva, rugosidade superficial e a topografia são os fatores que irão determinar a magnitude do escoamento superficial.

A erosão hídrica, por ser seletiva, preferencialmente transporta os sedimentos mais finos, de menor diâmetro e de baixa densidade, constituídos sobretudo de colóides minerais e orgânicos e normalmente enriquecidos de elementos minerais (BERTOL et al., 2005). Essas partículas menores são

desprendidas dos agregados de solo, principalmente pelo impacto das gotas da chuva, sendo as primeiras a serem transportadas, caracterizando dessa forma a seletividade do processo erosivo (BERTOL et al., 2007)

Os meios de transferência de metais pesados de um compartimento para outro no ambiente têm grande importância no entendimento da dinâmica desses elementos. Uma vez que os metais pesados, geralmente, não se degradam, volatilizam ou decaem por fotólise, seu destino em sistemas aquáticos é, principalmente, controlado por processos de transporte (GUILHERME et al., 2005).

A aplicação superficial de dejetos líquidos de suínos no solo pode causar um aumento na concentração de metais pesados e, com isso, aumentar o teor de metais solúveis em água e trocáveis na solução (HSU & LO, 2000).

O transporte de metais nos solos é governado por inúmeros fatores, tal como pH, CTC e propriedades físicas como textura (SPOSITO, 1989). Os metais pesados podem ser retidos no solo por reações de adsorção em superfícies orgânicas e minerais e ainda por reações de precipitações (McBRIDE, 1994). Além disso, processos microbiológicos podem influenciar o pH do solo, potencial redox e, concentração de CO₂ podendo imobilizar ou mobilizar os metais pesados no solo (MANSON et al., 1999). O transporte de metais pesados como o Cu e o Zn no solo pode ocorrer também, como resultado da complexação com ligantes orgânicos dissolvidos em solução, que podem ter origem do solo ou de compostos adicionados ao solo. Estes compostos orgânicos podem aumentar muito a transferência de metais pesados por escoamento superficial e percolação no solo.

Áreas que recebem repetidas aplicações de materiais orgânicos, fungicidas e pesticidas geralmente exibem altas concentrações de metais trocáveis (HAN et al., 2000). Aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos, assim como outros dejetos de origem animal tendem a elevar o teor de metais nas camadas superficiais, induzindo a transferência por escoamento superficial, causando a contaminação de sedimentos e águas superficiais (L'HERROUX, et al. 1997; GRÄBER, et al. 2005).

Dados de transferência de metais pesados, seja por escoamento superficial ou por percolação no solo, são escassos (MOOLENAAR & LEXMOND, 1998). Tal informação é essencial para o estabelecimento de algum tipo de balanço de massa de metais no solo, assim como na quantificação das entradas de metais em águas superficiais (BEGTSSON et al., 2006). Alguns estudos já demonstraram que a transferência de metais pesados é quantitativamente significativa em balanços, em

escala de campo, sendo um exemplo o trabalho realizado por BENGTSSON et al. (2003), em uma fazenda na região nordeste da Suécia.

A mobilidade de metais pesados depende não somente da concentração total no solo, mas também das propriedades do solo, propriedades do metal e fatores ambientais (HE et al., 2004). Os metais pesados estão presentes no solo em várias formas: solúvel em água, trocável, ligado a carbonatos, ligados a óxidos, ligados a compostos orgânicos e fração residual. O metal presente nestas categorias possui diferentes mobilidades (MOORE et al., 1998). Formas solúveis e trocáveis são consideradas relativamente móveis e disponíveis para as plantas (KABALA & SINGH, 2001).

Exemplo disso é trabalho realizado por HE et al. (2004) que encontrou uma correlação positiva entre as quantidades trocáveis do metal no solo e a concentração de metal solúvel no escoamento superficial de solos arenosos agricultáveis, em um monitoramento a campo para avaliação do transporte de metais pesados via escoamento superficial em cultivos de vegetais, onde se tinha aplicação de insumos contendo metais pesados.

Trabalhos realizados na Europa geralmente encontram pequenas transferências de metais pesados via escoamento superficial. Isso porque as condições, principalmente, de intensidade de precipitações não proporcionam transferências significativas de solução via escoamento superficial. Por outro lado nas condições de clima da região Sul do Brasil, com maiores volumes e intensidade de precipitações, a transferência de nutrientes via escoamento superficial é apontada por vários estudos como a principal forma de transferência de elementos do solo (BASSO, 2003; BASSO et al., 2005; CERETTA et al., 2005, BERWANGER et al., 2006).

4.2.8 Transferência de cobre e zinco por percolação

O tipo de solo é um importante fator que controla a movimentação vertical de metais pesados no perfil do solo, pois dependendo desse, se pode ter maior interação entre o solo e solução que percola no perfil, aumentando assim a possibilidade de adsorção dos elementos. A maior ou menor mobilidade dos metais

pesados será determinada pelos atributos do solo, como teores e tipos de argila, pH, capacidade de troca de cátions, teor de matéria orgânica entre outros, que influenciarão as reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução (OLIVEIRA & MATTIAZZO, 2001).

Trabalhando com águas residuárias provenientes do tratamento integrado de dejetos líquido, em colunas de lixiviação, BARROS et al., (2003) verificaram que percolados dos solos de texturas médias, por apresentarem maiores concentrações de cobre e zinco, apresentando maior potencialidade de poluição do lençol freático, enquanto que o inverso foi observado para os percolados dos solos argilosos.

Ao estudarem formas e mobilidade em solos de diferentes texturas e níveis de contaminação por metais pesados, KABALA & SINGH (2001) chegaram a conclusão de que a mobilidade relativa dos metais pesados aumenta em perfis de solos contaminados e diminui com o incremento no conteúdo de argila dos solos.

Apesar dos metais pesados serem considerados pouco móveis no solo, várias pesquisas têm relatado a associação de metais com componentes da fase sólida que teriam mobilidade no solo. LIANG & McCARTHY (1994) citam duas linhas de pesquisas que demonstram que os colóides podem influenciar o transporte de contaminantes em subsuperfícies: (1) estudos de colunas de solo, em laboratório, demonstrando o co-transporte de contaminantes adsorvidos a colóides móveis, (2) estudos de campo demonstrando a associação de contaminantes com colóides naturais em águas subsuperficiais.

A aplicação sucessiva de dejetos líquido de suínos no sistema de plantio direto pode levar ao acúmulo de metais pesados ligados a compostos orgânicos nas camadas superficiais do solo. A associação de metais a compostos orgânicos aumenta a mobilidade dos mesmos no perfil do solo, com isso elementos que são considerados pouco móveis na forma livre no solo, como Cu^{+2} passam a ser móveis, quando complexados a compostos orgânicos (ZHOU & WONG, 2001; HAN & THOMPSON, 2003a; PLAZA et al., 2005; ASHWORTH & ALLOWAY, 2007).

É sabido que elementos como o Cu possuem alta capacidade de formar complexos com a matéria orgânica dissolvida (MOD) (geralmente mensurada na forma de carbono orgânico dissolvido, COD) (BENGTSSON, et al., 2006). O movimento de Cu^{2+} e de Zn^{2+} , através do solo, complexado por compostos orgânicos pode ser significativo em solos com altos teores de COD (ZHANG et al., 2003; McLAREN, et al., 2004). Íons Cu^{2+} , geralmente, formam complexos do tipo esfera

interna com compostos orgânicos em valores de pH até menores que 4, de acordo com KANG et al., (1997). Dessa forma, o transporte de Cu^{2+} , organicamente complexado, seria importante em uma ampla faixa de valores de pH.

Uma série de trabalhos foram realizados com o intuito de testar a hipótese de que matéria orgânica dissolvida derivada de resíduos orgânicos como lodo de esgoto aumentariam a mobilidade de elementos como o Cu no solo (KARLSSON et al., 2006). Um exemplo disso é o trabalho de ASHWORTH & ALLOWAY (2004), mostrando que a mobilidade do Cu através do solo foi aumentada na presença de matéria orgânica dissolvida derivada de lodo de esgoto, e que este processo aumentou o potencial de contaminação de águas superficiais e subsuperficiais. Embora, o risco de intoxicação por cobre para saúde dos homens ser baixo, a World Health Organization sugere valores padrões (máximos) de 2 mg L^{-1} , para água potável (ASHWORTH & ALLOWAY, 2007). Contudo, vários trabalhos tem encontrado efeito de toxidez nas plantas cultivadas em solos com altas concentrações de Cu e Zn na solução do solo, quando estes se encontram em formas livres (ROONEY et al., 2006).

O zinco é considerado um elemento com relativa mobilidade por autores que estudaram seu comportamento em solos com aplicação de lodo de esgoto (RICHARDS et al., 2000). Entretanto, GIUSQUIANI et al. (1998) estudando a capacidade de adsorção Cu e do Zn na MOD proveniente da fase líquida ($<0,45 \mu\text{m}$) de dejetos líquidos de suínos, encontrou que o Zn adicionado através dos dejetos estava adsorvido aos grupos funcionais do solo, apesar da presença da matéria orgânica dissolvida, proveniente do dejetos. Estes autores justificaram este comportamento a relativa pequena estabilidade da constante da ligação formada no complexo organometal (Zn-MOD). Desta forma a matéria orgânica dissolvida teria uma menor influência na mobilidade do Zn se comparado, com sua influência na mobilidade do Cu. Nessa mesma linha de raciocínio, ASHWORTH & ALLOWAY et al., (2004) encontraram, através da predição do programa MINTEQA2, que em torno de 50 % do Zn presente na fase líquida, proveniente de lodo esgoto, estava fazendo parte ou ligado a compostos orgânicos. Contudo neste trabalho os autores justificaram a pequena influencia da matéria orgânica dissolvida na mobilidade do Zn, devido a baixa constante de estabilidade no complexo formado metal-MOD (3,561 para o Zn e 4,961 para Cu, essas constantes estimadas pelo programa

MINTEQA2), desta forma os grupos funcionais da fase sólida do solo adsorveriam o Zn, retirando-o dos compostos orgânicos, diminuindo assim a sua mobilidade. Por outro lado o Cu permaneceria adsorvido à matéria orgânica dissolvida proveniente de resíduos orgânicos e isso aumentaria a sua mobilidade no solo.

5.0 ESTUDO 1 - ACÚMULO E FORMAS DE COBRE E ZINCO NO SOLO APÓS APLICAÇÕES SUCESSIVAS DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS

5.1 Introdução

A criação de suínos tem relevância econômica e social no complexo agropecuário brasileiro, porque possibilita produzir alimento, empregar mão-de-obra familiar, gerar emprego e renda, além de auxiliar na permanência do homem no campo, contribuindo assim para reduzir o êxodo rural. O rebanho suíno brasileiro tem a sua maior representação numérica, econômica e tecnológica na região Sul, com 44% do rebanho brasileiro, com destaque para os estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul (ABIPESC, 2007).

Os avanços tecnológicos e a grande especialização do setor suinícola, com a integração vertical de um enorme número de suinocultores ligados a um reduzido número de empresas abatedoras e processadoras, determinaram uma redução no número de criadores e um aumento do número de suínos por unidade produtora (SEGANFREDO & GIROTTO, 2004). Além disso, as criações foram localizadas e se desenvolveram em regiões de cabeceiras de rios e zonas com solos declivosos ou rasos, principalmente no Sul do Brasil.

O predomínio da atividade suinícola, na região Sul do Brasil, em pequenas propriedades rurais, traz como consequência limitação de área para aplicação de dejetos de suínos. Como consequência, é usual a prática de aplicações sucessivas de dejetos numa mesma área, normalmente próxima à unidade de produção, devido à dificuldade e custo do transporte para locais mais distantes. A disposição de dejetos líquidos de suínos sucessivamente ao longo dos anos nas mesmas áreas, pode causar problemas com contaminação de águas superficiais e subsuperficiais com nitrato e fósforo (BASSO, 2003). Outro problema devido às aplicações sucessivas de dejetos é a constatação do acúmulo de Cu e Zn no solo, que vem causando preocupação com relação à segurança ambiental necessária para a viabilização desta prática em regiões produtoras de suínos (L'HERROUX et al., 1997, HSU & LO, 2000, GRÄBER et al., 2005). Estes metais pesados são provindos especialmente de suplementos minerais adicionados à ração como fontes de Cu e Zn, em certo grau

que às vezes excede grandemente o requerimento fisiológico dos suínos (JONDREVILLE et al., 2003), resultando na produção de dejetos com altos teores destes metais.

No solo os metais pesados podem acumular em diferentes formas como solúvel em água, trocável, ligado a óxidos, ligado a carbonatos, ligado à matéria orgânica e residual na estrutura dos minerais (SODRÉ et al., 2001). As frações solúveis em água e trocáveis são consideradas biodisponíveis, as frações ligadas a óxidos, carbonatos e matéria orgânica podem ser potencialmente biodisponíveis, enquanto que a fração residual não é disponível para as plantas e microrganismos (SODRÉ et al., 2001; KABALA & SINGH, 2001). Desta forma a concentração total de metais pesados no solo geralmente é um indicador limitado em termos de disponibilidade destes elementos, pois dependendo da forma como estes se encontram no solo pode se ter grande variação em sua biodisponibilidade (KABALA & SINGH, 2001).

Uma das formas de quantificação e identificação das diferentes espécies, formas ou fases dos metais pesados presentes em solos ou sedimento, é através do uso de técnicas de extração seqüencial. Na extração seqüencial, a amostra é tratada com uma sucessão de reagentes chamados extratores, com a intenção específica de dissolver as diferentes fases dos solos. Cada extrator seqüencialmente adicionado tem uma ação química mais drástica e de diferente natureza que a anterior (TESSIER et al.; 1979; LIMA et al., 2001). As técnicas variam no número de frações extraídas, bem como na ordem e no tipo de extrator utilizado. Em geral, os esquemas de fracionamento começam com extratores mais fracos e o final são utilizados extratores mais fortes, agressivos, sendo separados cinco a sete frações de metais (KABALA & SINGH, 2001).

Objetivo específico

Avaliar o potencial contaminante do cobre e zinco no solo com o uso continuado de dejetos líquidos de suínos em sistema de plantio direto.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1 Caracterização da área experimental, tratamentos e rotação de culturas

O trabalho foi desenvolvido na área experimental do Departamento de Engenharia Agrícola na Universidade Federal de Santa Maria, RS, na região fisiográfica da Depressão Central do Estado, em um solo classificado como Argissolo Vermelho distrófico arênico (EMBRAPA, 1999), (Hapludalf). O clima da região é subtropical úmido, tipo Cfa 2, conforme classificação de Köppen. As médias anuais de temperatura, precipitação e umidade relativa do ar são correspondentes a 19,3 °C, 1561 mm e 82 %, respectivamente. Maio, junho e outubro são considerados os meses mais chuvosos, enquanto novembro, dezembro e março, os menos chuvosos. Julho é considerado o mês mais frio, com valor médio das temperaturas mínimas de 9,3 °C, e janeiro, o mês mais quente, com média das temperaturas máximas de 31,8 °C.

O experimento que foi utilizado para a realização deste trabalho vem sendo conduzido desde o ano de 2000, com blocos ao acaso com três repetições e as parcelas com 4,0 x 3,5 m, totalizando uma área útil de 14 m². As doses de dejetos líquidos de suínos aplicadas no experimento são 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹. No momento da instalação do experimento (ano 2000) o solo apresentava as características químicas apresentadas na tabela 2 e a composição granulométrica apresentadas na tabela 3.

Tabela 2 - Características químicas do solo na profundidade de 0 - 10 cm antes da instalação do experimento.

Textura	Argila g kg ⁻¹	pH- H ₂ O 1:1	Índice SMP	P, mg L ⁻¹	K, mg dm ³	MO, g kg ⁻¹	Al, dcm ³	Ca, cmol _c L ⁻¹	Mg, cmol _c L ⁻¹
4	240	4,7	5,5	15,0	96,0	16	0,8	2,7	1,1
H+Al, cmol _c L ⁻¹	CTC, cmol _c L ⁻¹ Efetiva	pH 7	Saturação, % Al	Bases	Cu ¹ , mg kg ⁻¹	Zn ¹ , mg kg ⁻¹	Fe, mg kg ⁻¹		
5,6	4,8	9,6	17	42	1,2	1,6	72,2		

Adaptado: BASSO (2003). 1 – Extraídos com HCl 0,1 mol L⁻¹, segundo TEDESCO et al. (1995).

Tabela 3 - Análise textural nos horizontes do solo na área experimental.

Horizontes do solo	Argila	Silte	Areia total	Areia Fina	Areia grossa
	----- g kg ⁻¹ -----				
Ap	170	300	530	266	196
A	170	340	490	276	184
AB	210	340	450	274	193
Bt	290	370	340	252	125

Adaptado: BERWANGER (2006).

Durante o período entre maio de 2000 e maio de 2007 foram realizados na área experimental os seguintes cultivos: aveia preta (*Avena strigosa* S.)/milho (*Zea mays* L.)/nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) no ano agrícola de 00/01 e 01/02, aveia preta/milheto (*Pennisetum americanum* L.)/feijão preto (*Phaseolus vulgaris* L.) em 02/03, aveia preta+ervilhaca (*Vicia sativa* L.)/milho em 03/04 e 04/05, aveia preta/feijão preto/crotalária (*Crotalaria juncea* L.) em 05/06 e aveia preta/milho em 06/07.

5.2.2 Coleta e preparo das amostras de solo

A coleta do solo para avaliação do acúmulo e das formas de cobre e zinco no solo foi realizada em outubro de 2006, antes da implantação da cultura do milho. O solo foi coletado nas camadas de: 0 - 2; 2 - 4; 4 - 6; 6 - 8; 8 - 10; 10 - 12; 12 - 14; 14 - 16; 16 - 18; 18 - 20; 20 - 25; 25 - 30; 30 - 35-; 35 - 40; 40 - 50 e 50 - 60 cm de profundidade de profundidade. No momento da coleta o solo possuía um histórico de 17 aplicações de dejetos.

As coletas foram realizadas com auxílio de uma pá-de-corte até 40 cm de profundidade e a partir deste ponto realizaram-se as coletas com o auxílio de um

trado holandês, até a profundidade de 60 cm. As amostras de solo foram secas ao ar, até massa constante, com revolvimento periódico para acelerar a secagem. Ao final da secagem, as amostras foram destorroadas manualmente com rolo protegido com plástico, e peneiradas em peneiras plásticas com abertura de 2,0 mm e armazenadas em potes plásticos com tampas. Para realização do processo de extração seqüencial e extração dos teores totais de Cu e Zn as amostras foram pulverizadas manualmente em almofariz de ágata.

5.2.3 Caracterização do solo

As determinações de pH em água das amostras de solo foram realizadas de acordo com metodologia proposta por TEDESCO et al. (1995).

Para determinação do teor de carbono (C) das amostras de solo utilizou-se metodologia proposta por EMBRAPA (1997), com adaptações para realização da técnica em bloco digestor, que são descritas a seguir:

- 1) Pesar 0,5 g de solo e colocar em tubo de digestão;
- 2) Adicionar 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ 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 80 mL de água em erlenmeyer de 200 mL.
- 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.

5.2.4 Análise do dejetto líquido de suínos

Amostras de dejetos provenientes de 14 aplicações, do total de 17 realizadas no período entre maio de 2000 e outubro de 2006, foram secas em estufa com circulação de ar forçada com temperatura de 50 ± 5 °C, até atingir massa constante. Para os três dejetos, que não se tinham amostras, foi atribuído aos mesmos à concentração média obtida nas outras 14 amostras de dejetos analisados. Após a secagem as amostras de dejetos foram pulverizadas em almofariz de ágata, de forma manual. Posteriormente, foram realizadas as análises de Cu e Zn em base seca e os teores obtidos convertidos para concentração em base úmida, em função do teor de matéria seca de cada dejetos analisado. Para determinação dos teores totais de Cu e Zn nos dejetos foi utilizado o método nº 3050B (EPA, 1996), metodologia proposta pela Environmental Protection Agency (EPA). Essa metodologia é descrita a seguir conforme tradução feita por MATTIAS (2006):

- 1) Pesar 0,5 g de dejetos secos e transferir para becker de 250 mL;
- 2) Adicionar 10 mL de uma solução 1:1 $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 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 H_2O_2 até que a efervescência seja mínima ou que a aparência da amostra não seja alterada; não adicionar mais que 10 mL de H_2O_2 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 e Zn, nos extratos provenientes da digestão, foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica marca GBC, mod 932 AA.

5.2.5 Teores de metais pesados nos grãos de milho

Os teores de cobre e zinco nos grãos de milho, provenientes do cultivo realizado no ano agrícola 2006/07, foram determinados através da digestão úmida em solução nitroperclórica, conforme a metodologia descrita por TEDESCO et al. (1995).

5.2.6 Análise de cobre e zinco totais e disponíveis no solo

A determinação dos teores totais e disponíveis de Cu e Zn no solo foram realizadas nos tratamentos com aplicação de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos líquidos de suínos. Para determinação dos teores totais foi utilizado o método nº 3050B (EPA, 1996), metodologia proposta pela Environmental Protection Agency (EPA), mesma metodologia utilizada na digestão das amostras de dejetos, porém com a utilização de 1,0 g de amostra de solo. Esta metodologia é caracterizada por uma extração ácida, que permite a detecção de Cu e Zn considerados ambientalmente disponíveis, sem que ocorra, entretanto, a digestão completa da amostra. Elementos ligados à estrutura de argilominerais não são dissolvidos (MATTIAS, 2006).

Para determinar a fração considerada disponível de cobre e zinco foi utilizada a extração com HCl 0,1 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. A metodologia em

questão é utilizada pelos laboratórios que fazem parte da Rede Oficial de laboratórios de Análises de Solos do RS e SC (CQFS - RS/SC, 2004) e descrita por TEDESCO et al (1995).

5.2.7 Extração seqüencial de cobre e zinco do solo

Para realização do procedimento de extração seqüencial foram utilizadas somente amostras de solo onde foi feita aplicação de 0 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos, coletando-se nas camadas de 0 - 2, 2 - 4, 4 - 6, 6 - 8, 10 - 12, 14 - 16, 18 - 20, 30 - 35, 50 - 60 cm de profundidade. A escolha destes dois tratamentos foi motivada em função destes serem os extremos em termos de alterações, que podem causar diferença no acúmulo e nas formas dos metais e MO no solo. O esquema de extração seqüencial foi baseado no desenvolvido por TESSIER (1979), adicionando-se a fase solúvel e excluindo-se a fase carbonato (Tabela 4), em vista do caráter ácido das amostras de solo trabalhadas (Anexo C).

Tabela 4 - Esquema de extração seqüencial baseado em TESSIER (1979).

Fração	Fase	Reagentes	Temperatura, °C	Tempo	OBS
1	Solúvel	8 mL de água deionizada	25	1 hora	
2	Trocável	8 mL de MgCl ₂ , 1,0 mol L ⁻¹ a pH 7,0	25	1 hora	
3	Mineral	20 mL de NH ₂ OH.HCl, 0,04 mol l ⁻¹ em ácido acético 25% (v/v) a pH 2,0	96±2	6 horas	Banho maria
4	Orgânica	3 mL HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ + 5 mL DE H ₂ O ₂ a 30%, a pH 2,0	85±2	5 horas	Banho maria
5	Residual	10 mL de HF + 2 mL de HClO ₄	110±5		Chapa quente

A seqüência de extrações foi realizada na mesma amostra, em tubos de polipropileno com capacidade de 50 mL. Entre cada extração as amostras foram

centrifugadas a 1500 g durante uma hora, posteriormente uma alíquota foi reservada para determinação de cobre e zinco, e o restante do sobrenadante foi descartado. Após cada extração, as amostras foram agitadas com água deionizada, centrifugadas e o sobrenadante descartado. Os extratos obtidos das frações 1 e 2 (Tabela 4), foram acidificados a concentração ácida de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. O resíduo remanescente da extração seqüencial foi seco em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas e, em seguida, 0,5 g de resíduo seco foi submetido à digestão com ácido fluorídrico (HF) concentrado + ácido perclórico (HClO_4), em recipientes de teflon. Em uma amostra de 0,5 g de solo seco, não submetido ao processo de extração seqüencial, foi realizada a digestão total da amostra segundo TESSIER (1979), com a adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30%, HF concentrado + HClO_4 concentrado, após a digestão as amostras foram passadas por papel filtro Whatman nº 42, e completado o volume para 50 mL.

Duas provas em branco foram realizadas para cada extrator para eventuais correções de contaminações.

As concentrações de Cu e Zn no extrato proveniente do extrator 1 (água deionizada) foram determinadas em ICP Perkin-Elmer. Já as concentrações obtidas dos demais extratores (Extratos 2, 3, 4 e 5) foram determinadas com o auxílio do espectrofotômetro de absorção atômica (chama de ar-acetileno).

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 foi realizada uma lavagem tripla com água deionizada.

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

5.2.8 Análise estatística

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância e, quando os efeitos foram significativos, foram submetidos ao teste de comparação de médias DMS (diferença mínima significativa) e foram ajustadas equações de regressão,

testando-se os modelos linear, quadrático pelo teste F, escolhendo-se aquele com significância maior que 95%.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Cobre e zinco nos dejetos

As quantidades totais aplicadas de Cu e Zn via dejetos líquidos de suínos, nas 17 aplicações de dejetos, são apresentadas na tabela 5 e totalizaram a aplicação de 16,0, 32,0 e 64,0 kg ha⁻¹ de Cu e 19,9, 39,8 e 79,6 kg ha⁻¹ de Zn, respectivamente para doses de 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos. A taxa de aplicação anual para o Cu foi de 2,3, 4,6 e 9,1 kg ha⁻¹ ano⁻¹ e para o Zn de 2,8, 5,7 e 11,4 kg ha⁻¹ ano⁻¹, respectivamente para as doses de 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos. Estas quantidades, tanto para Cu como para Zn, estariam abaixo dos limites preconizados pela União Europeia (CEC, 1986) para aplicações anuais destes metais, que são de 12,0 e 30,0 kg ha⁻¹ ano⁻¹, respectivamente para Cu e Zn e pela USEPA (1993), que são de 75 e 140 kg ha⁻¹ ano⁻¹, respectivamente para Cu e Zn.

A carga máxima a ser aplicada, ao longo dos anos em uma área, preconizada pela União Europeia (CEC, 1986), é de 120 e 300 kg ha⁻¹, respectivamente para o Cu e o Zn. Com base nestas quantidades pode-se estimar em 52, 26 e 13 anos, o tempo de aplicação de dejetos líquidos de suínos sem que se atinja o limite preconizado para aplicação total de Cu, respectivamente para as doses de 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹. O Cu seria o primeiro elemento a atingir o limite máximo de aplicação preconizado. Entretanto, se fossem considerados os limites estabelecidos pela USEPA (1993) e pela CETESB (2001), que são de 1500 e 2800 kg ha⁻¹, respectivamente para Cu e Zn, o tempo de aplicação seria de 552, 326 e 163 anos, respectivamente para as doses de 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹. Cabe salientar que estes limites tomados como referências, foram desenvolvidos para aplicação de metais pesados via lodo de esgoto. Contudo, em virtude de se tratar de dois resíduos orgânicos que passam por processos semelhantes de fermentação e depósito, podem ser utilizados na comparação.

Tabela 5 - Características do dejetto líquido de suínos aplicado nas 17 aplicações, em rotações de culturas no período entre maio de 2000 e outubro de 2006.

Característica do dejetto	Quantidade de nutriente aplicada antes de cada cultura											
	----- Primeiro ano agrícola (2000/2001) -----											
Culturas MS, %	Aveia preta				Milho				Nabo forrageiro			
	1,9				9,9				0,8			
	Aplicação, kg ha ⁻¹											
	% ⁽²⁾	20	40	80	%	20	40	80	%	20	40	80
Cobre ⁽¹⁾	0,112	0,43	0,86	1,72	0,112	2,22	4,44	8,88	0,112	0,18	0,36	0,72
Zinco ⁽¹⁾	0,147	0,56	1,12	2,24	0,147	2,91	5,82	11,64	0,147	0,23	0,46	0,92
----- Segundo ano agrícola (2001/2002) -----												
Culturas MS, %	Aveia preta				Milho				Nabo forrageiro			
	1,1				3,7				1,2			
	Aplicação, kg ha ⁻¹											
	%	20	40	80	%	20	40	80	%	20	40	80
Cobre ⁽¹⁾	0,249	0,55	1,09	2,19	0,027	0,20	0,40	0,80	0,050	0,12	0,24	0,48
Zinco ⁽¹⁾	0,272	0,60	1,20	2,40	0,078	0,58	1,16	2,32	0,376	0,90	1,80	3,60
----- Terceiro ano agrícola (2002/2003) -----												
Culturas MS, %	Aveia preta				Milheto				Feijão Preto			
	0,47				6,68				4,82			
	Aplicação, kg ha ⁻¹											
	%	20	40	80	%	20	40	80	%	20	40	80
Cobre ⁽¹⁾	0,108	0,10	0,20	0,40	0,060	0,80	1,60	3,21	0,110	1,06	2,12	4,24
Zinco ⁽¹⁾	0,139	0,13	0,26	0,52	0,090	1,20	2,40	4,81	0,096	0,92	1,85	3,70
----- Quarto ano agrícola (2003/2004) -----												
Culturas MS, %	Aveia preta + Ervilhaca						Milho					
	2,37						2,07					
	Aplicação, kg ha ⁻¹											
	%	20	40	80	%	20	40	80	%	20	40	80
Cobre ⁽¹⁾	0,194	0,92	1,84	3,68	0,158	0,65	1,31	2,62				
Zinco ⁽¹⁾	0,206	0,98	1,95	3,90	0,128	0,53	1,06	2,12				
----- Quinto ano agrícola (2004/2005) -----												
Culturas MS, %	Aveia preta + Ervilhaca						Milho					
	1,0						7,2					
	Aplicação, kg ha ⁻¹											
	%	20	40	80	%	20	40	80	%	20	40	80
Cobre ⁽¹⁾	0,090	0,18	0,36	0,72	0,029	0,42	0,83	1,67				
Zinco ⁽¹⁾	0,039	0,08	0,16	0,32	0,077	1,11	2,22	4,43				
----- Sexto ano agrícola (2005/2006) -----												
Culturas MS, %	Aveia preta				Feijão preto				Crotalaria			
	6,8				8,9				12,14			
	Aplicação, kg ha ⁻¹											
	%	20	40	80	%	20	40	80	%	20	40	80
Cobre ⁽¹⁾	0,016	0,22	0,43	0,87	0,020	0,36	0,72	1,44	0,126	3,06	6,12	12,24
Zinco ⁽¹⁾	0,052	0,71	1,42	2,84	0,051	0,91	1,82	3,64	0,124	3,01	6,02	12,04
----- Sétimo ano agrícola (2006/2007) -----												
Culturas MS, %	Aveia preta				Milho							
	9,94				1,91							
	Aplicação, kg ha ⁻¹											
	%	20	40	80	%	20	40	80	%	20	40	80
Cobre ⁽¹⁾	0,205	4,07	8,14	16,28	0,132	0,50	1,00	2,00				
Zinco ⁽¹⁾	0,201	3,99	7,98	15,96	0,135	0,52	1,04	2,08				

⁽¹⁾Análise e cálculos em base úmida. ⁽²⁾ Porcentagem do metal em base seca nos dos dejetos.

Ainda com relação aos limites preconizados para aplicação de metais via resíduos orgânicos, se for considerada a resolução criada pelo CONAMA nº 375 (CONAMA, 2006) se teria um tempo de aplicação um pouco maior, comparado aos limites preconizados pela União Européia, quando considerada a carga máxima para aplicação de Cu e Zn, via resíduo orgânico em uma mesma área. O tempo de aplicação, considerando os limites de 137 kg ha^{-1} para o Cu e de 445 kg ha^{-1} para o Zn, seria de 60, 30 e 15 anos, respectivamente para as doses 20 , 40 e $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos. Assim fica claro, que a resolução nº 375 estabelecida pelo CONAMA em 2006 é muito semelhante aos limites preconizados pela União Européia, estando assim entre as mais rigorosas do mundo.

A adoção dos limites máximos a ser aplicado seria o primeiro passo, mas somente isso não assegura a utilização intermitente de resíduos orgânicos na agricultura a longo prazo. Um segundo passo seria o monitoramento periódico de todos os componentes do ambiente agrícola, como solo, água e plantas (CONAMA, 2006). Contudo, para se realizar o monitoramento de forma adequada, principalmente do solo, seria necessário estabelecimento de teores críticos nos diferentes solos onde são aplicados os resíduos orgânicos e não a simples adoção de normas internacionais (ABREU JUNIOR, et al., 2005).

Transformando os teores de Cu e Zn encontrados nos dejetos para base úmida obtém-se a variação nos teores, no dejetos na forma "inatura". Os teores médios de Cu foram de 106 mg L^{-1} e os de Zn de 101 mg L^{-1} . Essas concentrações de cobre e zinco, são bem maiores quando comparados com teores médios encontrados em outros trabalhos, como os de L'HERROUX et al. (1997), que encontrou valores médios de Cu e Zn no dejetos líquido de suínos de 40 e 58 mg L^{-1} , respectivamente para Cu e Zn.

Entretanto, como se observa na tabela 5 os dejetos apresentaram grande variação na concentração de Cu e Zn. Esta variação pode ser explicada, em parte, pelos diferentes teores de matéria seca dos dejetos aplicados. Contudo, o fator que mais influenciou a variação da concentração de Cu e Zn nos dejetos foi a aplicação de dejetos de diferentes sistemas de criação de suínos, como observado MATTIAS (2006). Esse autor encontrou diferença significativa nos teores de Cu e Zn em dejetos provenientes de unidades com criação de leitões, unidades de terminação e

unidades de ciclo completo, em duas regiões de Santa Catarina, sendo os dejetos provindos das unidades de criação de leitões os que apresentaram os maiores teores de Cu e Zn.

5.3.2 Acúmulo de cobre e zinco no solo

Teor total de cobre e zinco no solo

A aplicação de dejetos líquidos de suínos resultou em acúmulo com diferença significativa para o Cu, na forma total, nas camadas 0 - 2, 2 - 4, 4 - 6, 6 - 8, 8 - 10, e 10 - 12 cm de profundidade, com aplicação de 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos (Tabela 6). Além disso, pode-se observar uma tendência de migração do Cu para as camadas mais profundas do solo, reforçando a idéia de transporte vertical devido ao acúmulo nas camadas superficiais do solo.

Também ocorreu acúmulo com diferença significativa para o Zn, na forma total, nas camadas superficiais do solo de 0 - 2, 2 - 4, 4 - 6, 6 - 8, 8 - 10 cm de profundidade (Tabela 7). O acréscimo nos teores de Cu e Zn pode ser explicado pelas altas concentrações desses metais presentes nos dejetos (Tabela 5), que resultaram, após sete anos de condução do experimento na aplicação de 16,0, 32,0 e 64,0 kg ha⁻¹ de Cu e 19,9, 39,8 e 79,6 kg ha⁻¹ de Zn, respectivamente para as doses de 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos. Resultados semelhantes foram observados por L'HERROUX et al. (1997), que após cinco anos com aplicação de dejetos de suínos, encontraram aumentos nos teores de Cu e Zn no solo e movimentação destes no perfil do solo.

Contudo, o acúmulo em áreas agrícolas onde se faz o uso de dejetos de suínos como fonte de nutrientes, nem sempre é detectado, como o observado por MATTIAS (2006). Neste trabalho o autor obteve baixa relação entre o tempo de aplicação de dejetos de suínos e o aumento nos teores de metais pesados nos solos. Porém, o autor ressalta que a metodologia utilizada, com base nas informações prestadas pelos produtores rurais, para se estimar o tempo de aplicação e quantidades aplicadas de dejetos poderia não estar representando a realidade,

superestimando as quantidades e tempo de aplicação dos dejetos e por conseqüência as quantidades aplicadas de metais pesados.

Tabela 6 - Teores totais de cobre em profundidades de um solo após 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos durante sete anos.

Camadas	Doses de dejetos de suínos, m ³ ha ⁻¹				Regressão	R ²
	0	20	40	80		
--cm--	-----mg kg ⁻¹ -----					
0 – 2	27,1	66,0	72,7	85,7	y = 17,291 + 18,238x	0,85*
2 – 4	25,6	47,5	50,9	59,9	y = 19,433 + 10,623x	0,88
4 – 6	23,2	35,9	44,7	49,8	y = 16,267 + 8,858x	0,95
6 – 8	24,6	31,7	38,1	41,4	y = 19,758 + 5,687x	0,94
8 – 10	25,5	31,0	36,6	36,9	y = 22,533 + 3,982x	0,86
10 – 12	24,8	28,5	35,7	35,3	y = 21,383 + 3,883x	0,83
12 – 14	27,5	28,2	34,8	32,6	ns	
14 – 16	28,2	29,3	33,1	31,2	ns	
16 – 18	28,0	27,5	30,4	28,3	ns	
18 – 20	28,1	27,9	31,2	30,1	ns	
20 – 25	27,1	26,1	27,7	27,6	ns	
25 – 30	26,5	26,2	24,2	28,7	ns	
30 – 35	26,3	27,7	26,6	28,7	ns	
35 – 40	28,5	28,1	27,5	25,3	ns	
40 – 50	29,0	27,7	27,7	26,7	ns	
50 – 60	29,6	28,78	28,3	27,1	ns	
DMS ¹	2,5	2,3	3,4	3,3		
CV, %	5,7	6,3	5,8	7,3		

¹ Diferença mínima significativa na coluna, entre as médias, pelo teste de DMS ($\alpha = 0,05$); ns = não significativo a 5% de probabilidade de erro; * = significativo a 5% de probabilidade de erro.

Ainda com relação ao acúmulo de Zn é interessante observar o alto teor de Zn total na camada superficial do solo, onde não foi aplicado dejetos ao longo dos anos. Uma justificativa para este comportamento seria um maior acúmulo de Zn, em relação ao Cu, nos 17 cultivos realizados durante os sete anos, especialmente os quatro cultivos de milho, por ser uma cultura que acumula maiores quantidades de

zinco, em relação ao cobre (SEGANFREDO, 2000). Dessa forma, com o uso do sistema plantio direto promove-se à ciclagem de nutrientes de camadas mais profundas, ocasionando o acúmulo nas camadas superficiais do solo. Por outro lado, os teores de Cu total foram semelhantes em praticamente todas as camadas de solo avaliadas onde não foi aplicado dejetos.

Outro aspecto relevante a ser mencionado foi o menor acúmulo Zn no solo, em relação ao de Cu (Tabelas 6 e 7), nos tratamentos com aplicação de dejetos, apesar das quantidades aplicadas de Zn terem sido maiores (Tabela 5). Isso indica que parte do Zn adicionado ao solo não permaneceu adsorvida à fase sólida. Duas explicações para ocorrência deste fenômeno podem ser levantadas. Primeiramente, uma maior exportação de Zn via grãos de milho, como se observa no Anexo A, visto que as concentrações de Zn nos grãos foram em média 20 vezes maior que a concentração de Cu, sendo comportamento semelhante relatado por SEGANFREDO et al. (2000), que encontrou uma concentração de Zn em média 10 vezes maior que a concentração de Cu em grãos de milho. Isso pode ser mais relevante ainda se considerar que foram feitos quatro cultivos de milho durante o período de condução do experimento, desta forma a transferência de Zn via grãos de milho deve ter sido significativa.

Outra possibilidade que deve ser considerada é uma maior transferência de Zn, via escoamento superficial, devido à adsorção do Zn a partículas orgânicas e minerais móveis no solo, pois a concentração de Zn total na solução foi superior a de Cu durante todo o ciclo da cultura do milho (Estudo 2). A possibilidade de complexação de Cu e Zn com moléculas orgânicas foi utilizada por SCHERER & NESI (2004), para justificar seu acúmulo a 50 cm de profundidade em áreas sob aplicação de dejetos de suínos. Por outro lado, L'HERROUX et al. (1997) ao observarem movimentação de metais pesados no perfil do solo, atribuíram tal fenômeno ao preenchimento dos sítios de adsorção das camadas superficiais, que permitia aos elementos se movimentarem em profundidade no solo.

Tabela 7 - Teores totais de zinco em profundidades de um solo após 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos durante sete anos.

Camadas	Doses de dejetos de suínos, m ³ ha ⁻¹				Regressão	R ²
	0	20	40	80		
--cm --	-----mg kg ⁻¹ -----					
0 – 2	30,8	53,4	58,6	70,4	y = 22,347 + 12,382x	0,89*
2 – 4	23,0	27,6	40,5	48,8	y = 12,463 + 9,013x	0,94
4 – 6	21,7	22,9	28,1	39,1	y = 13,663 + 5,717x	0,82
6 – 8	20,8	23,7	24,8	31,9	y = 16,697 + 3,443x	0,86
8 – 10	22,3	23,1	24,0	25,6	y = 21,088 + 1,070x	0,81
10 – 12	23,1	21,4	20,1	23,7	ns	
12 – 14	20,8	19,7	19,6	21,0	ns	
14 – 16	22,3	19,9	19,6	22,2	ns	
16 – 18	21,1	19,8	19,3	21,8	ns	
18 – 20	21,2	22,4	21,0	21,5	ns	
20 – 25	21,1	19,6	19,2	20,0	ns	
25 – 30	22,3	20,6	21,7	20,3	ns	
30 – 35	21,4	19,9	21,8	21,3	ns	
35 – 40	20,6	21,6	20,1	19,6	ns	
40 – 50	20,3	20,2	19,4	19,5	ns	
50 – 60	22,7	21,0	21,7	20,2	ns	
DMS ¹	2,5	1,7	2,91	3,0		
CV, %	6,7	6,3	7,0	7,4		

¹ Diferença mínima significativa na coluna, entre as médias, pelo teste de DMS ($\alpha = 0,05$); ns = não significativo a 5% de probabilidade de erro; * = significativo a 5% de probabilidade de erro.

O fato de ter havido menor acúmulo de Zn em relação ao acúmulo de Cu no solo, apesar da maior quantidade de Zn aplicada com o dejetos de suínos durante 12 anos, fez com que GRÄBER et al. (2005) sugerissem como uma das hipóteses que, o Cu e Zn seriam adsorvidos em diferentes tipos e tamanhos de partículas na solução do solo, assim teriam mobilidade diferenciada no solo. Nesta mesma linha KARATHANASIS (1999), observou que geralmente o Zn foi mais móvel que o Cu em perfis de solo. Estes elementos também podem ser transportados por ácidos húmicos, que adsorvem metais formando quelatos (GRÄBER et al., 2005).

A combinação de Cu e Zn com íons fosfatos também pode incrementar a solubilidade destes elementos na solução do solo (GRÄBER et al., 2005). Está é outra possibilidade para explicar a menor concentração de Zn no solo, uma vez que foram expressivas as quantidades de P adicionadas via dejetos e conseqüente acúmulo de P nas camadas superficiais do solo, como observado por BERWANGER, (2006), que trabalhou na mesma área experimental ao final do quinto ano, após a implantação do experimento.

As concentrações totais de Cu e Zn nas camadas superficiais de solo (Tabelas 6 e 7) estiveram abaixo de limites preconizados, após as 17 aplicações ao longo de sete anos. A concentração máxima preconizada pela USEPA (1993) é de 750 mg kg⁻¹ para o Cu e 1.500 mg kg⁻¹ de solo para o Zn, enquanto que para a Comunidade Européia é de 140 mg kg⁻¹ para o Cu e 300 mg kg⁻¹ de solo para o Zn (KABATA-PENDIAS & ADRIANO, 1995). Por sua vez no Brasil os teores críticos estabelecidos como orientadores pela CETESB (2001), para solos agrícolas é de 100 mg kg⁻¹ para o Cu e de 500 mg kg⁻¹ para o Zn.

Contudo, quando se consideram os aspectos relacionados ao acúmulo de metais pesados no solo e os critérios que normatizam o uso agrícola de lodo, as normas estabelecidas pela CETESB (2001) e USEPA (1993) são consideradas muito permissíveis (RANGEL, 2004). Além disso, autores como McBRIDE (1995) chamam a atenção para alguns fatores, que não foram considerados pela USEPA, na elaboração das normas sobre a utilização agrícola dos resíduos orgânicos e os teores permissíveis de metais pesados no solo. O autor destaca, dentre outras, a falta de pesquisa em longo prazo, no sentido de se comprovar a segurança dos limites estabelecidos e o desconhecimento do destino desses elementos no solo após os limites máximos de acúmulo serem alcançados.

O acúmulo de Cu e Zn nas camadas superficiais do solo causam preocupação pensando-se na possibilidade de contaminação de águas superficiais. Além disso, uma vez atingida a capacidade máxima de retenção de Cu e Zn do solo, também passa a existir a possibilidade de contaminação de ambientes aquáticos subsuperficiais.

Cobre e zinco extraídos com HCl

A extração com HCl 0,1 mol L⁻¹ é a metodologia utilizada pelos laboratórios que fazem parte da Rede Oficial de Laboratórios de Análises de Solos do RS e SC (CQFS - RS/SC, 2004), como metodologia para representar a disponibilidade de Cu e Zn no solo, para as plantas. Com relação aos resultados obtidos se observa que houve um incremento significativo nos teores extraídos de Cu e Zn com HCl 0,1 mol L⁻¹, nas maiores doses de dejetos, após as 17 aplicações ao longo dos sete anos, nas seguintes camadas de solo: 0 - 2, 2 - 4, 4 - 6, 6 - 8, 8 - 10, 10 - 12, 12 - 14, 14 - 16, 16 - 18, 18 - 20 cm de profundidade (Tabelas 8 e 9). Observa-se também uma tendência de migração do Cu e Zn para as camadas mais profundas do solo, reforçando a idéia de transporte vertical devido ao acúmulo nas camadas superficiais do solo.

As quantidades extraídas de Cu por HCl foram maiores onde foi aplicado 80 m³ ha⁻¹ de dejetos e representaram 35,6, 33,3, 25,8, 22,0, 16,1, 12,1, 9,2, 8,4, 7,7, 6,2, 5,5, 3,7, 3,8, 4,2, 3,6, 3,1% do total extraído pelo método 3050B (EPA, 1996), nas camadas 0 - 2; 2 - 4; 4 - 6; 6 - 8; 8 - 10; 10 - 12; 12 - 14; 14 - 16; 16 - 18; 18 - 20; 20 - 25; 25 - 30; 30 - 35; 35 - 40; 40 - 50; 50 - 60 cm de profundidade. Por outro lado, onde não foi aplicado dejetos o teor extraído por HCl representou em média 3,1 a 5,5 % do Cu total, demonstrando claramente uma tendência de acúmulo do Cu adicionado via dejetos de suínos em frações com menor energia de ligação, consideradas disponíveis pelo método de extração utilizado (HCl 0,1 mol L⁻¹).

Tabela 8 - Teores de cobre extraídos por HCl 0,1 mol L⁻¹ em profundidades em um solo após 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos durante sete anos.

Camadas	Doses de dejetos de suínos, m ³ ha ⁻¹				Regressão	R ²
	0	20	40	80		
--cm--	-----mg kg ⁻¹ -----					
0 – 2	1,20	15,27	21,16	30,52	y = - 6,432 + 9,837x	0,95*
2 – 4	1,30	7,62	11,45	19,95	y = - 4,865 + 5,978x	0,96
4 – 6	1,28	4,16	6,43	12,84	y = - 3,063 + 3,695x	0,91
6 – 8	1,34	2,78	4,28	9,10	y = - 1,827 + 2,480x	0,86
8 – 10	1,37	2,24	2,97	5,93	y = - 0,470 + 1,440x	0,83
10 – 12	1,37	1,91	2,30	4,26	y = 0,193 + 0,907x	0,78
12 – 14	1,34	1,64	2,10	2,99	y = 0,660 + 0,542x	0,89
14 – 16	1,34	1,53	1,72	2,63	y = 0,792 + 0,406x	0,69
16 – 18	1,26	1,48	1,45	2,18	y = 0,907 + 0,274x	0,58
18 – 20	1,26	1,46	1,55	1,86	y = 1,057 + 0,190x	0,75
20 – 25	1,09	1,28	1,10	1,53	ns	
25 – 30	0,98	1,09	0,99	1,06	ns	
30 – 35	0,81	0,98	0,93	1,09	ns	
35 – 40	0,94	1,05	1,04	1,07	ns	
40 – 50	0,96	1,04	0,85	0,97	ns	
50 – 60	0,97	0,94	0,83	0,84	ns	
DMS ¹	0,14	1,61	0,94	1,15		
CV, %	7,11	33,29	14,73	11,21		

¹ Diferença mínima significativa na coluna, entre as médias, pelo teste de DMS ($\alpha = 0,05$); ns = não significativo a 5% de probabilidade de erro; * = significativo a 5% de probabilidade de erro.

Com relação ao Zn, as quantidades extraídas por HCl onde foi aplicado 80 m³ ha⁻¹ de dejetos representaram 80,3, 68,8, 58,4, 52,5, 39,7, 29,5, 21,3, 12,2, 8,0, 5,1, 2,8, 1,3, 1,2, 1,7, 0,8, 0,3% do total extraído pelo método 3050B (EPA,1996) nas camadas 0 - 2; 2 - 4; 4 - 6; 6 - 8; 8 - 10; 10 - 12; 12 - 14; 14 - 16; 16 - 18; 18 - 20; 20 - 25; 25 - 30; 30 - 35; 35 - 40; 40 - 50; 50 - 60 cm de profundidade. Entretanto, onde não foi aplicado dejetos o teor de Zn extraído por HCl variou de 0,4 a 8,4 % do Zn total, demonstrando que, relativamente, houve maior quantidade de Zn disponível em relação ao total, quando comparado ao Cu, principalmente até a camada de 20cm de profundidade onde o acúmulo de Zn em relação ao tratamento sem aplicação de

dejeito foi significativo (Tabela 9). Cabe ressaltar que extratores ácidos como HCl 0,1 mol L⁻¹, podem dissolver parcialmente diversas estruturas que contêm metais pesados como Cu e Zn (ABREU et al., 1995), e desta forma superestimar a disponibilidade destes elementos no solo.

Tabela 9 - Teores de zinco extraídos por HCl 0,1 mol L⁻¹ em profundidades em um solo após 17 aplicações de dejeito líquido de suínos durante sete anos.

Camadas	Doses de dejeito de suínos, m ³ ha ⁻¹				Regressão	R ²
	0	20	40	80		
--cm --	-----mg kg ⁻¹ -----					
0 – 2	2,59	19,39	34,28	56,50	y = -15,965 + 17,663x	0,99
2 – 4	1,39	10,33	18,11	33,58	y = -10,237 + 10,436x	0,97
4 – 6	0,69	5,25	10,68	22,81	y = - 8,088 + 7,179x	0,92
6 – 8	0,56	3,71	6,69	16,76	y = - 5,960 + 5,160x	0,89
8 – 10	0,48	1,95	3,89	10,18	y = - 3,640 + 3,106x	0,87
10 – 12	0,38	1,38	2,34	7,00	y = - 2,433 + 2,081x	0,83
12 – 14	0,37	0,88	1,23	4,69	y = -1,540 + 1,333x	0,76
14 – 16	0,42	0,49	0,79	2,71	y = -0,690 + 0,717x	0,72
16 – 18	0,39	0,44	0,58	1,74	y = - 0,258 + 0,419x	0,61
18 – 20	0,20	0,35	0,80	1,09	y = - 0,173 + 0,313x	0,91
20 – 25	0,24	0,28	0,23	0,56	ns	
25 – 30	0,19	0,26	0,19	0,27	ns	
30 – 35	0,12	0,28	0,29	0,26	ns	
35 – 40	0,09	0,27	0,52	0,33	ns	
40 – 50	0,08	0,05	0,11	0,15	ns	
50 – 60	0,08	0,03	0,14	0,06	ns	
DMS ¹	0,17	1,23	1,16	1,49		
CV, %	19,64	26,05	13,72	9,0		

¹ Diferença mínima significativa na coluna, entre as médias, pelo teste de DMS ($\alpha = 0,05$); ns = não significativo a 5% de probabilidade de erro; * = significativo a 5% de probabilidade de erro.

A concentração total de metais pesados no solo geralmente é um indicador limitado em termos de disponibilidade destes elementos, pois existem diferentes

formas do mesmo elemento tanto na fase sólida do solo como na solução do solo, variando assim amplamente a sua biodisponibilidade às plantas (KABALA & SINGH, 2001). Isso foi demonstrado nos resultados diferenciados de Cu e Zn na comparação entre o teor disponível e o teor total no solo.

Em termos de disponibilidade às plantas, segundo as faixas de interpretação da CQFS - RS/SC (2004), os teores encontrados onde foi aplicado dejetos (Tabelas 8 e 9), nas camadas superficiais do solo estão muito acima dos valores considerados alto para o solo que são de $>0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ para o Cu e $>0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para o Zn. Contudo, esses teores são estabelecidos basicamente para subsidiar as recomendações de adubação para Cu e Zn. Estes teores classificados como alto não possuem conotação de efeito tóxico, mas de não necessidade de aplicação do micronutriente, considerando-se a nutrição de plantas.

Observou-se uma relação positiva entre os teores de Cu total e Cu extraído com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, verificando-se que, com a aplicação de 20, 40 e $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos, obteve-se coeficientes de determinação (R^2) iguais ou superiores a 0,96 (Figura 1). Desta forma, a disponibilidade de Cu no solo, para os tratamentos com adição de dejetos líquidos de suínos, poderia ser inferida a partir da quantidade total de Cu presente no solo. Contudo, onde não foi aplicado dejetos não ocorreu relação entre Cu total e Cu extraído com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

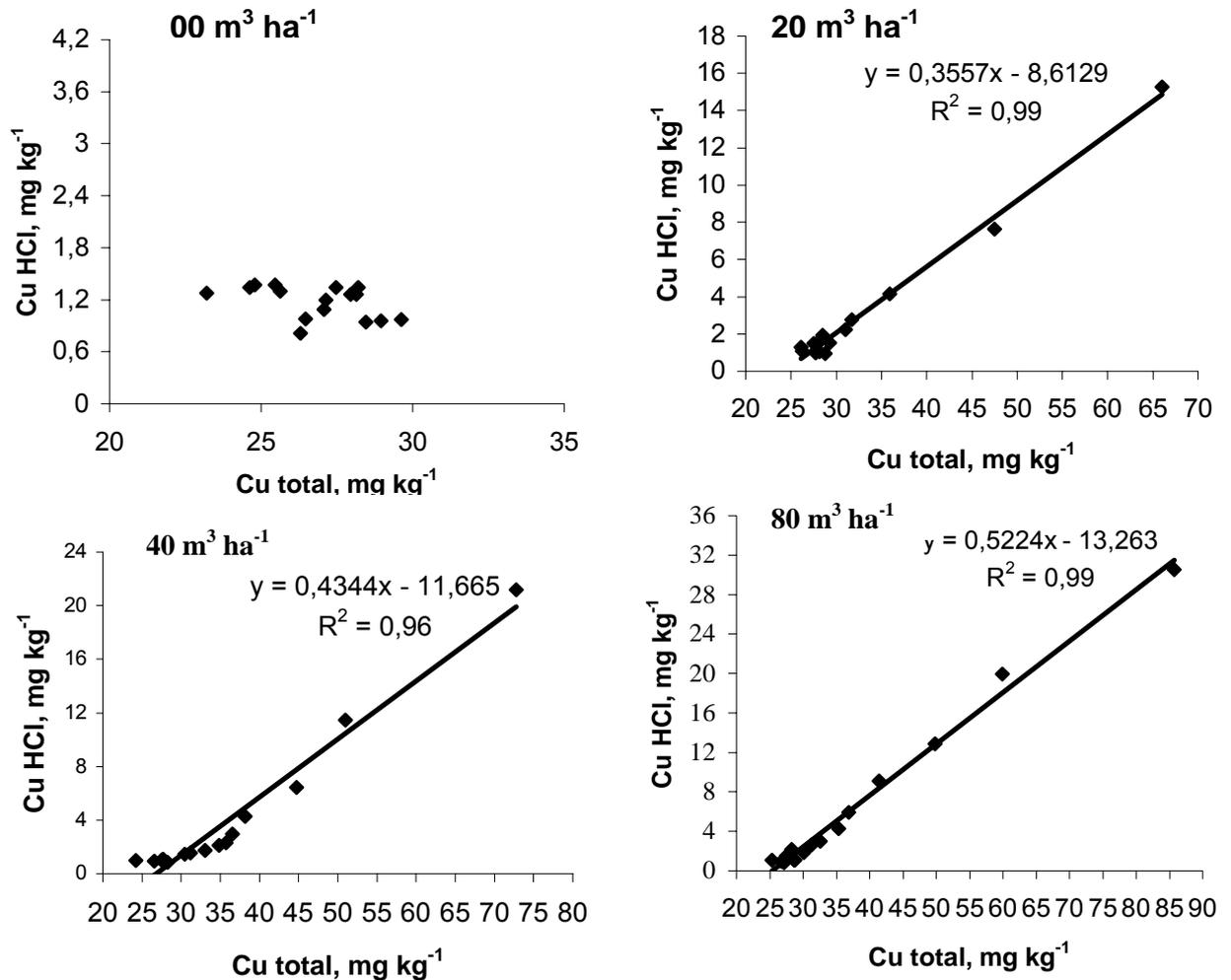


Figura 1 - Cu extraído por HCl 0,1 mol L⁻¹ relacionado ao Cu total em solo com aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos.

A relação entre Zn total e Zn extraído com HCl 0,1 mol L⁻¹, foi alta em todos os tratamentos, sendo os coeficientes de determinação (R^2) de 0,78, 0,89, 0,98 e 0,99 para os tratamentos 00, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos. Desta forma poderia se inferir sobre disponibilidade, de forma semelhante ao Cu, com base nos teores totais, onde os teores no solo são mais elevados devido à aplicação de dejetos,

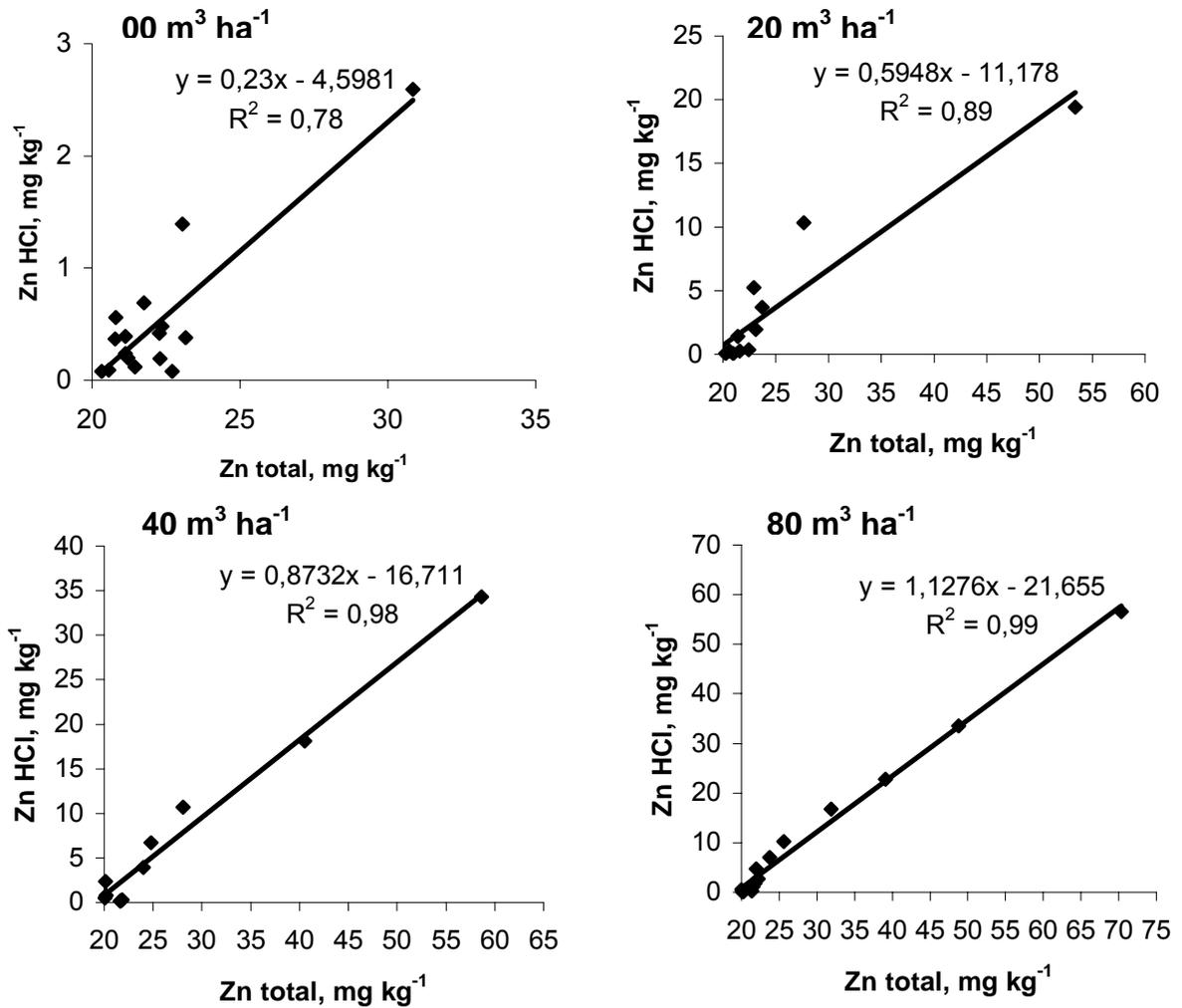


Figura 2 - Zn extraído por HCl 0,1 mol L⁻¹ relacionado ao Zn total em solo com aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos.

5.3.3 Formas de cobre e zinco no solo

Distribuição de cobre nas frações

Para realização do procedimento de extração seqüencial foram utilizadas somente amostras de solo onde foi feita aplicação de 0 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos, coletando-se nas camadas de 0 a 2, 2 a 4, 4 a 6, 6 a 8, 10 a 12, 14 a 16, 18 a 20, 30

a 35, 50 a 60 cm de profundidade. A escolha destes dois tratamentos foi motivada em função destes serem os extremos em termos de alterações, que podem causar diferença no acúmulo e nas formas dos metais e MO no solo.

A distribuição entre as formas de cobre variou de acordo com a camada de solo e dose de dejetos aplicada. No solo onde não foi aplicado dejetos, o Cu foi encontrado relacionado principalmente à fração residual, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (fração mineral) e $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (fração orgânica) (Tabela 10), conforme metodologia proposta por TESSIER et al. (1979). As frações extraídas pelo extrator MgCl_2 (fração trocável) e solúveis foram pouco representativas.

A distribuição porcentual entre as formas de Cu variou com a camada de solo, mas teve comportamento semelhante nos tratamentos avaliados. No solo onde não foi aplicado dejetos ocorreu um predomínio da fração residual em todas as camadas de solo, seguida pela fração extraída pelo extrator $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (fração orgânica). Isso pode ser justificado pelo fato de terem sido feitos 17 cultivos durante os sete anos, o que significa absorção e exportação de Cu. Entretanto, a fração orgânica reduziu sua proporção em relação ao somatório das formas de 24 %, na camada de 0 a 2 cm para 13 % na camada 50 a 60 cm de profundidade. Por sua vez, a quantidade de cobre extraído por MgCl_2 e a fração solúvel foram muito baixas, representando em média em todas as camadas, menos de 1,0 e 0,2 % do somatório das formas de cobre, respectivamente (Figura 3). Estes valores podem ser considerados normais para solos de textura arenosa como o Argissolo estudado, tendo em vista que a maior parte do cobre ainda se encontra na matriz do solo, representada pela fração residual, ou então ligada a compostos orgânicos.

As 17 aplicações de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos significaram a adição na superfície do solo de $64,0 \text{ kg ha}^{-1}$ de Cu. Por isso, na camada de 0 a 2 cm do solo, a aplicação de dejetos aumentou os teores de cobre determinados por todos os extratores, inclusive o valor da fração residual, quando comparado com o solo onde não foi aplicado dejetos (Tabela 10). Nas camadas superficiais do solo, na fração extraída por $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (fração orgânica), foi onde se teve o maior incremento, com relação ao tratamento sem adição de dejetos, bem como foi onde ocorreu a maior porcentagem entre as cinco frações. Isso confirma a grande afinidade do Cu com as frações orgânicas do solo (L'HERROUX et al., 1997; HAN et al., 2000; BORGES & COUTINHO, 2004; NACHTIGALL et al., 2007).

Tabela 10 - Teores de cobre solúvel em água (solúvel), trocável ($MgCl_2$), ligado a fração mineral do solo (NH_2OHHCl), ligado a matéria orgânica ($HNO_3 + H_2O_2$), cobre residual (Residual), somatório das formas (Som. formas) e cobre total (Total), num solo após 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos durante sete anos.

Camada	Solúvel	$MgCl_2$	NH_2OH HCl	HNO_3 + H_2O_2	Residual	CV, %	DMS ¹	Som. Formas	Total
Sem aplicação de dejetos líquidos de suínos									
-----mg kg ⁻¹ -----									
--cm--									
0 – 2	0,050	0,12	5,77	7,39	16,90	9,11	1,55	30,22	29,77
2 – 4	0,041	0,13	4,03	3,50	16,30	14,89	1,98	23,99	28,37
4 – 6	0,023	0,27	1,54	3,47	19,03	5,46	0,75	24,33	30,87
6 – 8	0,032	0,27	0,73	4,24	18,73	2,84	0,38	24,01	28,83
10 – 12	0,006	0,18	1,03	2,81	17,70	9,62	1,05	21,72	31,47
14 - 16	0,019	0,27	0,91	2,6	19,67	4,55	0,62	23,47	28,90
18 – 20	0,010	0,14	0,94	3,25	19,73	4,05	0,55	24,07	29,23
30 - 35	0,042	0,18	0,83	2,98	16,40	16,36	1,64	20,42	29,23
50 - 60	0,024	0,14	0,81	3,04	18,90	9,86	1,27	22,90	28,90
CV,%	27,09	20,12	17,85	8,05	4,85				
DMS ²	0,024	0,11	0,95	0,86	2,56				
Com aplicação de 80 m³ ha⁻¹ de dejetos líquidos de suínos									
0 – 2	0,750	2,87	27,83	31,48	21,78	9,07	2,90	84,72	88,00
2 - 4	0,422	1,12	19,57	26,20	18,62	4,24	1,57	65,93	66,20
4 – 6	0,292	0,57	11,65	15,92	16,35	6,76	1,70	44,78	50,60
6 – 8	0,257	0,44	9,48	13,68	16,85	6,59	1,51	40,71	43,83
10 – 12	0,204	0,28	8,73	4,01	15,78	9,79	1,27	29,00	37,43
14 - 16	0,050	0,32	4,57	4,09	18,35	7,43	1,14	27,37	35,20
18 – 20	0,061	0,30	1,49	3,89	18,22	4,39	0,59	23,94	29,83
30 - 35	0,039	0,33	1,06	3,51	17,90	7,16	0,92	22,83	29,88
50 - 60	0,032	0,34	0,99	4,34	17,20	5,49	0,71	22,89	28,75
CV,%	18,23	28,21	7,35	5,34	3,00				
DMS ²	0,055	0,59	2,02	1,84	1,56				

¹ Diferença mínima significativa na linha, entre as médias, pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$); ² Diferença mínima significativa na coluna, entre as médias, pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$);

Com as 17 aplicações de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos ao longo dos sete anos, o maior acúmulo de Cu ocorreu nas frações orgânica e mineral no solo. A fração orgânica representou 37,1, 39,7, 35,5, 33,6, 13,8, 14,9, 16,2, 15,3 e 18,9 % do somatório das formas de Cu e a fração mineral representou 32,9, 29,7, 26,0, 23,3, 30,1, 16,7, 6,2, 4,6 e 4,3 %, respectivamente para as camadas de 0 - 2, 2 - 4, 4 - 6, 6 - 8, 10 - 12, 14 - 16, 18 - 20, 30 - 35, 50 - 60 cm de profundidade. O aumento do Cu ligado à fração mineral do solo pode ocorrer em função da afinidade deste metal por grupos funcionais desta fração, mesmo sendo citado na literatura como sendo essa forma de adsorção menos preferencial de Cu no solo (ALLOWAY, 1995). Contudo, o predomínio do cobre em uma ou outra fração é bastante variável em função do tipo de solo, conforme se observa nos trabalhos de SILVEIRA et al. (2006), que verificaram que a maior parte do cobre esteve ligada às frações residuais e óxídicas, em dois Latossolos do Estado de São Paulo, e no trabalho de MOREIRA (2004), que encontrou maior quantidade de cobre na fração residual de um Latossolo Vermelho, seguida da fração óxidos e orgânica.

A fração residual teve pequena variação entre os tratamentos, apenas com acúmulo significativo, na camada superficial (0 - 2 cm) onde foi aplicado $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos. Esta fração é considerada inerte, representando o cobre não determinado nas outras etapas do fracionamento. Ela é composta por minerais primários e secundários, os quais podem reter metais pesados em sua estrutura cristalina, oriundos do substrato geológico natural. Não se espera que estes sejam liberados em um espaço de tempo razoável nas condições normais da natureza. Os metais desta fração são quimicamente estáveis e biologicamente inativos (LIMA et al., 2001).

A fração trocável, extraída com MgCl_2 , também apresentou acúmulo nas camadas superficiais do solo (0 - 2 e 2 - 4 cm). Essa fração corresponde àqueles metais adsorvidos fracamente, em particular aos retidos na superfície dos colóides com fraca interação eletrostática (TESSIER et al., 1979). O maior teor de Cu nesta fração aumenta a possibilidade de transferência deste elemento no perfil do solo, e até mesmo a transferência via escoamento superficial para outros ambientes.

Outro aspecto observado com relação ao comportamento do Cu, foi o aumento no seu teor ligado à fração orgânica, extraído com o extrator $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ em profundidade, em comparação com o solo onde não foi aplicado dejetos. Esse comportamento pode ser explicado em parte pelo aumento nos teores de matéria

orgânica nas camadas superficiais do solo (Anexo B). Outra explicação é um possível aumento na mobilidade do cobre ligado a compostos orgânicos (L'HERROUX et al., 1997). Contudo, com a aplicação de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos, tanto a concentração absoluta, quanto a porcentagem relativa do Cu ligado à fração orgânica, diminuiu nas camadas mais profundas do solo. Isso se justifica em função da aplicação superficial dos dejetos, que resultou em seu acúmulo nas camadas superficiais do solo.

O aumento no teor de MO nas camadas superficiais do solo resultou da aplicação de dejetos e do conseqüente maior aporte de nutrientes, proporcionando maior crescimento de plantas com conseqüente aumento na produção de matéria seca. Isso combinado com a menor taxa de decomposição dos resíduos pela sua manutenção na superfície do solo e a aplicação dos dejetos em superfície, favoreceu o incremento no teor de matéria orgânica nos tratamentos com aplicação de dejetos.

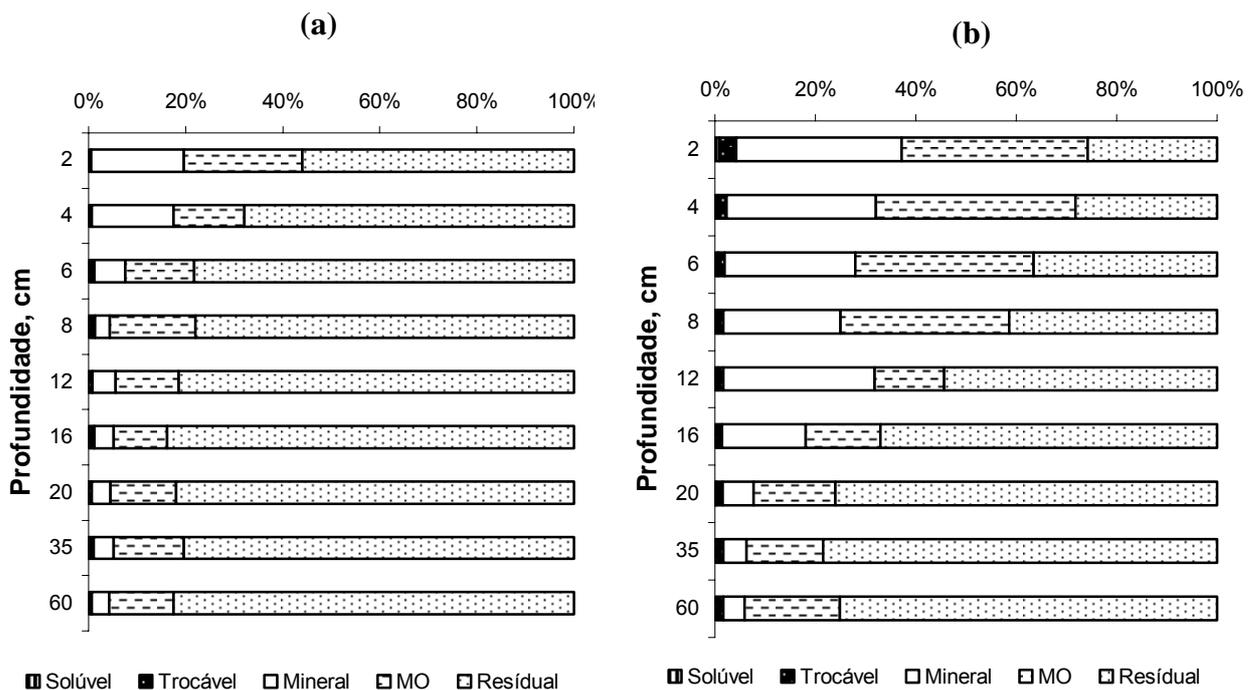


Figura 3 - Porcentagem de cada forma de Cu obtida na extração seqüencial, em solo sem aplicação de dejetos líquido de suínos (a) e com 17 aplicações de dejetos de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos, durante sete anos (b).

Distribuição de zinco nas frações

A distribuição das frações de Zn no solo é mostrada na tabela 11 e na figura 4. Onde não foi aplicado dejetto, o Zn foi encontrado relacionado principalmente aos extratores da fração residual, NH_2OHHCl (fração mineral), MgCl_2 (trocável) e $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (fração orgânica) e solúvel (Tabela 11), conforme metodologia proposta por TESSIER et al. (1979). As frações orgânicas e solúveis foram as menos representativas.

A menor participação da matéria orgânica na retenção de Zn no solo, em comparação com o Cu, pode ser verificada na figura 4. Os mecanismos de adsorção e retenção de metais em solos contaminados com vários elementos são extremamente competitivos e os elementos com maior afinidade pela matéria orgânica podem deslocar o Zn dos sítios de adsorção (BERTONI, 2003). Vários fatores interferem nas ligações entre os íons metálicos e os grupos funcionais orgânicos, como, por exemplo, a natureza do sítio de carga negativa e sua conformação molecular, em que impedimentos podem alterar a afinidade de um ligante pelo cátion (CANELLAS et al., 1999).

Com as 17 aplicações de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetto durante os sete anos, foram adicionados $79,6 \text{ kg ha}^{-1}$ de Zn e houve aumento nos teores de Zn extraídos pelos extratores ligados às frações trocáveis (MgCl_2), mineral (NH_2OHHCl) e orgânica ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$), na camada superficial (0 a 2 cm) do solo. Esse comportamento difere do que aconteceu com o Cu, porque no caso do Cu houve incremento em todas as frações, inclusive no valor da fração residual, comparativamente ao solo sem aplicação de dejetto (Figura 4). Para o Zn, nas camadas superficiais do solo, o maior incremento ocorreu com o uso do extrator NH_2OHHCl , quando comparado com o solo onde não foi aplicado dejetto, bem como foi aplicado $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetto onde ocorreram as maiores porcentagens entre as cinco frações. A porcentagem de Zn extraído com NH_2OHHCl (fração mineral) na camada superficial foi de 60 %. A contribuição desta fração diminuiu com o aumento da profundidade, representando apenas 7 % na camada de 50 a 60 cm de profundidade. Isso demonstra a grande afinidade do Zn com a fração mineral do solo (L'HEROUX et al., 1997; AHUMADA et al., 1999; KABALA & SINGH, 2001; BORGES & COUTINHO, 2004).

Tabela 11 - Teores de zinco solúvel em água (solúvel), trocável ($MgCl_2$), ligado à fração mineral ($NH_2OH \cdot HCl$), ligado à matéria orgânica ($HNO_3 + H_2O_2$), zinco residual (Residual), somatório das formas (Som. formas) e zinco total (Total), num solo após 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos durante sete anos.

Camadas	Solúvel	$MgCl_2$	NH_2OH HCl	HNO_3 + H_2O_2	Residual	CV, %	DMS ¹	Som. formas	Total
Sem aplicação de dejetos líquidos de suínos									
-----mg kg ⁻¹ -----									
--cm--									
0 - 2	0,325	0,77	5,01	0,66	22,70	5,22	0,86	29,46	34,88
2 - 4	0,368	0,85	2,59	0,12	24,17	10,01	1,58	28,10	30,68
4 - 6	0,331	0,92	2,72	0,14	24,77	5,53	0,74	28,88	28,62
6 - 8	0,453	0,84	2,75	0,23	21,97	7,26	1,07	26,24	28,88
10 - 12	0,454	0,91	2,32	0,40	23,37	12,93	2,00	27,45	32,82
14 - 16	0,565	0,89	2,34	0,36	24,93	9,62	1,57	29,09	28,28
18 - 20	0,570	0,71	2,24	0,33	25,27	2,93	0,48	29,11	27,92
30 - 35	0,613	0,23	1,45	0,15	24,53	2,28	0,35	26,97	28,23
50 - 60	0,208	0,19	1,26	0,17	25,00	9,13	1,38	26,82	26,40
CV, %	16,73	7,20	6,19	32,37	4,06				
DMS ²	0,20	0,14	0,45	0,26	2,84				
Com aplicação de 80 m³ ha⁻¹ de dejetos líquidos de suínos									
0 - 2	1,016	7,15	52,36	2,04	23,68	3,18	1,54	86,25	87,88
2 - 4	0,766	4,86	34,24	1,21	21,98	3,51	1,25	63,06	67,38
4 - 6	0,678	4,09	17,25	0,66	24,95	9,82	2,64	47,62	54,45
6 - 8	0,488	3,19	15,36	0,72	24,28	2,96	0,73	44,04	41,48
10 - 12	0,341	1,26	7,28	0,38	22,58	4,93	0,86	31,84	37,02
14 - 16	0,581	1,07	4,55	0,27	24,35	9,20	0,75	30,82	36,18
18 - 20	0,589	0,74	2,76	0,30	24,28	3,40	0,55	28,67	28,38
30 - 35	0,261	0,19	1,93	0,18	20,37	3,79	0,49	22,92	27,63
50 - 60	0,232	0,17	1,45	0,23	19,90	6,27	0,77	21,97	29,83
CV, %	9,92	4,24	4,00	15,23	3,31				
DMS ²	0,16	0,31	1,77	0,29	2,20				

¹ Diferença mínima significativa na coluna, entre as médias, pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$); ² Diferença mínima significativa na linha, entre as médias, pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

Nas camadas mais profundas do solo, predominou o Zn na fração residual nos tratamentos com e sem a aplicação de dejetos, semelhante ao que foi obtido por KABALA & SINGH (2001). A participação do Zn residual na camada superficial do solo, onde não foi aplicado dejetos, representou 77 % do somatório das formas. Contudo, quando da aplicação de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos, o Zn residual representou 26 % do somatório das formas. Assim, fica evidente que o Zn adicionado via dejetos tende a acumular em frações consideradas biodisponíveis, como as retiradas pelos extratores MgCl_2 , NH_2OHHCl e em formas solúveis.

A fração trocável do Zn, extraída com MgCl_2 , foi uma das frações que apresentou acúmulo na camada superficial do solo (0 a 2 cm) com a aplicação da dose de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$, representando 8 % do somatório das formas e diminuiu sua proporção para 0,8 % na camada de 50 a 60 cm de profundidade (Figura 4). Considerando-se que a retenção desses metais na fase trocável é um indicativo de biodisponibilidade e de capacidade de percolação maior do Zn em relação ao Cu.

Quando se compara a soma das frações do processo de extração sequencial ao teor total obtido por uma extração única, teoricamente deveriam ser obtidos resultados próximos, mas na prática se verifica que ocorrem desvios mais ou menos acentuados, em função do material utilizado (SANTOS, 2005) (Tabelas 10 e 11). Esse procedimento, que em suma reflete o balanço de massas da amostra, é freqüentemente utilizado para aferição da qualidade da extração (PAGOTTO et al., 2001). Neste contexto, um balanço satisfatório seria aquele em que a soma das frações fosse semelhante ao teor total proveniente de uma única extração fortemente ácida, como a efetuada com $\text{HF} + \text{HClO}_4$. Comparando-se a soma dos teores de Zn e Cu nas frações determinadas com o teor total, observa-se que a extração total geralmente foi um pouco superior ao somatório das formas, mas os teores foram semelhantes. Essa diferença pode ser atribuída à perda de material entre as extrações que resulta no final na subestimação nos teores das frações.

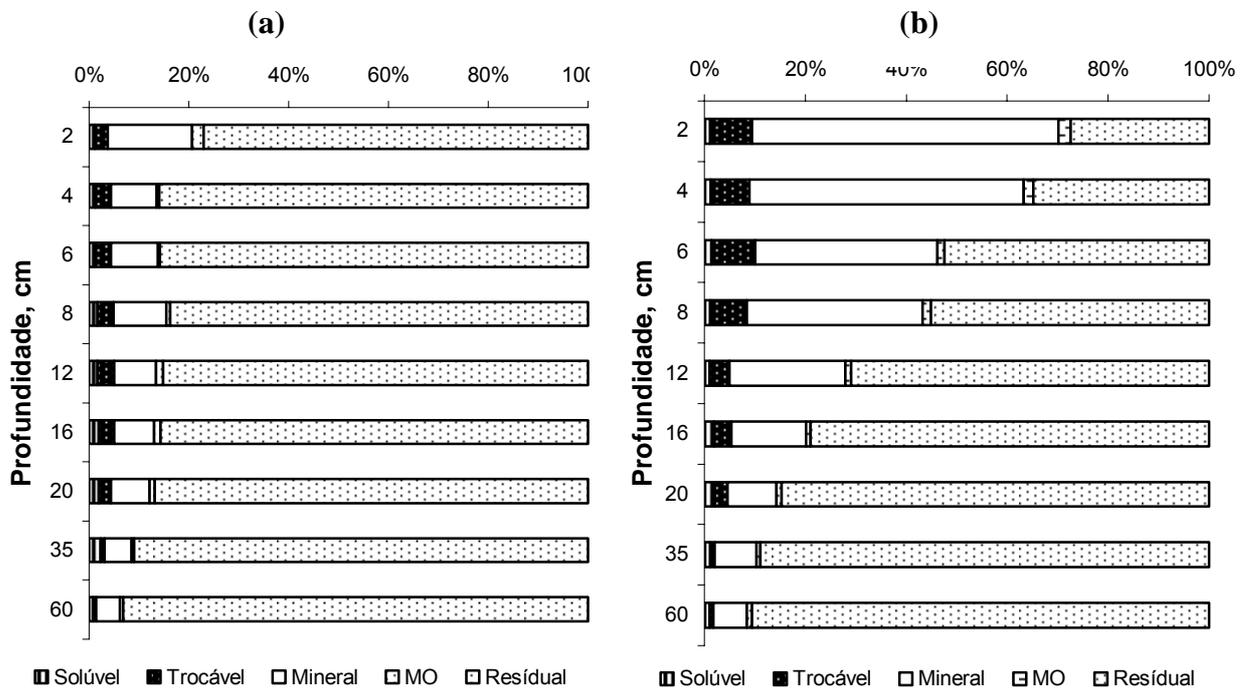


Figura 4 - Porcentagem de cada forma de Zn obtida na extração seqüencial, em solo sem aplicação de dejetos líquidos de suínos (a) e com 17 aplicações de dejetos de 80 m³ ha⁻¹ de dejetos, durante sete anos (b).

Formas do cobre e do zinco nos dejetos

Através da extração seqüencial pode se observar grandes diferenças na quantidade extraída de Cu e Zn dos dejetos aplicados no ano de 2006, por cada extrator no processo de extração seqüencial (Tabela 12 e Figura 5).

A distribuição de Cu nos dejetos avaliados foi ligeiramente diferente em relação ao solo, porém assim como no solo a fração residual e orgânica foram as que tiveram maiores concentrações. Resultados semelhantes foram encontrados por L'HERROUX et al., (1997), que encontraram mais 66% do Cu presente nos dejetos líquidos associado a frações orgânicas na fração sólida do dejetos líquidos de suínos. Esses autores, ressaltam que o Cu ligado a frações orgânicas nos dejetos seria provavelmente não reativo, mas que se tornaria disponível no solo após a degradação destes compostos orgânicos do dejetos. Os valores trocáveis e ligado à

fração mineral foram muito pequenos nos dejetos avaliados representando menos 3% do total. Por outro lado, a fração solúvel teve valores mais elevados que as frações trocáveis e ligada à fração mineral, representando 5, 4 e 9 % da soma das formas, respectivamente para os dejetos aplicados antes dos cultivos da crotalária e aveia preta em 2006 e milho neste mesmo ano.

Tabela 12 - Teores de Cu e Zn solúvel em água (solúvel), trocável ($MgCl_2$), ligado a fração mineral (NH_2OHHCl), ligado a matéria orgânica ($HNO_3 + H_2O_2$), Cu e Zn residual (Residual), somatório das formas (Som. formas), Cu e Zn total (Total), em amostras de dejetos líquido de suínos, aplicados no ano agrícola 2006.

Metal	Aplicação do dejetos	Solúvel	$MgCl_2$	NH_2OHHCl	$HNO_3 + H_2O_2$	Residual	Som. formas	Total
Cu	Crotalária 06	50±1,5*	17±1,6	21±1,6	775±36,4	227±32,5	1090	1295
	Aveia preta 06	105±8,2	38±2,1	23±1,5	1375±27,4	1002±69,8	2543	2244
	Milho 06/07	108±4,9	34±0,8	22±2,5	871±61,4	164±26,1	1201	1155
Zn	Crotalária 06	8±0,9	7±0,4	627±26,5	107±16,4	113±19,0	862	893
	Aveia preta 06	2±0,2	5±0,3	886±34,1	186±27,9	392±71,6	1471	1655
	Milho 06/07	8±0,9	16±1,9	832±32,3	134±10,4	75±16,2	930	924

* Médias dos teores extraídos com seus respectivos desvios padrões.

Mais de 70 % do Zn contido nos dejetos foi extraído com NH_2OHHCl , que equivaleria à fração de Zn ligada à fase mineral no dejetos, assemelhando-se aos resultados de L'HERROUX et al. (1997), que também encontraram alta associação do Zn em dejetos de suínos à fase mineral. Entretanto, a concentração seja de óxidos ou de argilominerais é muito baixa nos dejetos, assim atribuir a ação do extrator à fase mineral, de forma semelhante a que se faz com o solo, seria um equivoco. A extração do Zn nos dejetos estaria relacionada com a força de extração do extrator e não com equivalência a uma determinada fase.

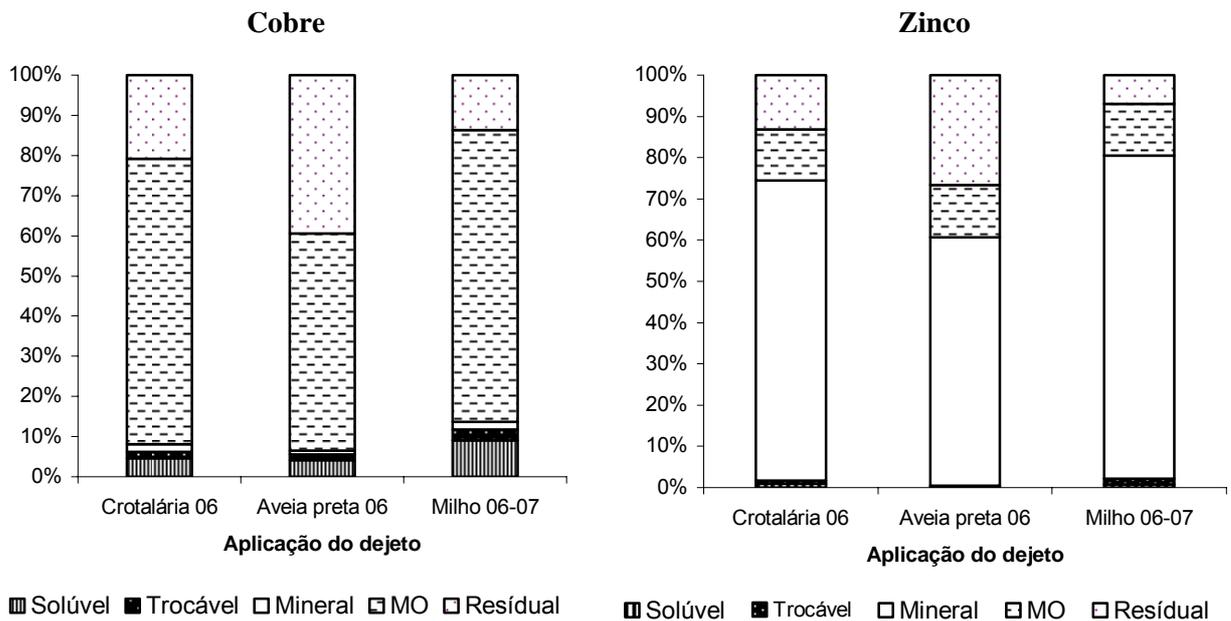


Figura 5 - Frações de Cu (a) e Zn (b), na fase sólida do dejetos líquido de suínos.

As fases trocáveis e solúveis de Zn nos dejetos foram muito pequenas representando percentuais próximos a um. Desta forma pode se inferir que as formas predominantes de Zn nos dejetos seriam as com uma maior energia de ligação, extraídas com os extratores $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ e residual.

As formas orgânicas de Zn, assim como no solo, foram pouco representativas nos dejetos. Esta fase representou em média 13 % da soma total das formas, demonstrando uma menor afinidade ou uma menor energia de ligação do Zn com compostos orgânicos nos dejetos.

5.4. Considerações finais

Aplicações sucessivas de dejetos líquido de suínos no solo ocasionam acúmulo de Cu e Zn nas camadas superficiais do solo, já se observando migração de Cu até a camada de 12 cm de profundidade e de Zn até a camada de 10 cm de profundidade, demonstrando a tendência de transferência para camadas mais profundas do solo e para outros compartimentos do ambiente.

As aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos ocasionam acúmulo de cobre e zinco predominantemente em frações biodisponíveis, sendo para o Cu a proporção ligada a frações orgânicas e minerais semelhantes e para o Zn a fração mineral a mais representativa.

A metodologia utilizada de extração seqüencial apresenta algumas limitações, mas foi eficiente na identificação do comportamento químico diferenciado do Cu e do Zn adicionado via dejetos líquidos de suínos.

6.0 ESTUDO 2 - TRANSFERÊNCIA DE COBRE E ZINCO POR ESCOAMENTO SUPERFICIAL E PERCOLAÇÃO NO SOLO COM SUCESSIVAS APLICAÇÕES DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS

6.1 Introdução

Nos últimos anos é crescente a preocupação da sociedade com a poluição dos recursos hídricos por resíduos orgânicos como lodo de esgoto e dejetos de animais, como o de suínos. Os reflexos da contaminação ambiental, devido à aplicação de resíduos orgânicos, podem se manifestar de diversas formas, estimulando assim a busca de indicadores ambientais, que possibilitem avaliar as alterações causadas pela utilização destes resíduos em sistemas de cultivo e preparo de solo, sem comprometer a qualidade do ambiente.

Na região sul do Brasil, a suinocultura é uma atividade desenvolvida predominantemente em pequenas propriedades rurais e o dejetos líquido de suínos é usado como fertilizante em áreas cultivadas com culturas anuais de grãos e com pastagem (SEGANFREDO, 2001; BASSO et al., 2005; BERWANGER, 2006). Isso é desejável, uma vez que os nutrientes contidos nos dejetos são reutilizados na própria unidade de produção. Entretanto, normalmente, a suinocultura no Brasil também é uma atividade típica de pequena propriedade rural, onde não bastasse a limitação de área, a topografia fortemente acidentada na maioria das vezes não permite a distribuição mecânica do dejetos em grande parte da propriedade (BERWANGER, 2006). Com isso, os dejetos podem passar de fonte de nutrientes à fonte de contaminação para espelhos de águas superficiais e lençóis freáticos, devido às quantidades de dejetos aplicadas sucessivamente nas mesmas áreas.

As aplicações periódicas de dejetos líquido de suínos aumentam a quantidade de alguns nutrientes no solo, como nitrato e fósforo, podendo contaminar águas superficiais e subsuperficiais (L'HERROUX et al., 1997; SMITH et al., 2001; CERETTA et al., 2003; GESSEL et al., 2004). Outro problema é a possibilidade de contaminação do solo e da água devido à alta concentração de metais pesados como Zn e Cu, contidos no dejetos líquido de suínos (L'HERROUX et al., 1997, HSU & LO, 2000, GRÄBER et al., 2005). A alta concentração destes elementos nos

dejetos é resultante da adição excessiva dos mesmos às rações, com o intuito de garantir a sua absorção, tendo como consequência a produção de dejetos com altas concentrações de Cu e Zn. A alta concentração nos dejetos, aliada as aplicações sucessivas tende a causar acúmulos no solo, potencializando suas transferências no ambiente (GRÄBER, et al. 2005).

A aplicação de dejetos líquidos de suínos na superfície do solo e a avaliação da transferência de elementos como fósforo e nitrogênio via escoamento superficial e percolação para espelhos de água superficial e águas subsuperficiais tem sido tema de inúmeros trabalhos (BASSO et al., 2005; CERETTA et al., 2005; BERTOL, 2004; BERWANGER, 2006). Entretanto, dados de transferência de metais pesados seja por escoamento superficial ou por percolação no solo, são escassos (MOOLENAAR & LEXMOND, 1998). Tal informação é essencial no estabelecimento de algum tipo de balanço de massa de metais no solo, e na quantificação das entradas de metais em águas superficiais e subsuperficiais (BEGTSSON et al., 2006).

Objetivo específico

Avaliar o potencial contaminante de Cu e Zn com o uso continuado de dejetos líquidos de suínos em sistema de plantio direto, através da determinação de suas transferências por escoamento superficial e percolação no solo.

6.2 Material e métodos

O local e a área experimental bem como as características de clima e solo são as mesmas descritas anteriormente para o Estudo I, no qual foram mostrados os resultados de Cu e Zn nos dejetos e no solo. No Estudo II são apresentadas as avaliações dos teores e das formas do Cu e do Zn nas soluções transferidas por escoamento superficial e percolação no solo, após aplicação de dejetos líquidos de suínos, mas somente durante o cultivo de milho no ano agrícola 2006/07. No momento da aplicação do dejetos para implantação da cultura do milho, em outubro de 2006, o solo possuía um histórico de 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos, sendo apresentadas na tabela 3 do Estudo I as quantidades aplicadas em cada cultivo de Cu e Zn.

Os dados da quantidade total de precipitação em cada evento durante o período de avaliação são apresentados na figura 6 e foram obtidos na Estação Meteorológica da Universidade Federal de Santa Maria, que se situa próxima à área experimental. Na figura 6 também são apresentados os dados da irrigação, que foi realizada, com o intuito de promover a transferência de solução escoada e percolada, para que se pudesse realizar uma avaliação da transferência de Cu e Zn próximo da metade do período de avaliação (final do mês de dezembro de 2006). A irrigação foi realizada com aspersores que apresentavam vazão média de 15 mm hora⁻¹.

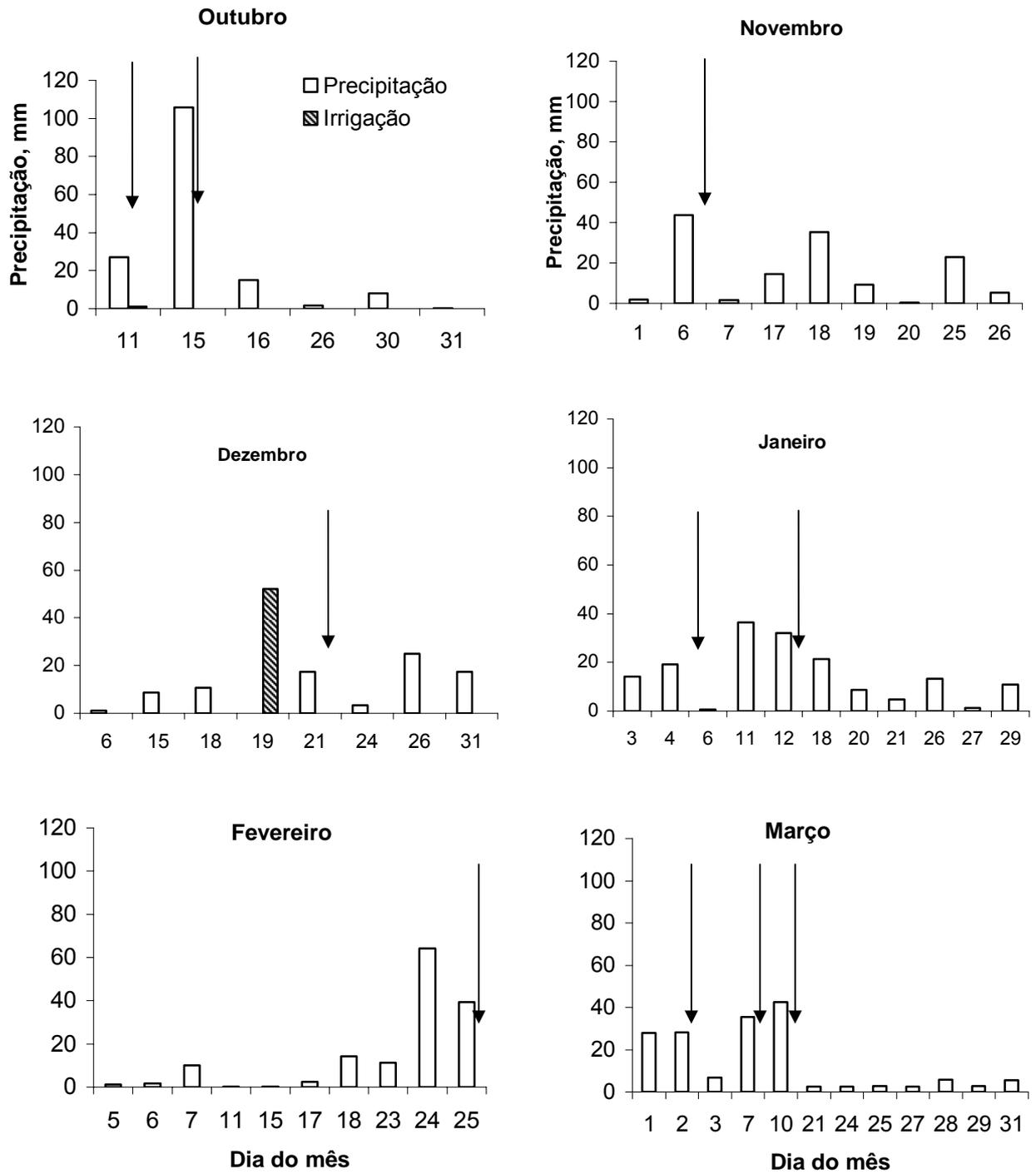


Figura 6 - Precipitações ocorridas e irrigações realizadas durante o cultivo do milho no período de outubro de 2006 a abril de 2007. Setas na vertical indicam precipitações quando foram realizadas as coletas de solução.

6.2.1 Coleta da solução escoada do solo

Para avaliação da solução escoada foram instalados coletores confeccionados a partir de placas de PVC com espessura de 4 mm (Figura 7) em julho de 2006, em substituição aos coletores instalados em maio de 2000, que foram confeccionados de chapas de aço galvanizado. Estes novos coletores foram instalados exatamente na mesma posição dos antigos, sendo que se teve o máximo de cuidado para evitar o revolvimento do solo no processo de instalação dos novos coletores. Os coletores possuem a mesma forma retangular dos coletores retirados, com dimensões de 75 x 50 cm e estes são ligados por mangueiras a recipientes com capacidade de 25 litros para armazenagem da solução escoada (Figura 7b), os quais foram colocados em buracos no solo, sendo a declividade da área experimental em torno de 3 %.

Após cada evento (chuva + escoamento superficial) a solução escoada era coletada mensurada e uma alíquota era levada para o laboratório para realização das análises. As coletas foram realizadas durante o período de cultivo da cultura do milho no ano agrícola 2006/07, entre os meses de outubro de 2006 e abril de 2007.



Figura 7 - Coletor da solução escoada superficialmente no solo (a) e recipiente de armazenagem da solução escoada (b).

6.2.2 Coleta da solução percolada no solo

Para obter a solução percolada foi utilizada uma estrutura de lisímetros de tensão zero instalados em maio de 2000, à 60 cm de profundidade no solo. Estes lisímetros foram confeccionados utilizando-se de chapas de PVC com espessura de 4,0 mm e dimensões de 40 cm de largura e 60 cm de comprimento, na qual foi conectada uma mangueira para conduzir a solução coletada até o recipiente de armazenagem, cuja capacidade é de 5 litros. A instalação envolveu a escavação de uma trincheira, destinada à área de amostragem, além de ser feito uma escavação lateral abaixo da profundidade desejada, onde foi instalado o lisímetro que fica em contato com o solo (Figura 8).

Esse lisímetro trabalha em condições de estrutura de solo não deformada, amostrando a solução que é conduzida através do espaço poroso do solo. Para se evitar um colapso do solo para dentro do lisímetro, foi colocado em cada lisímetro brita lavada, deixando-a de 5 a 10 mm do topo. O espaço entre a superfície da brita e a borda do lisímetro é reservado para a entrada do lisímetro no solo devido à pressão que é exercida para o bom contato entre a brita e a superfície do solo. O procedimento geral de instalação seguiu o descrito por JEMISON & FOX (1992), com maiores detalhes em BASSO (2003). Em cada parcela foram instalados dois lisímetros totalizando seis pontos de amostragem para cada tratamento, visando diminuir o erro experimental devido à grande variação no volume de solução coletada que pode ocorrer quando se trabalha com percolação em solo.

A retirada da solução percolada do recipiente de armazenagem foi realizada por sucção com o auxílio de uma bomba de vácuo. Após a retirada da solução essa era mensurada, e as amostras provenientes dos dois lisímetros eram misturadas e homogeneizadas para formação de uma amostra composta sendo retirada desta amostra composta uma alíquota que era levada ao laboratório para análise.

O período de coleta da solução percolada no solo foi o mesmo realizado para a coleta da solução escoada, nos eventos onde ocorreu chuva + percolação de solução no solo.

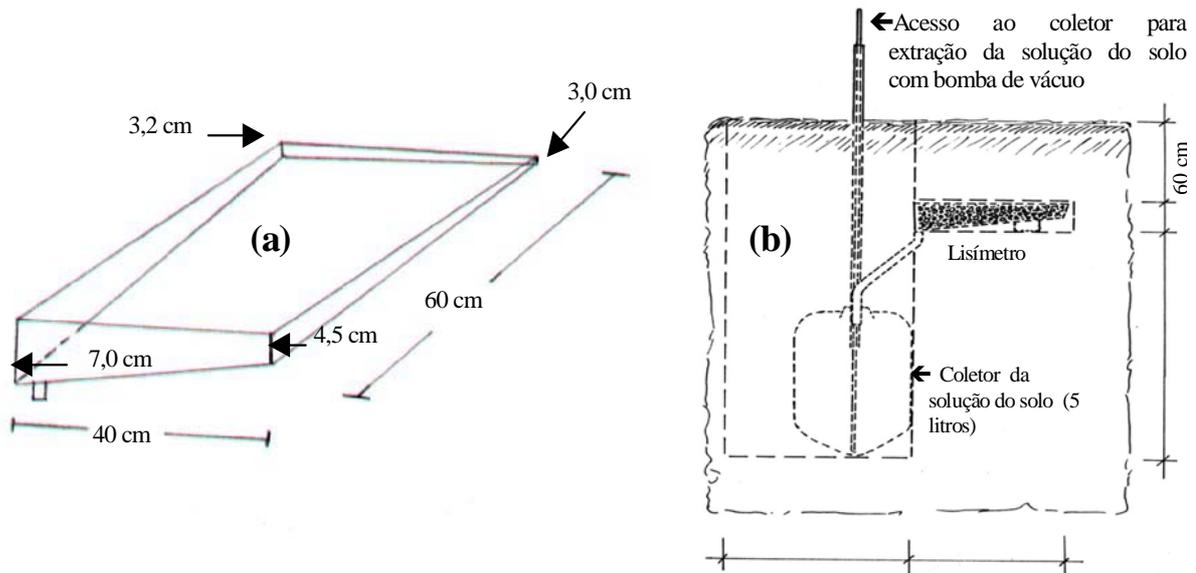


Figura 8 - Representação esquemática dos lisímetros montados para coleta da solução percolada no solo (a) e esquema da instalação dos lisímetros (b) para coleta da solução percolada.

6.2.3 Determinações de cobre e de zinco nas soluções transferidas

Após a coleta das soluções escoadas e percoladas, as amostras eram encaminhadas para análise no laboratório. Nas soluções foram determinados os teores solúveis e totais de cobre e zinco em cada evento de precipitação onde ocorreu escoamento superficial, durante o ciclo da cultura do milho no ano agrícola 2006/07.

Para a determinação do teor solúvel dos elementos transferidos no solo, uma alíquota foi filtrada em uma membrana de $0,45 \mu\text{m}$ e posteriormente acidificada com ácido clorídrico à concentração ácida de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, para posterior determinação da concentração de metal através de espectrometria de absorção atômica. Devido à baixa concentração de Cu e Zn nas soluções, optou-se por concentrar as amostras reduzindo seu volume 5 vezes, com uso de aquecimento em chapa quente à temperatura de $60 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Após reduzir o volume da amostra para 4 mL, foi feita aferição do volume final da amostra com uso de água de milli-Q em balões volumétricos de 5 mL.

Para determinação do teor total dos metais uma alíquota da solução escoada e percolada, não filtrada, foi submetida a uma digestão ácida com uma mistura de

ácido nítrico, clorídrico e peróxido de hidrogênio (reagentes PA marca Merck), conforme metodologia descrita no método 3005 A (EPA, 1996) e posteriormente o teor de metais em solução foi determinado através de espectrometria de absorção atômica.

Além das análises do teor de metais pesados na forma solúvel e total, foi feita a determinação da quantidade total de sedimento transferida por escoamento superficial. Para realização desta determinação 100 mL da suspensão água + sedimentos eram colocados em tubos de snap-cap, pesados e colocados em estufa, de circulação de ar forçado, a 105 °C até atingir massa constante, que ocorreu após aproximadamente 24h. Para estas análises utilizaram-se três repetições a campo e duas de laboratório, sendo que, em alguns eventos pluviométricos devido ao baixo volume, realizaram-se apenas as repetições de campo.

Na condução dos trabalhos, toda a vidraria utilizada foi submetida à limpeza com HNO₃ 10 %, sendo mantida neste ácido por um período de, no mínimo, 24 horas, e após este período foi realizada uma lavagem tripla com água deionizada.

6.2.4 Análise estatística

A falta de “independência” entre os dados coletados das soluções escoada e percolada no solo, cobre solúvel e total, zinco solúvel e total ao longo do período de avaliação inviabiliza uma análise de regressão. Além disso, a impossibilidade de se controlar experimentalmente algumas variáveis, como o volume e o intervalo das precipitações, implica na não satisfação de todos os pressupostos da análise de variância. Por isso, optou-se nesse estudo em apresentar as médias das soluções escoada e percolada no solo, cobre solúvel e total, zinco solúvel e total nas soluções transferidas durante o cultivo do milho em 2006/07, com seus respectivos desvios padrões. Também, optou-se em apresentar as médias do total de Cu e Zn aplicado com o dejetos e o total transferido com as soluções escoada e percolada durante ciclo do milho.

6.3 Resultados e Discussão

6.3.1 Transferência de água e sedimento por escoamento superficial

A quantidade de água escoada superficialmente durante todo o período da cultura do milho foi relativamente menor onde foi aplicado dejetos. Essa tendência pode ser observada na tabela 13, indicando que as aplicações sucessivas de dejetos criaram condições para uma maior infiltração de água no solo, decorrentes das maiores produções de matéria seca das culturas onde os dejetos são aplicados (dados não apresentados). A maior produção de matéria seca das culturas ocasiona um maior acúmulo de MO no solo (Anexo B), como consequência se tem uma melhor estruturação do solo (BERWANGER, 2006). Além disso, a deposição de resíduos na superfície do solo representa a formação de uma barreira física para o escoamento superficial e também de proteção do solo contra o impacto da gota da chuva, que pode causar desestruturação e selamento superficial do solo, potencializando as transferências de solução por escoamento superficial.

Apenas no primeiro evento ocorrido aos três dias após aplicação do dejetos foi observado transferência de solução semelhante, onde não foi aplicado dejetos e onde foram aplicados sucessivamente $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos. Esse comportamento não foi observado no restante do ciclo do milho, onde, apesar de se ter sempre um alto coeficiente de variação, se teve a tendência de uma menor transferência de solução por escoamento onde foram aplicados $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos. A justificativa para esse comportamento seria a alteração causada na superfície do solo pela aplicação de altas doses de dejetos (BERTOL, 2005). Os dejetos possuem altas concentrações de sólidos podendo provocar alteração na capacidade de infiltração do solo, ocasionada pelo entupimento de poros e pela formação de crosta em sua superfície, isso logo após aplicação do dejetos ao solo. Segundo OLIVEIRA et al. (2000) a formação de crostas superficiais origina problemas de infiltração, de germinação e de emergência de plântulas. Estes autores ainda mencionam em seu trabalho que a aplicação de águas residuárias da suinocultura ocasionou selamento superficial no solo, independentemente da concentração de sólidos totais. Assim, a aplicação de águas residuárias da suinocultura deveria ser associada a práticas agrícolas que promovam

a escarificação do solo, visando ao rompimento do selamento superficial e ao aumento da capacidade de infiltração.

Tabela 13 - Transferência de solução por escoamento superficial durante o cultivo do milho no ano 2006/07, num solo onde haviam sido feitas 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos, desde o ano de 2000.

Evento ¹	Dose de dejetos líquidos de suínos, m ³ ha ⁻¹			
	Sem aplicação	20	40	80
	-----m ³ ha ⁻¹ -----			
3	30,7 ± 10,8 ²	10,3 ± 8,5	13,6 ± 16,2	31,7 ± 30,9
7	407,6 ± 310,2	426,7 ± 300,5	464,0 ± 18,5	365,0 ± 280,1
74	316,9 ± 218,4	237,3 ± 254,5	140,4 ± 61,5	132,2 ± 62,5
88	121,2 ± 38,6	153,3 ± 9,4	82,1 ± 11,0	76,4 ± 21,4
96	115,9 ± 105,6	311,7 ± 141,8	170,3 ± 45,0	262,8 ± 283,3
140	586,7 ± 0,0	448,9 ± 161,3	359,5 ± 247,0	368,1 ± 247,9
148	197,8 ± 39,1	122,5 ± 79,2	130,8 ± 59,5	58,8 ± 32,3
150	128,4 ± 84,1	219,1 ± 16,7	215,1 ± 137,1	100,0 ± 73,4
154	172,5 ± 120,3	88,7 ± 50,0	55,6 ± 23,3	46,7 ± 9,4

1 – Dias após aplicação do dejetos líquidos de suínos; 2 - Médias dos teores extraídos com seus respectivos desvios padrões.

As transferências de sedimento tiveram comportamento semelhante ao observado com a transferência de solução por escoamento superficial, onde se observou uma maior transferência de sedimento onde foi aplicado dejetos, no primeiro evento, três dias após aplicação do dejetos (Tabela 14). Porém, nos demais eventos, durante o restante do ciclo do milho, se teve a tendência de uma maior concentração de sedimento onde não foi aplicado dejetos e onde foram aplicados 20 e 40 m³ ha⁻¹ de dejetos. A maior transferência na primeira coleta após aplicação do dejetos, tem relação com a transferência de partículas do dejetos aplicado. Além disso, a aplicação de dejetos na superfície do solo altera a organização e a distribuição dos resíduos da cultura antecessora sobre a superfície do solo e, assim, quando da incidência de

precipitações ocorre transporte de partículas provenientes do próprio dejetos e do solo, como reportado por BERWANGER (2006).

Tabela 14 - Transferência de sedimento por escoamento superficial durante o cultivo do milho no ano 2006/07, num solo onde haviam sido feitas 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos, desde o ano de 2000.

Evento ¹	Dose de dejetos líquidos de suínos, m ³ ha ⁻¹			
	Sem aplicação	20	40	80
	-----m ³ ha ⁻¹ -----			
3	460,0 ± 130,8 ²	330,0	820,0	706,7 ± 212,0
7	746,7 ± 420,0	466,7 ± 110,6	686,7 ± 306,6	476,7 ± 101,2
74	416,7 ± 75,7	390,0 ± 355,1	396,7 ± 65,1	236,7 ± 23,1
88	336,7 ± 271,5	66,7 ± 58,6	256,7 ± 37,9	240,0 ± 88,9
96	336,7 ± 188,8	276,7 ± 256,6	170,0 ± 40,0	146,7 ± 30,6
140	200,0 ± 91,7	220,0 ± 81,9	313,3 ± 257,4	176,7 ± 60,3
148	356,7 ± 87,4	396,7 ± 194,0	270,0 ± 72,1	333,3 ± 135,8
150	1266,7 ± 385,0	863,3 ± 224,8	590,0 ± 277,1	533,3 ± 221,2
154	340,0 ± 156,2	160,0 ± 141,8	233,3 ± 40,4	146,7 ± 130,5

1 – Dias após aplicação do dejetos líquidos de suínos; 2 - Médias dos teores extraídos com seus respectivos desvios padrões.

A transferência total de solução por escoamento superficial durante todo o ciclo da cultura do milho foi de 2.077, 2.018, 1.618 e 1.441 m³ ha⁻¹ nas doses de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos, representando uma redução nas transferências de solução de 3, 21 e 31 % para os tratamentos com aplicação de 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos, em relação ao solo sem aplicação de dejetos.

A transferência total de sedimento foi de 915, 597, 674 e 401 kg ha⁻¹ nas doses de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos, o que representa uma redução na quantidade de sedimento transferida de 35, 26 e 56 % onde foram aplicados 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos, em comparação com o solo sem aplicação de dejetos. Assim pode se atribuir às aplicações sucessivas de dejetos a alteração nas propriedades físicas e na cobertura do solo a que reduzem as transferências de sedimento e solução por escoamento superficial. Contudo, cabe ressaltar que os sedimentos

transferidos nos tratamentos com aplicação do dejetos acabam potencializando as transferências de elementos por escoamento superficial, em função do acúmulo de elementos nas camadas superficiais do solo, como observado nas tabelas 6 e 7 (Estudo 1 deste trabalho).

6.3.2 Transferência de solução por percolação no solo

As aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos aumentaram as quantidades de água percolada avaliadas no sétimo ano (Tabela 15). As quantidades transferidas de solução foram de 205, 235, 284 e 379 m³ ha⁻¹ de solução, representando um aumento nas transferências, em relação ao tratamento testemunha de 13, 38 e 85 %, respectivamente para aplicação de 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos. O aumento das transferências de solução por percolação com aplicação de dejetos líquidos de suínos também foi observado por BASSO (2003) e BERWANGER (2006) nos primeiros anos de condução do experimento.

Com o decorrer do tempo, em geral, no solo sob plantio direto, sistema no qual a área experimental vem sendo conduzida, verifica-se um aumento de bioporos pela ação contínua de raízes e alta atividade da meso e macrofauna (WUEST, 2001). Os bioporos e a estrutura de boa qualidade do solo, graças ao seu não-revolvimento e o aumento no teor de MO no solo, permitem a formação de canais, os quais são mantidos intactos e contínuos no perfil do solo (GASSEN & KOCHHANN, 1998). A não-mobilização do solo e o aumento da matéria orgânica determinam, ao longo do tempo, um ambiente propício para a atividade de minhocas, larvas de insetos e de outros organismos e o aumento da atividade microbiana (AMARAL et al., 2004). Estes efeitos são potencializados nos tratamentos com aplicação de maiores doses de dejetos, em função do aumento no teor de MO do solo nas camadas superficiais (Anexo B), se tendo como resultado o aumento na quantidade de solução percolada no solo.

Tabela 15 - Transferência de solução por percolação durante o cultivo do milho no ano 2006/07, num solo onde haviam sido feitas 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos, desde o ano de 2000.

Evento ¹	Dose de dejetos líquidos de suínos, m ³ ha ⁻¹			
	Sem aplicação	20	40	80
	-----m ³ ha ⁻¹ -----			
7	66,1 ± 17,6 ²	57,5 ± 38,5	84,9 ± 3,2	47,8 ± 33,8
74	28,3 ± 24,6	30,3 ± 32,4	20,0 ± 32,0	118,5 ± 49,2
88	13,4 ± 15,2	20,3 ± 18,4	14,2	56,3
140	20,1 ± 23,7	15,3 ± 14,1	38,6 ± 33,7	34,2 ± 9,1
148	56,3	41,7	34,2 ± 24,5	70,8
154	21,7	65,6 ± 77,5	92,4 ± 43,2	51,0 ± 39,8

1 - Dias após aplicação do dejetos líquidos de suínos; 2 - Médias dos teores extraídos com seus respectivos desvios padrões.

6.3.3 Transferência de cobre e zinco por escoamento superficial no solo

A concentração de Cu-solúvel aumentou com a aplicação de dejetos líquidos de suínos (Tabela 16), (16,0, 32,0 e 64,0 kg ha⁻¹ de Cu, respectivamente, onde foi aplicado 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos). Além disso, como se observou no Estudo 1, o Cu adicionado via dejetos teve acúmulo predominantemente em formas biodisponíveis, inclusive com aumento na concentração da forma solúvel em água nas camadas superficiais do solo. Assim, a maior concentração de Cu-solúvel nas soluções transferidas por escoamento superficial é reflexo das quantidades adicionadas e do acúmulo de Cu em formas biodisponíveis no solo.

Tabela 16 - Transferência de cobre solúvel e total por escoamento superficial, durante o ciclo da cultura do milho no ano 2006/07, num solo com 17 aplicações de dejetos líquido de suínos.

Evento ¹	Dose de dejetos líquido de suínos, m ³ ha ⁻¹			
	Sem aplicação	20	40	80
Cu solúvel				
-----mg L ⁻¹ -----				
3	0,014 ± 0,006	0,021 ± 0,003	0,021 ± 0,011	0,058 ± 0,012
7	0,019 ± 0,005	0,044 ± 0,011	0,043 ± 0,018	0,050 ± 0,007
74	0,016 ± 0,004	0,029 ± 0,005	0,026 ± 0,004	0,036 ± 0,006
88	0,010 ± 0,003	0,013 ± 0,002	0,016 ± 0,004	0,024 ± 0,005
96	0,014 ± 0,003	0,018 ± 0,001	0,023 ± 0,003	0,024 ± 0,002
140	0,009 ± 0,003	0,016 ± 0,005	0,015 ± 0,002	0,026 ± 0,004
148	0,005 ± 0,002	0,007 ± 0,003	0,007 ± 0,004	0,013 ± 0,003
150	0,006 ± 0,002	0,012 ± 0,002	0,016 ± 0,010	0,014 ± 0,005
154	-	-	-	-
Cu total				
3	0,086 ± 0,011 ²	0,074 ± 0,028	0,160 ± 0,054	0,175 ± 0,081
7	0,035 ± 0,032	0,081 ± 0,020	0,110 ± 0,026	0,127 ± 0,039
74	0,125 ± 0,068	0,076 ± 0,048	0,124 ± 0,056	0,171 ± 0,065
88	0,017 ± 0,001	0,019 ± 0,024	0,071 ± 0,078	0,137 ± 0,087
96	0,022	0,064	0,069	0,136
140	0,047 ± 0,007	0,067 ± 0,027	0,044 ± 0,012	0,071 ± 0,02
148	0,035 ± 0,028	0,264 ± 0,097	0,229 ± 0,169	0,308 ± 0,057
150	0,097 ± 0,124	0,103 ± 0,094	0,190 ± 0,132	0,227 ± 0,121
154	0,091 ± 0,027	0,056 ± 0,057	0,060 ± 0,011	0,117 ± 0,016

1 – Dias após aplicação do dejetos líquido de suínos; 2 - Médias dos teores extraídos com seus respectivos desvios padrões.

As maiores concentrações de Cu-solúvel foram observadas nas primeiras coletas após a aplicação do dejetos. Isso pode ser justificado por um aumento no teor solúvel do elemento nas camadas superficiais do solo (L'HERROUX et al., 1997; HSU & LO, 2000; GRÄBER et al., 2005), em função da aplicação em superfície do

dejetos e devido ao transporte de partículas de dejetos que estavam na superfície do solo ou sobre os resíduos vegetais. Este fato também foi observado por BERTOL (2005), que observou maiores concentrações de Cu e Zn nos primeiros eventos pluviométricos, em soluções de escoamento superficial provenientes de área com aplicação de dejetos líquidos de suínos. Com o passar do tempo é provável que se tenha tido uma redução na disponibilidade de Cu no solo, em função do aumento de sua força de adsorção aos colóides do solo e também devido à absorção pelas plantas de milho, que se refletem na redução da concentração de Cu-solúvel na solução transferida por escoamento superficial no solo.

Os teores totais de Cu e Zn tiveram comportamento um pouco diferenciado em relação às suas formas solúveis durante o ciclo do milho. Contudo, as concentrações totais de Cu e Zn também foram maiores nas primeiras coletas após a aplicação do dejetos, assemelhando-se ao que aconteceu com a concentração de sedimentos. Observou-se um novo pico de transferências nas coletas realizadas aos 148 e 150 dias após aplicação do dejetos, quando se observou altas concentrações de sedimento nas soluções transferidas. Esse fato reflete a importância na transferência de Cu e Zn na forma particulada, adsorvidos ou fazendo parte da constituição dos sedimentos transferidos.

Com relação às transferências de Zn-solúvel não se observou uma tendência clara com relação às transferências por escoamento superficial no solo (Tabela 17). Contudo, pode se observar uma tendência de maior concentração de Zn-solúvel nos tratamentos com aplicações sucessivas de dejetos, como observado nas transferências de Cu-solúvel por escoamento superficial. Além disso, como observado para o Cu na coleta realizada três dias após aplicação do dejetos, se observa uma maior concentração de Zn na solução proveniente do tratamento com aplicação de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos. Contudo, também se observa um alto desvio padrão em todas as coletas realizadas.

Tabela 17 - Transferência de zinco solúvel e total por escoamento superficial durante o ciclo da cultura do milho no ano 2006/07, num solo com 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos.

Evento ¹	Dose de dejetos líquidos de suínos, m ³ ha ⁻¹			
	Sem aplicação	20	40	80
Zn solúvel				
-----mg L ⁻¹ -----				
3	0,116 ± 0,017	0,083 ± 0,010	0,090 ± 0,010	0,187 ± 0,137
7	0,123 ± 0,025	0,119 ± 0,016	0,093 ± 0,051	0,119 ± 0,025
74	0,074 ± 0,020	0,102 ± 0,040	0,081 ± 0,009	0,085 ± 0,025
88	0,142 ± 0,025	0,097 ± 0,026	0,147 ± 0,027	0,155 ± 0,039
96	0,090 ± 0,039	0,133 ± 0,030	0,087 ± 0,022	0,135 ± 0,039
140	0,065 ± 0,001	0,111 ± 0,015	0,084 ± 0,019	0,105 ± 0,025
148	0,068 ± 0,004	0,082 ± 0,022	0,043 ± 0,009	0,055 ± 0,031
150	0,027 ± 0,002	0,051 ± 0,013	0,035 ± 0,012	0,082 ± 0,058
154	0,057 ± 0,029	0,082 ± 0,037	0,044 ± 0,026	0,056 ± 0,030
Zn total				
3	0,352 ± 0,087	0,253 ± 0,050	0,409 ± 0,106	0,469 ± 0,278
7	0,499 ± 0,180	0,501 ± 0,069	0,579 ± 0,266	0,696 ± 0,323
74	0,187 ± 0,079	0,209 ± 0,076	0,345 ± 0,067	0,364 ± 0,044
88	0,292 ± 0,083	0,230 ± 0,119	0,257 ± 0,036	0,377 ± 0,097
96	0,187	0,415	0,185	0,230
140	0,104 ± 0,046	0,215 ± 0,044	0,096 ± 0,024	0,204 ± 0,067
148	0,200 ± 0,057	0,243 ± 0,076	0,226 ± 0,068	0,275 ± 0,054
150	0,359 ± 0,095	0,547 ± 0,059	0,428 ± 0,251	0,614 ± 0,082
154	0,263 ± 0,090	0,226 ± 0,052	0,251 ± 0,028	0,242 ± 0,014

1 – Dias após aplicação do dejetos líquidos de suínos; 2 - Médias dos teores extraídos com seus respectivos desvios padrões.

Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (2005), a solução escoada superficialmente e posteriormente coletada se enquadra na classe 3 da classificação para águas doces. Esta classe de águas é aquela que pode ser destinada ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional

ou avançado, à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, à pesca amadora, à recreação de contato secundário e à dessedentação de animais.

Os teores de Cu-solúvel encontrados nas soluções do escoamento superficial, onde foi aplicado dejetos, estão todos bem acima do limite estabelecido pelo CONAMA, que é de $0,013 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu dissolvido (Tabela 16). Isso demonstra que as sucessivas aplicações causam um acúmulo excessivo de Cu no solo, o qual se torna suscetível a transferências para o meio, podendo contaminar fontes de água tornando-as impróprias para o consumo humano, ou causando outros efeitos indesejáveis. Chama a atenção o fato de que onde não foi aplicado dejetos, as concentrações nas soluções estiveram muito próximas do limite. Por outro lado, as concentrações de Zn-total foram muito menores do que os $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 13), estabelecido pelo CONAMA (2005) como limite crítico para este tipo de água.

A quantidade de Cu-total transferido durante o ciclo do milho (entre outubro de 2006 e abril de 2007) foi de 115, 154, 164 e 158 g ha^{-1} , onde não foi aplicado dejetos e onde foram aplicados 20, 40 e $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos, respectivamente (Tabela 18). Isso representou a transferência de 7,8, 4,9 e 2,1 %, do Cu-total aplicado com 20, 40 e $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos, respectivamente, sendo que neste cálculo foi subtraída a transferência ocorrida onde não foi aplicado o dejetos. Para o Zn as quantidades transferidas foram bem maiores chegando a 480, 667, 524 e 530 g ha^{-1} , onde foram aplicados 20, 40 e $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos. Contudo, quando se subtrai a quantidade transferida onde não aplicado dejetos, a transferência atingiu 36, 4,4 e 2,5 % do total aplicado, via dejetos, antes da implantação da cultura do milho. Com isso verifica-se que as quantidades transferidas de Cu e Zn por escoamento superficial são significativas onde foram aplicados 40 e $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos, mas foram particularmente relevantes quando da aplicação de $20 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos. A maior transferência de Cu, quando da aplicação de $20 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos, pode ser explicada pelo fato de que a quantidade transferida de cada elemento é resultante da sua concentração em solução e do volume de solução transferida.

Tabela 18 - Quantidades totais aplicadas de Cu e Zn e quantidades transferidas na forma total, particulada e solúvel nas soluções transferidas por escoamento superficial, durante o ciclo da cultura do milho ano 2006/07, num solo com 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos.

Dose	QA ¹		Cobre			Zinco		
	Cu	Zn	Total	Particulado	Solúvel	Total	Particulado	Solúvel
m ³ ha ⁻¹	---kg ha ⁻¹ ---		-----g ha ⁻¹ -----					
0	-	-	115	92 (80) ³	23 (20) ⁴	480	317 (66) ³	163 (34) ⁴
20	0,50	0,52	154 (7,8) ²	104 (68)	50 (32)	667 (36) ²	439 (66)	228 (34)
40	1,00	1,04	164 (4,9)	126 (77)	38 (23)	524 (4,4)	395 (75)	128 (25)
80	2,00	2,08	158 (2,1)	114 (72)	44 (28)	531 (2,5)	357 (67)	174 (33)

1- Quantidade aplicada do elemento via dejetos líquidos de suínos, na forma total. 2 - Os números entre parênteses representam a porcentagem de transferência do elemento em relação ao Cu e Zn aplicado via dejetos, descontando-se o valor das transferências no tratamento testemunha. 3 - Porcentagem do elemento transferido na forma particulada, em relação à fração total transferida. 4 - Porcentagem do elemento transferido na forma solúvel, em relação à fração total transferida.

A maior parte do cobre na solução escoada foi detectada na forma particulada representando 80, 68, 77 e 72 % do total transferido por escoamento superficial, respectivamente para as doses de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos (Tabela 18). Comportamento semelhante também foi observado BERTOL (2005), que ainda menciona que praticamente todo o Cu presente em soluções escoadas superficialmente encontrava-se particulado em sedimento mais grosseiro e/ou em sedimento em suspensão nas soluções transferidas. Entretanto, cabe ressaltar que nas maiores doses de dejetos a concentração de cobre total é maior e, como está em equilíbrio com a fração da solução do solo, a concentração do Cu na forma livre tende a aumentar. Por sua vez, as quantidades transferidas de Zn foram maiores que as observadas para o Cu (Tabela 18), porém a distribuição entre as formas particuladas e solúveis foram semelhantes, sendo a fração particulada do Zn em solução de 66, 66, 75 e 67 % onde não foi aplicado dejetos e onde foi aplicado 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹. Desta forma pode-se inferir que, a maior parte do Cu e do Zn presentes nas soluções escoadas superficialmente no solo se encontram adsorvidos ou fazendo parte da constituição dos sedimentos nas soluções transferidas por escoamento superficial.

6.3.4 Transferência de cobre e zinco por percolação no solo

As transferências de cobre e zinco por percolação apresentaram grandes variações, principalmente para o cobre, em todas as coletas realizadas durante o ciclo do milho (Tabelas 19 e 20). Contudo, apesar do alto desvio padrão observado se percebe uma maior tendência de transferência de Cu na forma total e solúvel nas primeiras coletas realizadas após a aplicação do dejetos (Tabela 19).

A grande variação nas transferências de Cu por percolação é um indicio de transferência deste elemento por fluxo preferencial no perfil do solo. Isso se justifica pela alta afinidade deste elemento por compostos orgânicos solúveis em solução (HAN & THOMPSON, 2003; ASHWORTH & ALLOWAY, 2007). Desta forma, o Cu transferido não interage com os colóides de solo, por que normalmente o Cu é transferido via macroporos que possuem uma proteção em suas paredes, dificultado assim a interação entre a solução e as partículas de solo (ALLOWAY, 1995; GRÄBER et al., 2005). Tanto o Cu como o Zn podem ser transportados adsorvidos em substâncias húmicas na forma de complexos móveis no perfil do solo (GRÄBER et al., 2005). Contudo, de acordo com ALLOWAY, (1995) e ANDERSEN et al. (2004) a constante de estabilidade do complexo formado é maior para Cu em relação ao Zn, por isso a mobilidade do Cu seria mais influenciada pela presença de substâncias húmicas em suspensão.

As concentrações de Cu e Zn encontradas são inferiores às obtidas por BARROS et al., (2003) que trabalhou com aplicação de águas residuárias de suinocultura após a utilização de tratamento integrado, em colunas deformadas de solo, observando concentrações máximas nas soluções percoladas de Zn próximas a $0,35 \text{ mg L}^{-1}$ e de Cu próxima a $0,06 \text{ mg L}^{-1}$, o que se assemelha ao obtido no presente trabalho. Estes autores citam ainda que, dos solos estudados, o solo argiloso foi o que apresentou maior capacidade de adsorção de Cu e Zn fazendo o comparativo com solos de textura média e arenosa, no tratamento integrado, diminuindo o potencial poluente das águas residuárias de suinocultura.

Tabela 19 - Transferência de cobre solúvel e total por percolação durante o ciclo da cultura do milho no ano 2006/07, num solo com 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos.

Evento ¹	Dose de dejetos líquidos de suínos, m ³ ha ⁻¹			
	Sem aplicação	20	40	80
Cu solúvel				
-----mg L ⁻¹ -----				
7	0,011 ± 0,003	0,041 ± 0,056	0,007 ± 0,002	0,030 ± 0,022
74	0,013 ± 0,002	0,048 ± 0,057	0,013 ± 0,003	0,030 ± 0,018
88	0,017	0,230 ± 0,299	0,003	0,036
140	0,017 ± 0,006	0,016 ± 0,005	0,013 ± 0,001	0,020 ± 0,003
148	0,006	-	0,002 ± 0,001	0,001
154	-	-	-	-
Cu total				
7	0,022 ± 0,015	0,038 ± 0,021	0,027 ± 0,009	0,067 ± 0,032
74	0,020 ± 0,018	0,173 ± 0,074	0,126 ± 0,134	0,140 ± 0,193
88	0,037	0,168 ± 0,206	0,009	0,024
140	0,043 ± 0,005	0,033 ± 0,026	0,024 ± 0,016	0,043 ± 0,021
148	0,070	0,051	0,092 ± 0,013	0,111
154	0,067 ± 0,041	0,103	0,036 ± 0,021	0,072 ± 0,005

1 - Dias após aplicação do dejetos líquidos de suínos; 2 - Médias dos teores extraídos com seus respectivos desvios padrões.

As quantidades totais transferidas de Cu durante o ciclo do milho (entre outubro de 2006 e abril de 2007) foram de 9,5, 14,0, 12,0 e 38,5 g ha⁻¹, onde não foi aplicado e onde foi aplicado 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos (Tabela 21). Isso representou a transferência de 0,9, 0,2 e 1,4 %, do total de Cu aplicado com 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹, subtraindo-se as transferências ocorridas onde não foi aplicado dejetos. Para o Zn as quantidades foram semelhantes às observadas para o Cu, sendo de 8,4, 7,2, 12,6 e 24,0 g ha⁻¹, onde não foi aplicado e onde foi aplicado 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos, respectivamente. Contudo, as quantidades transferidas, em relação ao total de Zn aplicado antes da implantação da cultura do milho, foram de 0,4 e 0,8 %, respectivamente para as doses de 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos. Por outro lado às transferências de Zn no tratamento com aplicação de 20 m³ ha⁻¹ de dejetos foram menores do que as ocorridas onde não havia sido aplicado. Com isso verifica-se que as quantidades transferidas de Cu e Zn via percolação são insignificantes e pouco representativas com a aplicação de 20 e 40 m³ ha⁻¹ de dejetos, mas são expressivas

quando da aplicação de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos, resultante de uma maior migração de Cu e Zn no perfil do solo, ocasionada pelo acúmulo de Cu e Zn nas camadas superficiais do solo, resultante das 17 aplicações de dejetos feitas até então.

Tabela 20 - Transferência de zinco solúvel e total por percolação durante o ciclo da cultura do milho no ano 2006/07, num solo com 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos.

Evento ¹	Dose de dejetos líquidos de suínos, $\text{m}^3 \text{ ha}^{-1}$			
	Sem aplicação	20	40	80
Zn solúvel				
-----mg L ⁻¹ -----				
7	0,015 ± 0,004 ²	0,023 ± 0,010	0,016 ± 0,008	0,028 ± 0,004
74	0,021 ± 0,012	0,022 ± 0,001	0,018 ± 0,008	0,026 ± 0,007
88	0,029	0,032 ± 0,011	0,028	0,024
140	0,032 ± 0,002	0,039 ± 0,011	0,035 ± 0,020	0,036 ± 0,001
148	0,018	0,006	0,008 ± 0,003	0,004
154	0,048 ± 0,014	0,060 ± 0,027	0,059 ± 0,010	0,055 ± 0,001
Zn total				
7	0,022 ± 0,004	0,026 ± 0,011	0,042 ± 0,006	0,043 ± 0,014
74	0,036 ± 0,026	0,067 ± 0,024	0,052 ± 0,025	0,086 ± 0,027
88	0,033	0,039 ± 0,012	0,009	0,055
140	0,030 ± 0,002	0,051 ± 0,034	0,056 ± 0,040	0,060 ± 0,018
148	0,061	0,007	0,018 ± 0,003	0,003
154	0,050 ± 0,003	0,068	0,061 ± 0,008	0,086 ± 0,013

1 - Dias após aplicação do dejetos líquidos de suínos; 2 - Médias dos teores extraídos com seus respectivos desvios padrões.

As quantidades totais transferidas de Cu e Zn foram bem maiores que as relatadas em outros trabalhos desenvolvidos em países Europeus como o de MOOLENAAR & LEXMOND (1998) que estimou em um estudo de balanço que a percolação de Cu e Zn era de $8,1$ e $0,6 \text{ g ha}^{-1}$ por ano, respectivamente, independentemente do sistema de cultivo adotado. Entretanto, as quantidades detectadas por BENGSTSSON et al. (2006) em soluções percoladas de solos, em fazendas do Nordeste da Suíça com cultivos fertilizados com resíduos orgânicos, foram semelhantes e em alguns tratamentos até superiores, chegando a 57 ± 33 e $16 \pm 11 \text{ g ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, respectivamente para o Cu e Zn em um dos solos avaliados.

Contudo, a concentração na camada superficial do solo estudado era de 9,6 e 43 mg kg⁻¹, respectivamente para Cu e Zn, sendo desta forma as concentrações bem menores que as encontradas neste trabalho.

Tabela 21 - Quantidades totais aplicadas de Cu e Zn e quantidades transferidas na forma total, particulada e solúvel nas soluções transferidas por percolação, durante o ciclo da cultura do milho ano 2006/07, num solo com 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos.

Dose	QA ¹		Cobre			Zinco		
	Cu	Zn	Total	Particulado	Solúvel	Total	Particulado	Solúvel
m ³ ha ⁻¹	---kg ha ⁻¹ ---		-----g ha ⁻¹ -----					
0	-	-	9,5	7,8 (82) ³	1,7 (18) ⁴	8,4	3,8 (45) ³	4,6 (55) ⁴
20	0,50	0,52	14,0 (0,9) ²	8,2 (58)	5,8 (42)	7,2	1,0 (14)	6,2 (86)
40	1,00	1,04	11,9 (0,2)	10,4 (87)	1,5 (13)	12,6 (0,4) ²	4,0 (32)	8,6 (68)
80	2,00	2,08	38,5 (1,4)	30,9 (80)	7,6 (20)	24,0 (0,8)	13,9 (58)	10,1 (42)

1 - Quantidade aplicada do elemento via dejetos líquidos de suínos, na forma total. 2 - Os números entre parênteses representam a porcentagem de transferência do elemento em relação ao Cu e Zn aplicado via dejetos, descontando-se o valor das transferências no tratamento testemunha. 3 - Porcentagem do elemento transferido na forma particulada, em relação à fração total transferida. 4 - Porcentagem do elemento transferido na forma solúvel, em relação à fração total transferida.

A maior parte do cobre na solução percolada no solo foi detectada na forma particulada, sendo de 82, 58, 87 e 80 % para o Cu respectivamente, onde não foi aplicado e onde foram aplicados 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos. Desta forma fica clara a baixa disponibilidade do Cu em solução em função da migração deste elemento predominantemente na forma particulada e não na forma solúvel (Tabela 21). Por outro lado, as transferências de Zn na forma particulada foram de 45, 14, 32 e 58 % do total transferido, respectivamente para os tratamentos com aplicação de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos. Resultados semelhantes foram obtidos por CITEAU et al. (2003), que trabalhou em solos com altos teores de Zn no norte da França, com predomínio de Zn em formas solúveis nas soluções percoladas no solo. Essas transferências indicam um comportamento diferenciado do Zn com maior migração em formas solúveis, diferente do Cu cuja migração foi preferencialmente na forma particulada.

6.4 Considerações finais

A transferência de solução por escoamento superficial diminuiu e as transferências por percolação aumentam com aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos.

As transferências de cobre e zinco do solo são significativas e ocorrem predominantemente por escoamento superficial. Contudo, a aplicação da maior dose ($80\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$) ocasiona aumentos nas quantidades transferidas de cobre e zinco por percolação no solo.

A maior proporção do cobre e do zinco na solução escoada encontra-se na forma particulada independentemente da dose aplicada de dejetos líquidos de suínos. Por sua vez, na solução percolada no solo a maior proporção de zinco transferido encontra-se na forma solúvel, enquanto que para o cobre a forma particulada é predominante.

7.0 CONCLUSÕES

O uso intensivo de dejetos líquidos de suínos durante sete anos, ou seja, dezessete aplicações proporcionam acúmulos de cobre e zinco no solo, mas em concentrações abaixo dos limites críticos estabelecidos pela literatura. Porém estes limites podem ser alcançados dentro de alguns anos com a seqüência das aplicações.

O cobre demonstra uma maior tendência de acúmulo no solo, enquanto o zinco de maior transferência no ambiente. O acúmulo de cobre e zinco no solo ocorre em formas biodisponíveis, sendo o cobre acumulado em sua maioria nas frações orgânicas e minerais, enquanto o zinco em frações minerais no solo.

O zinco demonstra uma maior capacidade de transferência no ambiente sendo a principal forma de transferência de cobre e zinco a solução escoada superficialmente no solo e predominantemente na forma particulada, sendo pequenas as quantidades transferidas na forma solúvel.

As transferências de cobre e zinco por percolação são pouco significativas.

9.0 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPECS – **Associação Brasileira da Indústria Produtora e Exportadora de Carne Suína**. Relatórios, 2006. 2007. Disponível em www.abipecs.com.br .

ABREU, C. A.; LOPES, A. S.; SANTOS, G. Micronutrientes. In: NOVAIS, R. F. et al., (Eds) **Fertilidade do Solo**. Viçosa, MG. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 645 – 736.

ABREU JÚNIOR, C. H. et al. Uso agrícola de resíduos orgânicos potencialmente poluentes: propriedades químicas do solo e produção vegetal. **Tópicos Especiais em Ciência do Solo**, v. 4, n. 4, p. 391-470, 2005.

AHNSTROM, Z. S.; PARKER, D. R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. **Soil Science Society of American Journal**, v. 63, n. 6, p. 1650-1658, 1999.

AHUMADA, I.; MENDOZO, J.; ASCAR, I. Sequential extraction of heavy metals in soil irrigated wastewater. **Communications in Soil Science and Plant Analysis** v. 30, n. 9-10, p. 1507-1519, 1999.

ALLEONI, L. R. F. et al. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e de cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum**, v. 27, n. 1, p. 729-737, 2005.

ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**. 2nd. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. 368 p.

AL-WABEL M. A. et al. Solution chemistry influence on metal mobility in biosolids-amended soils. **Journal Environmental Quality**, v. 31, n. 4, p. 1157-1165, 2002.

AMARAL, A. S. et al. Movimentação de partículas de calcário no perfil de um cambissolo em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, n. 2, p. 359-367, 2004.

ANDERSEN, M. K. et al. Content, distribution, and solubility of cadmium in arable and forest soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 66, n. 6, p. 1829–1835, 2002.

ANDRIGUETTO, J. M. et al. **Nutrição animal: As bases e os fundamentos da nutrição animal**. 4^o ed. São Paulo. Ed Nobel.. v. 1, 1981. 394 p.

ASHWORTH, D. J.; ALLOWAY, B. J. Complexation of copper by sewage sludge-derived dissolved organic matter: effects on soil sorption behaviour and plant uptake. **Water Air Soil Pollution**, v. 182, n. 1, p. 187–196, 2007.

ASHWORTH, D. J.; ALLOWAY B. J. Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. **Environmental Pollution**, v. 127, n. 1, p. 137–144, 2004.

BARROS, L. S. S.; AMARAL, L. A.; LUCAS JÚNIOR, J. Poder poluente de águas residuárias de suinocultura após utilização de um tratamento integrado. **Brazilian Journal of Veterinary Research and Animal Science**. v. 40, n. Suplemento, p. 126-135, 2003.

BARROW, N. J. Reaction of anions and cations with variable-charge soils. **Advances in Agronomy**, v. 38, p. 183-230, 1985.

BASSO, C. J. Dejeito líquido de suínos: II-Perdas de nitrogênio e fósforo por percolação no solo sob plantio direto. **Ciência Rural**, v. 35, n. 6, p. 1305-1312, 2005.

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

BAYER, C.; 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.

BENGTSSON, H. et al. Cadmium, copper and zinc leaching and surface run-off losses at the Öjebyn farm in Northern Sweden—Temporal and spatial variation. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 113, n. 1, p. 120–138, 2006.

BENGTSSON, H. et al. Field balances of some mineral nutrients and trace elements in organic and conventional dairy farming—a case study at Öjebyn Sweden. **European Journal of Agronomy**, v. 20, n. 1, p.101–116, 2003.

BERWANGER. A. L. **Alterações e transferências de fósforo do solo para o meio aquático com o uso de dejeito líquido de suínos**. 2006. 105 f. Dissertação

(Mestrado em Ciência do Solo). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

BERTOL O. J. et al. Perdas de solo e água e qualidade do escoamento superficial associadas à erosão entre sulcos em área cultivada sob semeadura direta e submetida às adubações mineral e orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 781-792, 2007.

BERTOL, O. J. **Contaminação da água de escoamento superficial e da água percolada pelo efeito de adubação mineral e adubação orgânica em sistema de semeadura direta**. 2005. 209 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

BERTONI, J. C. **Fracionamento de Cd, Cu, Pb e Zn em solos oxídicos: proposta de metodologia e sua aplicabilidade para área contaminada**. 2003. 117 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2003.

BORGES, M. R.; COUTINHO, E. L. M. Metais pesados do solo após aplicação de bio sólido. I - Fracionamento. **Revista Brasileira de Ciência Solo**, v. 28, n. 3, p. 543-555, 2004.

BONAZZI, G.; CORTELLINI, L.; PICCININI, S. Presenza di rame e zinco nei liquami suinicoli e rischio di contaminazione dei suoli. **L'Informatore Agrario**, v. 36, p. 55-59, 1994.

BUSINELLI, M. et al. Complexation capacity of dissolved organic matter from pig slurry: A gel filtration and dialysis study. **Water Air and soil pollution**, v. 113, n. 1, p. 385-394, 1999.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E., ed. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal, CNPQ; FAPESP; POTAFOS, 2001. 599 p.

CANDELARIA, L. M.; CHANG, A. C. Cadmium activities, solution speciation, and solid phase distribution of Cd in cadmium nitrate and sewage sludge-treated soil systems. **Soil Science**, v. 162, n. 10, p. 722-732, 1997.

CANELLAS, L. P. et al. Adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2} em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. **Ciência Rural**, v. 29, n. 1, p. 21-26, 1999.

CEC – COUNCIL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. [Online] **Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture**. Official Journal, v. 181, p. 6-18, 1986. <Homepage: http://www.europa.eu.int/eurlex/en/consleg/pdf/1986/en_1986L0278_do_001.pdf.

CERETTA, C. A. et al. Dejeito líquido de suínos: I - perdas de nitrogênio e fósforo na solução escoada na superfície do solo, sob plantio direto. **Ciência Rural**, v. 35, n. 6, p.1296-1304, 2005.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas**. São Paulo, 2001.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas – critérios para projeto e operação** – Manual Técnico, P-4.230, 1999. 32p.

CHANG, A. C. et al. **Developing Human Health-related Chemical Guidelines for Reclaimed Water and Sewage Sludge Applications in Agriculture**. World Health Organization, 2002.

CITEAU, L. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 217, p. 11-19, 2003.

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**. 10. ed. Porto Alegre: SBCS: NRS: UFRGS, 2004. 400 p.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução no 375/2006**, de 29/8/2006. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano/>. 29 Set. 2006.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA Nº 357**, de 17 de março de 2005.

DARTORA, V.; PERDOMO, C. C.; TUMELERO, I. L. **Manejo de dejetos suínos**. Concórdia: EMBRAPA Suínos e Aves. **Boletim informativo de pesquisa – BIPERS n. 11**, 1998.

EMBRAPA – Centro Nacional de Pesquisa Agropecuária de Solos (Rio de Janeiro) **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999, 412p.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análises de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 1997. 212p.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3005A**. Acid digestion of waters for total recoverable or dissolved metals for analysis by flaa or icp spectroscopy, 1996.<[http// www.epa.gov/sw-846/pdfs/3005A.pdf](http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3005A.pdf)> (20 apr. 2006).

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3050B**. Acid digestion of sediments, sludges, and soils, 1996.<[http// www.epa.gov/sw-846/pdfs/3005A.pdf](http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3005A.pdf)> (20 apr. 2006).

EPAGRI - Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina. Conheça a qualidade fertilizante do esterco de suínos. Chapecó: Epagri, Centro de Pesquisa para Pequenas Propriedades , 1997. **Boletim Técnico 168**.

ENSMINGER, M. E.; PARKER, R. O. **Swine Science**, 6th ed. Danville: Interstate Publishers, 1997, p. 55-56.

EVANGELOU, V. P. **Environmental soil and water chemistry**: principles and applications. New York: Wiley-Interscience, 1998, 252 p.

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

FILEP, G. **Soil chemistry**: Processes and constituents. Budapeste: Akadémiai Kiadó, 1999. 330 p.

GASSEN, D. N.; KOCHHANN, R. A. Benefícios da fauna do solo de plantio direto. In: NUERNBERG, N.J., ed. **Conceitos e fundamentos do sistema plantio direto**. Lages: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo/Núcleo Regional Sul, 1998. p.151-160.

GESSEL, P. D. et al. Rate of fall-applied liquid swine manure: Effects on runoff transport of sediment and phosphorus. **Journal Environmental Quality**, v. 33, n. 5, p. 1839-1844, 2004.

GIUSQUIANI, P. L. et al. Fate of pig sludge liquid fraction in calcareous soil: agricultural and environmental implications. **Journal of Environmental Quality**, v. 27, n. 2, p. 364–371, 1998.

GRÄBER, I. et al. Accumulation of Copper and Zinc in Danish Agricultural Soils in Intensive Pig Production Areas. **Danish Journal of Geography**, v. 105, n. 2, p. 15-22, 2005.

GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: **Tópicos em Ciência do Solo**. v. 4, p. 345-382, 2005.

GUIVANT, J. S.; MIRANDA, C. R. (Orgs). **Desafios para o desenvolvimento sustentável da suinocultura: uma abordagem multidisciplinar**. Chapecó: Argos. 2004, 332 p.

HAN, N.; THOMPSON, M. L. Impact of dissolved organic matter on copper mobility in aquifer material. **Journal Environmental Quality**, v. 32, n. 5, p. 1829-1836, 2003a.

HAN, F. X. et al. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 1, p. 113–120, 2003b.

HAN, F. X. et al. Accumulation, distribution and toxicity of copper in soils of catfish pond receiving periodic copper sulfate applications. **Journal Environmental Quality**, v. 30, n. 3, p. 912–919, 2001a.

HAN, F. X.; HARGREAVES, J.; KINGERY, W. L.; HUGGETT, D. B.; SCHLENK, D. K. Accumulation, distribution and toxicity of copper in soils of catfish pond receiving periodic copper sulfate applications. **Journal Environmental Quality**, v. 30, p. 912–919, 2001b.

HAN, F. X. et al. Accumulation of heavy metals in a long-term poultry waste amended soil. **Soil Science**, v. 165, n. 3, p. 260–268, 2000.

HE, Z. L. et al. Transport of heavy metals in surface runoff from vegetable and citrus fields. **Soil Science Society of America Journal**, v. 68, n. 5, p. 1662-1669, 2004.

HSU, J. H.; LO, S. L. Effect of composting on characterization and leaching of copper, manganese, and zinc from swine manure. **Environmental Pollution**, v. 114, n. 1, p. 119–127, 2000.

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, p. 331–378, 1244 p.

IWEGBUE, C. M. A. et al. Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in composts and compost-amended soils. **African Journal of Biotechnology**, v. 6, n. 2, p. 67-78, 2007.

JEMISON, J.M.; FOX, R. H. Estimation of zero-tension pan lysimeter collection efficiency. **Soil Science**, v.154, n.2, p-85-94, 1992.

JONDREVILLE, C.; REVY, P. S.; DOURMAD, J. Y. Dietary means to better control the environmental impact of copper and zinc by pigs from weaning to slaughter. **Livestock Production Science**, v. 84, n. 2, p. 147-156, 2003.

KABALA, C.; SINGH, B. R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in vicinity of a copper smelter. **Journal Environmental Quality**, v. 30, n. 2, p. 485-492, 2001.

KABATA-PENDIAS, A.; ADRIANO, D.C. Trace metals. In: RECHCIGL, J.E. (Ed.) **Soil amendments and environmental quality**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1995. p.139-167.

KANG, X.; BLEAM, W.; HELMKE, P. A. Studies of the nature of Cu^{2+} and Pb^{2+} binding sites in soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 11, p. 2211–2221, 1997.

KARATHANASIS, A. D. Subsurface migration of copper and zinc mediated by soil colloids. **Science Society of America Journal**, v. 63, n. 4, p. 830-838, 1999.

KARLSSON, T.; PERSSON, P.; SKYLLBERG, U. Complexation of copper (II) in organic soils and in dissolved organic matter – EXAFS evidence for chelate ring structures. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 8, p. 2623–2628, 2006.

KONZEN, E. A. Dejetos de suínos fermentados em biodigestores e seu impacto ambiental como insumo agrícola. In: **SEMINÁRIOS TÉCNICOS DE SUINOCULTURA. 7 SIMPÓSIO GOIANO DE AVICULTURA E SIMPÓSIO DE SUINOCULTURA**, 2, 2005, Goiânia; **Anais...**, Goiânia, GO, 2005.

KONZEN, E.A. Fertilização de lavoura e pastagem com dejetos suínos e cama de aves. **V SEMINÁRIO TÉCNICO DA CULTURA DO MILHO**, 5., 2003, Videira. **Anais...**, Videira, SC, 2003.

L'HERROUX, L. et al. Behaviour of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France). **Environmental Pollution**, v. 97, n. 1, p. 119-130, 1997.

LIANG, L.; MCCARTHY, J. F. Collidal transport of metal contaminants in groundwater. In: Allen, H. E.; Huang, C. P.; Bailey, G. W.; and Bowers, A. R. **Metal speciation and contamination of soil**. Ed. Lewis, 1994, 358 p.

LIMA, M. C. et al. Especiação de cobre e chumbo em sedimento do rio tubarão (sc) pelo método Tessier. **Quimica Nova**, v. 24, n. 6, p. 734-742, 2001.

LINDNER, E. A. **Diagnóstico da suinocultura e avicultura em Santa Catarina**. Florianópolis: FIESC-IEL, 1999 1 CD -ROM.

LOGAN, T. J. et al. Field Assessment of sludge metal bioavailability to crops: sludge rate response. **Journal Environmental Quality**, v. 26, n. 2, p. 534-550, 1997.

MAHAN, D. C.; SHIELDS Jr., R. G. Macro and micromineral composition of pigs from birth to 145 kg of body weight. **Journal Animal Science**, v. 76, n. 2, p. 506-512, 1998.

MASON, Y.; AMMANN, A. U.; SIGG, L. Behavior of heavy metals, nutrients, and McBRIDE, M. B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Advance Soil Science**, v. 10, n. 1, p. 1-55, 1999.

MATTIAS, J. L. **Metais pesados em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos em duas microbacias hidrográficas de Santa Catarina**. 2006. 165 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

McBRIDE, M. B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective? **Journal of Environmental Quality**, v. 24, n. 1, p. 5-18, 1995.

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

McLAREN, R.G. et al. Leaching of macronutrients and metals from undisturbed soils treated with metalspiked sewage sludge 2. Leaching of metals. **Australian Journal of Soil Research**, v. 42, n. 4, p. 459– 471, 2004.

MESQUITA, A. A. et al. Remediação de solos tratados com lodo rico em zinco. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 3, p. 738–744, 2006.

MOOLENAAR, S. W.; LEXMOND, Th. M. Heavy-metal balances of agroecosystems in the Netherlands. **Netherlands Journal Agriculture Science**, v. 46, n. 2, p. 171–192, 1998.

MOORE, P. A. et al. Decreasing metal runoff from poultry litter with aluminum sulfate. **Journal Environmental Quality**, v. 27, n. 1, p. 92-99, 1998.

MOREIRA, S.G. **Formas químicas no solo e disponibilidade de micronutrientes à soja em sistema de semeadura direta**. 2004. 149 f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2004.

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

NRC - NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Nutrients requirement of swine**. 10.ed. Washington, D.C.: National Academy of Science, 1998, 189 p.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um latossolo amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Scientia Agrícola**, v. 58, n. 4, p. 807-812, 2001.

OLIVEIRA, R. A. et al. Influência da aplicação de águas residuárias de suinocultura na capacidade de infiltração de um solo podzólico vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 4, n. 2, p. 263-267, 2000.

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

PAGOTTO, C. et al. Heavy metal pollution of road dust and road side soil near a major rural highway. **Environmental Technology**, v. 22, n. 3, p. 307–319, 2001.

PLAZA, C. et al. Copper (II) complexation by humic and fulvic acids from pig slurry and amended and non-amended soils. **Chemosphere**, v. 61, n. 5, p. 711–716, 2005.

RANGEL, O. J. P. et al. Acúmulo de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em latossolo vermelho adubado com fontes de lodo de esgoto e cultivado com milho. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 28, n. 1, p. 15-23, 2004.

RICHARDS, B. K. et al. Effect of sludge processing mode, soil texture and soil pH on metal mobility in undisturbed soil columns under accelerated leaching. **Environmental Pollution**, v. 109, n. 2, p. 327–346, 2000.

ROONEY, C. P., ZHAO, F. J.; MCGRATH, S. P. Soil factors controlling the expression of copper toxicity to plants in a wide range of European soils. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 726–732, 2006.

SANEPAR - COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ. **Manual técnico para utilização agrícola do lodo de esgoto no Paraná**. Curitiba: SANEPAR, 1997.

SANTOS, G. C. G. **Comportamento de B, Zn, Cu, Mn, e Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizante do efeito tóxico**. 2005. 150 f. Tese (Doutorado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2005.

SCHERER, 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.

SEGANFREDO, M. A. Viabilidade econômico-ambiental do uso de dejetos animais e lodos de esgoto como fertilizante. **Palestra apresentada na Fertbio 2006**. Bonito, MS, 2006.(CDROM)

SEGANFREDO, M. A.; GIROTTO, A. F. O impacto econômico do tratamento dos dejetos em unidades terminadoras de suínos. Concórdia: EMBRAPA, 2004. <http://www.porkworld.com.br/porkworld/publicacoes.asp>. Acesso: em 15 maio 2005.

SEGANFREDO, M. A. A aplicação do princípio do balanço de nutrientes, no planejamento do uso de dejetos animais para adubação orgânica. Concórdia, EMBRAPA-CNPISA, **Comunicado técnico**, N. 291, 2001.

SEGANFREDO, M. A. A questão ambiental na utilização dejetos de suínos como fertilizante do solo. Concórdia, EMBRAPA-CNPISA, **Circular técnica**, N. 22, 2000.

SHUMAN, L. M. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**, v. 140, n. 1, p. 11-22, 1985.

SILVA, I. R.; SÁ MENDONÇA, E. Matéria orgânica do solo. In: NOVAIS, R. F. et al., (Eds) **Fertilidade do Solo**. Viçosa, MG. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. n. 1, p. 275 – 374.

SILVEIRA, M. L. et al. Heavy metal sequential extraction methods - a modification for tropical soils. **Chemosphere**, v. 64, n. 6, p. 1929-1938, 2006.

SILVEIRA, M. L. A. **Extração seqüencial e especiação iônica de zinco cobre e cádmio em Latossolos tratados com bio sólido**. 2002. 166 f. Tese (Doutorado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2002.

SMITH, K. A., JACKSON, D. R., WITHERS, P. J. A. Nutrient losses by surface run-off following the application of organic manure to arable land. Phosphorus. **Environmental Pollution**, v. 112, n.1, p. 53-60, 2001.

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

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

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

STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry, Genesis, Composition and Reactions**. W.J. Riley and Sons, New York, NY. 1994. 496 p.

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

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the apéciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844-850, 1979.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **40 CFR – Part 503 - Standards for the use and disposal of sewage sludge**. Federal Region, Washington, v. 58, p. 9387-9415, 1993.

WASAY, S.A.; BARRINGTON S.F.; TOKUNAGA S. Remediation of soils polluted by heavy metal using salts of organic acids and of soils polluted by heavy metal using salts of organic acids and chelating agents. **Environmental Technology**, v. 19, n.3, p. 369–380, 1998.

WEDEKIND, K. J., HORTIN, A. E.; BAKER, D. H. Methodology for assessing zinc bioavailability: Efficacy estimates for zincmethionine, zinc sulfate, and zinc oxide. **Journal Animal Science**, v. 70, n. 1, p. 178-187, 1992.

WUEST, S. B. Soil biopore estimation: effects of tillage, nitrogen, and photographic resolution. **Soil and Tillage Research**, v. 62. n. 3, p. 111-116, 2001.

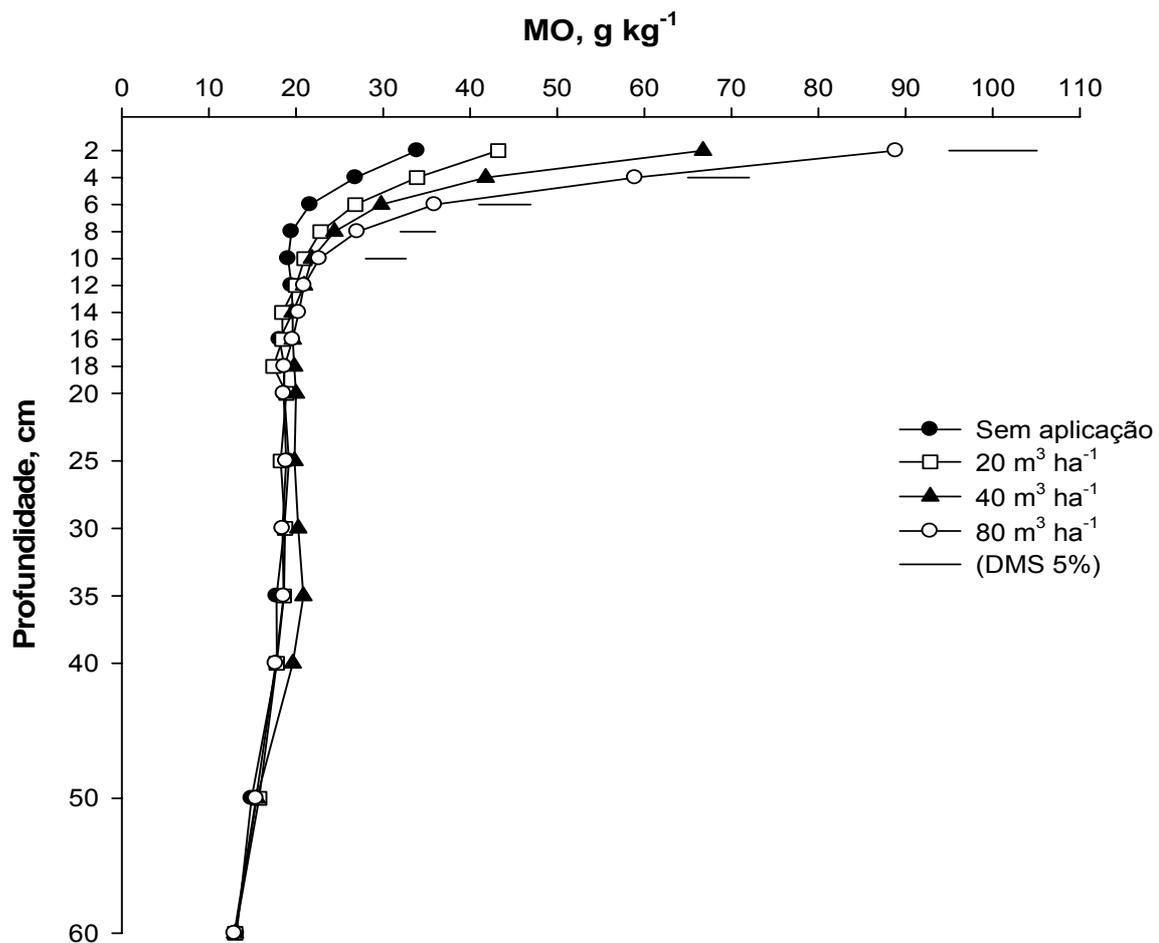
ZHANG, M. K. et al. Phosphorus and heavy metal attachment and release in sandy soil aggregate fractions. **Soil Science Society America Journal**, v. 67, n. 4, p. 1158–1167, 2003.

ZHOU, L. X.; WONG, J. W. C. Effect of dissolved matter from sludge compost on soil copper sorption. **Journal Environmental Quality**, v. 30, n. 3, p. 878-883, 2001.

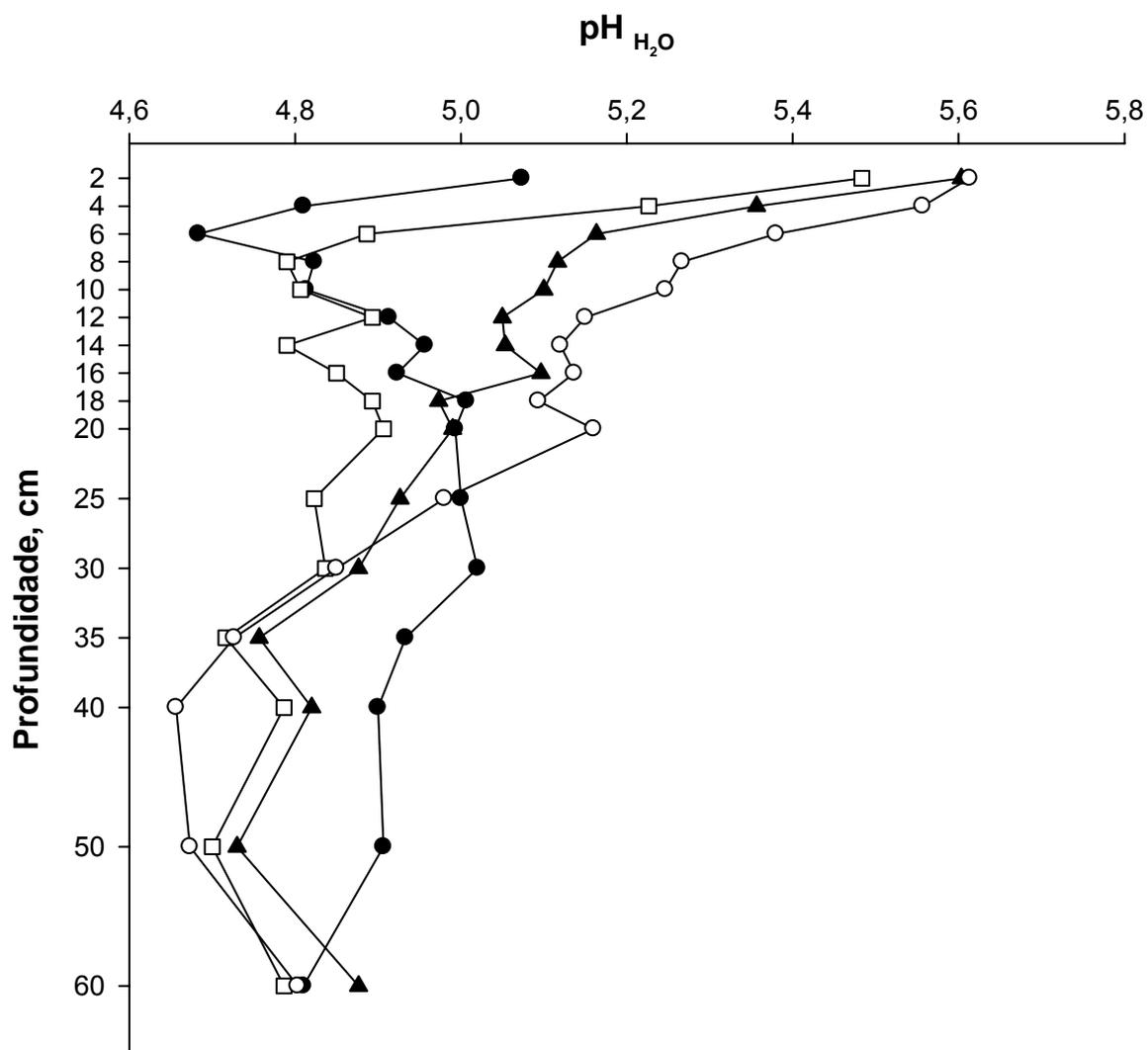
ANEXOS

Anexo A - Produção de grãos de milho safra 2006/07, concentração e acúmulo de Cu e Zn nos grãos de milho, cultivado em área com 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos.

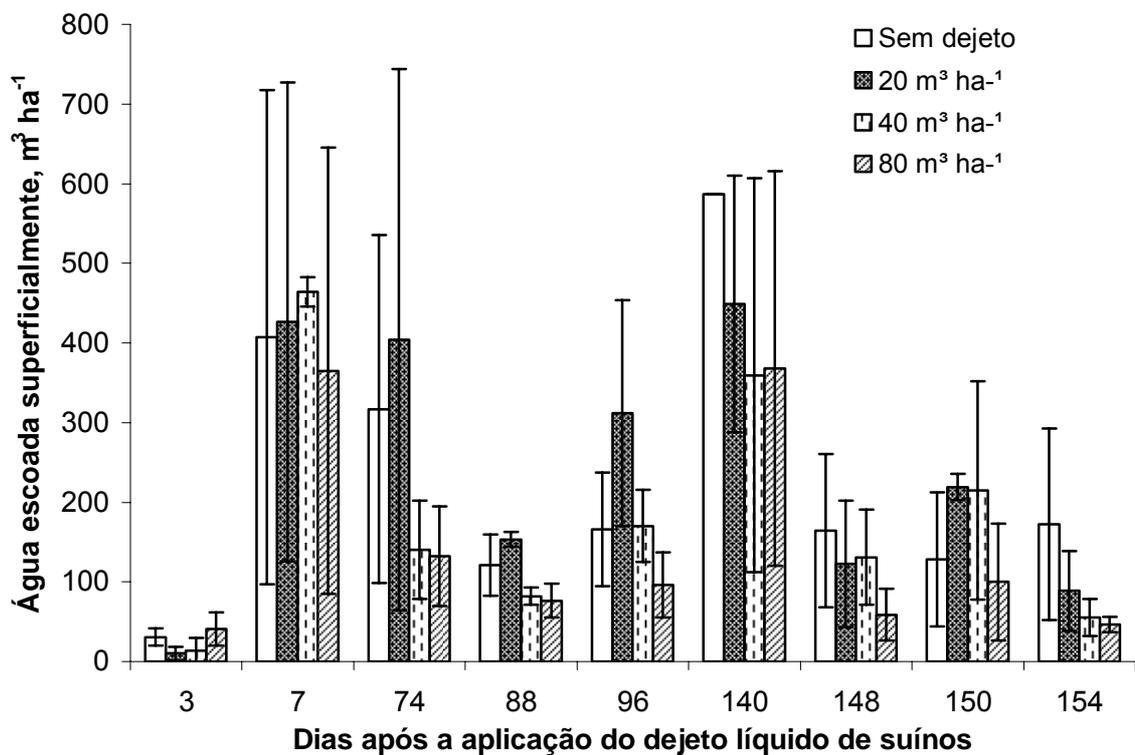
Dose de dejetos	Produção de Grãos	Concentração nos Grãos		Acúmulo	
		Cu	Zn	Cu	Zn
m ³ ha ⁻¹	--kg ha ⁻¹ --	-----mg kg ⁻¹ -----		-----kg ha ⁻¹ -----	
00	1583	2,38	60,44	0,004	0,095
20	5210	2,22	47,27	0,012	0,247
40	7005	3,01	49,56	0,021	0,350
80	10815	2,56	43,07	0,028	0,467



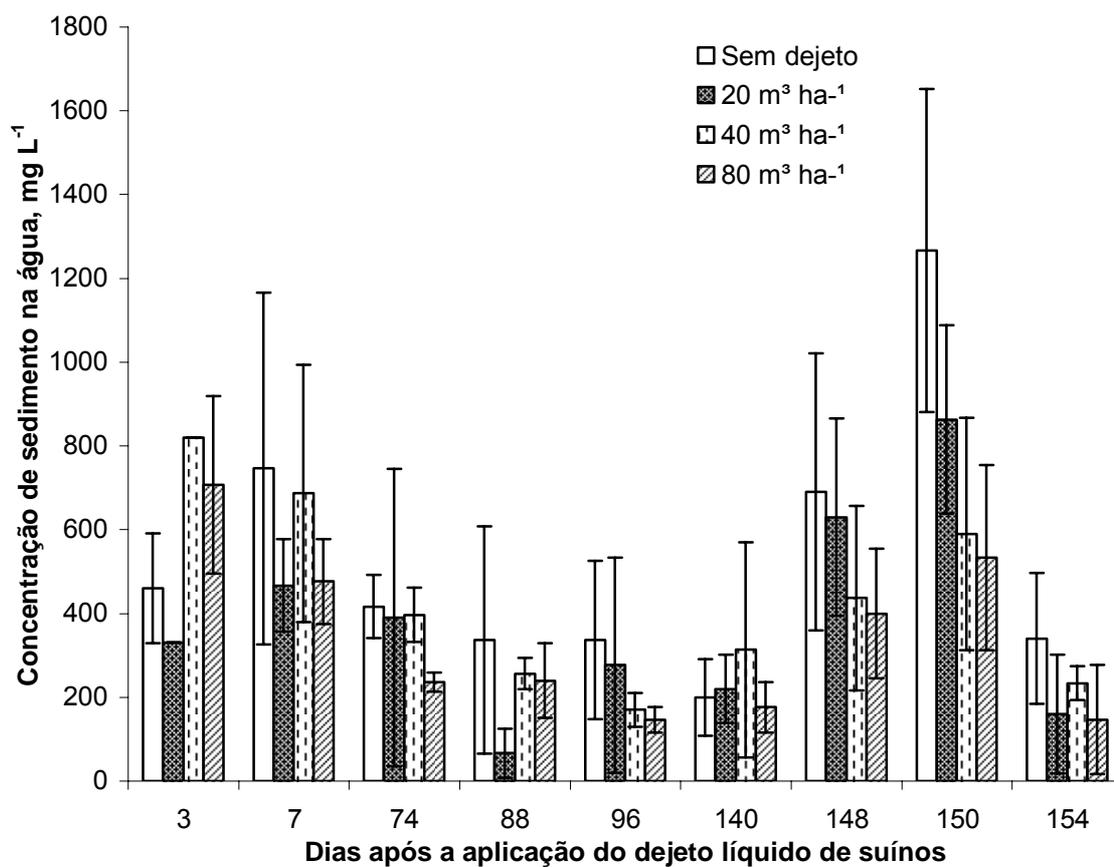
Anexo B - Teor de matéria orgânica em profundidade no solo após 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos, no período entre maio de 2000 e outubro de 2006. (As barras indicam a diferença mínima significativa pelo teste de DMS 5%).



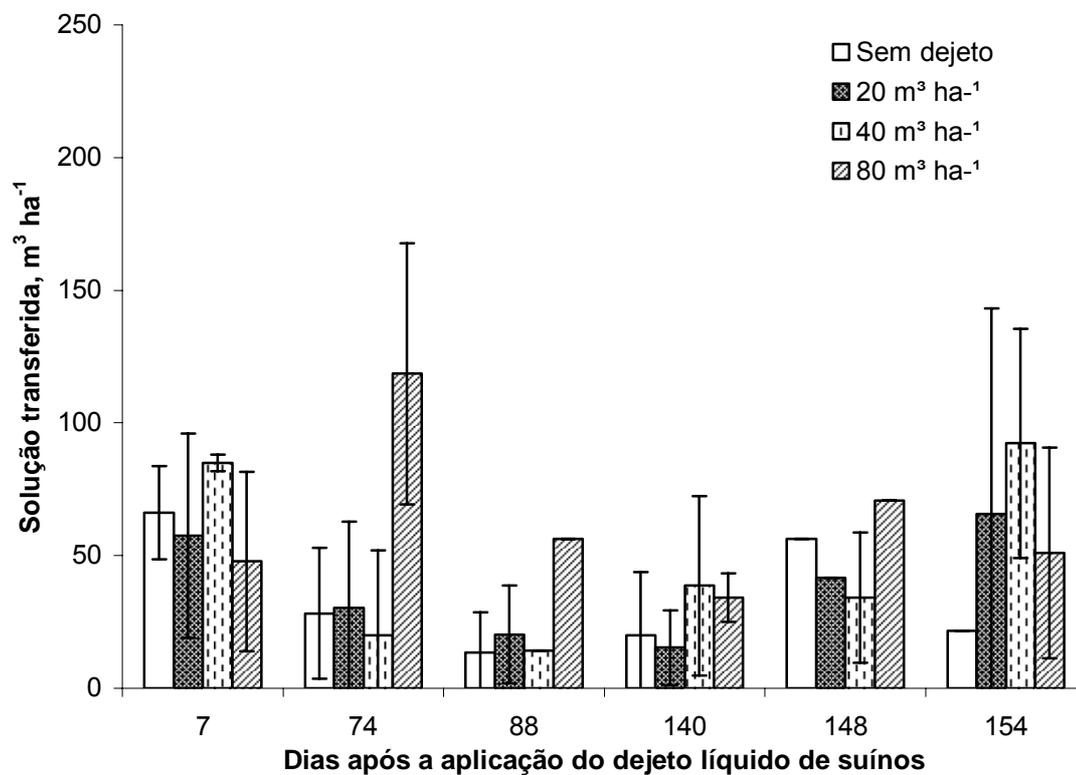
Anexo C - $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ em profundidade no solo após 17 aplicações de dejetos líquidos de suínos, no período entre maio de 2000 e outubro de 2006.



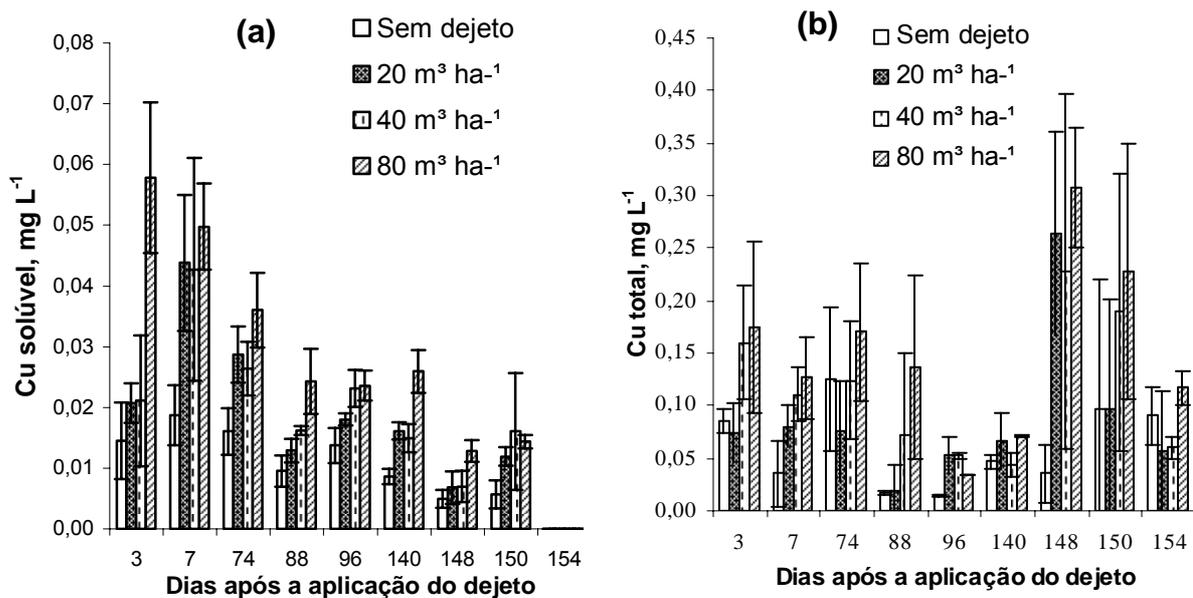
Anexo D - Transferência de água por escoamento superficial durante o cultivo do milho no ano 2006/07, num solo onde haviam sido feitas 17 aplicações de dejetos líquido de suínos, desde o ano de 2000.



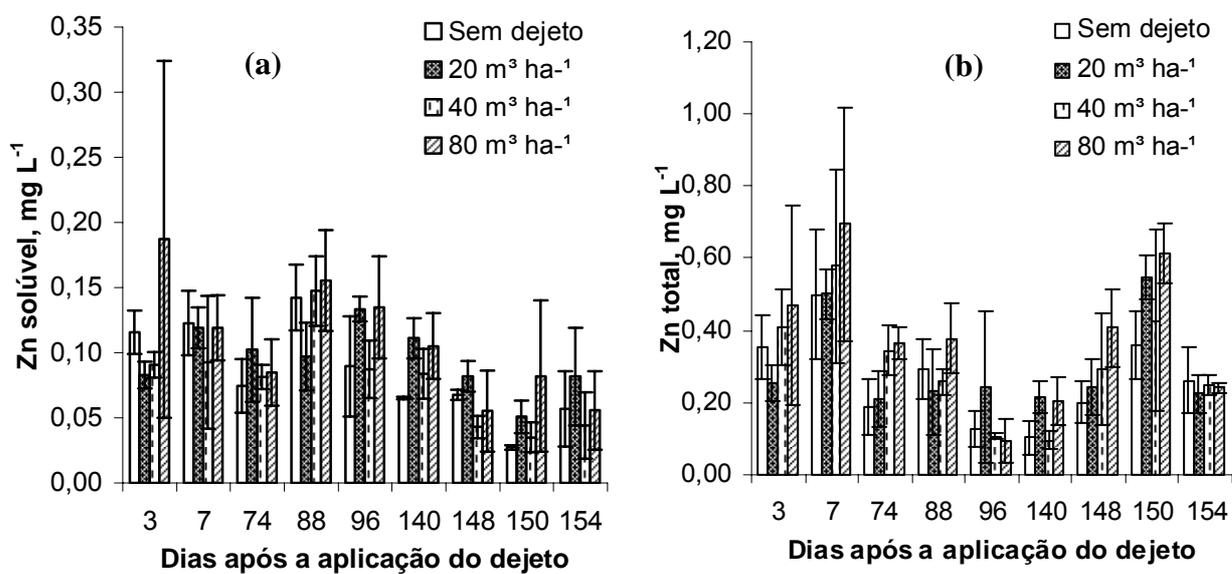
Anexo E – Concentração de sedimento na água transferida por escoamento superficial durante o cultivo do milho no ano 2006/07, num solo onde haviam sido feitas 17 aplicações de dejetto líquido de suínos, desde o ano de 2000.



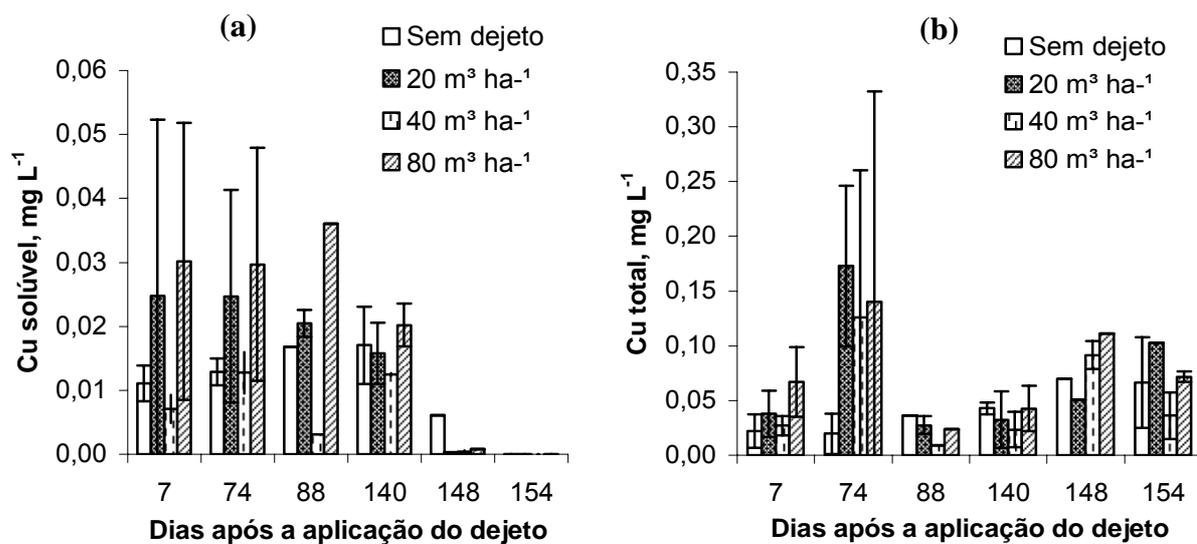
Anexo F - Transferência de solução por percolação durante o cultivo do milho no ano 2006/07, num solo onde haviam sido feitas 17 aplicações de dejetto líquido de suínos, desde o ano de 2000.



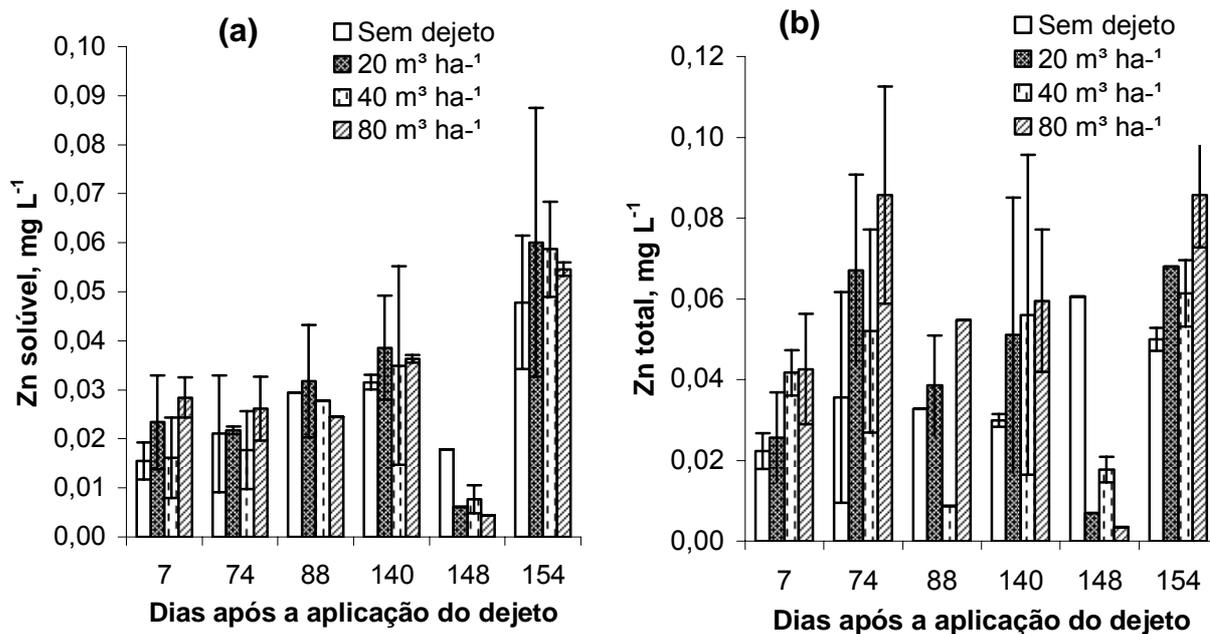
Anexo G - Transferência de cobre solúvel (a) e total (b) por escoamento superficial, durante o ciclo da cultura do milho no ano 2006/07, num solo com 17 aplicações de dejetto líquido de suínos.



Anexo H - Transferência de zinco solúvel (a) e total (b) por escoamento superficial durante o ciclo da cultura do milho no ano 2006/07, num solo com 17 aplicações de dejetos líquido de suínos



Anexo I - Transferência de cobre solúvel (a) e total (b) por percolação durante o ciclo da cultura do milho no ano 2006/07, num solo com 17 aplicações de dejetos líquido de suínos.



Anexo J - Transferência de zinco solúvel (a) e total (b) via percolação durante o ciclo da cultura do milho no ano 2006/07, num solo com 17 aplicações de dejetos líquido de suínos.