

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

**TEORES NO SOLO E ESPÉCIES QUÍMICAS
NA SOLUÇÃO DE P, Cu E Zn COM ADIÇÕES
SUCESSIVAS DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Lessandro De Conti

Santa Maria, RS, Brasil

2014

**TEORES NO SOLO E ESPÉCIES QUÍMICAS NA SOLUÇÃO
DE P, Cu E Zn COM ADIÇÕES SUCESSIVAS
DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS**

Lessandro De Conti

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

2014

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

De Conti, Lessandro
TEORES NO SOLO E ESPÉCIES QUÍMICAS NA SOLUÇÃO DE P,
Cu, Zn COM ADIÇÕES SUCESSIVAS DE DEJETOS LÍQUIDOS DE
SUÍNOS / Lessandro De Conti.-2014.
82 p. ; 30cm

Orientador: Carlos Alberto Ceretta
Coorientador: Paulo Ademar Avelar Ferreira
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-
Graduação em Ciência do Solo, RS, 2014

1. Dejetos de suínos 2. Solução do solo 3. Especificação
química 4. Visual Minteq I. Ceretta, Carlos Alberto II.
Avelar Ferreira, Paulo Ademar III. Título.

**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

**TEORES NO SOLO E ESPÉCIES QUÍMICAS NA SOLUÇÃO DE P,
Cu E Zn COM ADIÇÕES SUCESSIVAS DE DEJETOS LÍQUIDOS
DE SUÍNOS**

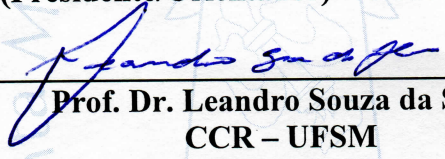
elaborada por
Lessandro De Conti

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

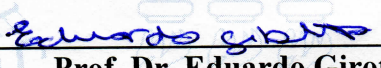
Comissão examinadora:



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



Prof. Dr. Leandro Souza da Silva
CCR – UFSM



Prof. Dr. Eduardo Girotto
IFRS – Ibirubá

Santa Maria, 29 de julho de 2014.

Aos meus pais, Alberto e Lourdes

Aos meus irmãos, Leandro, Fabiéli e Tatiana

À minha namorada Cassiana

Dedico este trabalho!

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço a Deus por sempre guiar e iluminar meus passos, colocando pessoas especiais em meu caminho.

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

Em especial aos meus pais Alberto De Conti e Lourdes De Conti, que sempre me apoiaram e incentivaram, muitas vezes abrindo mão de várias coisas para possibilitar minha formação. Agradeço por me ensinarem a importância da honestidade e a construir os meus próprios valores como pessoa. Obrigado pelo amor, pela compreensão e confiança em mim depositada.

Aos meus irmãos Leandro, Fabiéli e Tatiana pelo apoio, incentivo e ensinamentos.

À minha namorada Cassiana, com quem tenho dividido minhas alegrias, expectativas e apreensões. Obrigado por estar ao meu lado sempre me apoiando. Amo muito você.

Ao professor Carlos Alberto Ceretta, que sempre foi mais do que um orientador, é um grande amigo. Um exemplo de dedicação, competência, honestidade. Obrigado pelos ensinamentos e confiança depositada desde os tempos de iniciação científica.

Ao professor Gustavo Brunetto pela orientação, ajuda e disposição em colaborar, contribuiu muito para a realização deste trabalho.

Aos Pós-Doutorandos Paulo Avelar, Cledimar Lourenzi pelas conversas e pela ajuda na execução de todas as etapas deste trabalho.

Aos doutores, Eduardo Giroto, Felipe Lorensini e Alcione Miotto, pelo companheirismo e importância na minha formação acadêmica e profissional.

Aos doutorandos (as) Tadeu, Marlise, Alessandra e Nathália pelo convívio e conhecimentos compartilhados.

Aos mestrandos (as) Cesar, Max, Janaina, Jéssica pelo convívio e conhecimentos compartilhados.

Aos bolsistas de iniciação científica Dênis, Renan, Lincon, Adriana, Carina, Mylena, Adriéli, Daniéla e Rodrigo pelo auxílio na execução das coletas e análises laboratoriais.

Aos colegas de pós-graduação pelas conversas e parceria.

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

Aos professores do Departamento de Solos João Kaminski, Danilo Rheinheimer dos Santos, Celso Aita, Leandro da Silva, Sandro Giacomini, José Miguel, Ricardo Dalmolin, Zaida Antonioli, Fabrício Pedron e Rodrigo Jacques, pelas conversas e pelo aprendizado durante o curso.

Aos colegas de laboratório pela convivência e pela amizade criada ao longo desses anos. Agradeço-os pelo convívio e conhecimento compartilhado ao longo desse período.

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

À todos que contribuíram na condução do experimento de longa duração, que possibilitou a realização deste estudo.

À todos aqueles que não foram nomeados mas que tiveram participação na minha formação pessoal e pessoal deixo meu muito obrigado.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

RESUMO

Dissertação de Mestrado

Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo

Universidade Federal de Santa Maria

TEORES NO SOLO E ESPÉCIES QUÍMICAS NA SOLUÇÃO DE P, Cu E Zn COM ADIÇÕES SUCESSIVAS DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS

Autor: Lessandro De Conti

Orientador: Carlos Alberto Ceretta

Data: Santa Maria, 29 de julho de 2014.

A distribuição de dejetos líquidos de suínos em áreas agrícolas, por apresentar vários elementos em sua composição, pode ao longo do tempo, incrementar os teores de nutrientes no solo, bem como alterar a distribuição das espécies químicas na solução do solo. O trabalho objetivou avaliar os teores de P, Cu e Zn totais, disponíveis, solúveis e a distribuição das espécies químicas na solução ao longo do perfil de um Argissolo submetido a 19 e 21 aplicações de dejetos líquidos de suínos e ao cultivo de plantas. O trabalho foi realizado em colunas de solo com estrutura indeformada, derivadas de um experimento conduzido durante 8 anos, na unidade experimental da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), em Santa Maria (RS). O solo foi um Argissolo Vermelho Distrófico arênico, submetido a aplicações de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos líquidos de suínos. Foram realizadas coletas de solos antes e após as reaplicações dos tratamentos e cultivo de aveia preta e milho em casa de vegetação, nas camadas de 0-5, 5-10, 10-20, 20-30, 30-40 e 40-60 cm, para a determinação dos teores de P, Cu e Zn disponíveis, totais e extração da solução do solo. Na solução foi determinada a concentração dos principais cátions, ânions, carbono orgânico dissolvido (COD) e pH. A distribuição das espécies químicas de P, Cu e Zn foram obtidas através do programa computacional Visual Minteq. As 21 aplicações de dejetos líquidos de suínos incrementaram os teores de P, Cu e Zn totais, disponíveis e na solução nas camadas superficiais com o aumento das doses. Além dos incrementos em superfície, as sucessivas aplicações de dejetos líquidos de suínos incrementaram os teores em profundidade, principalmente nas maiores doses, evidenciando a migração dos elementos no perfil do solo. Altas concentrações de formas disponíveis e solúveis potencializam o risco de contaminação ambiental, por favorecer as transferências tanto por escoamento superficial como por lixiviação, além de aumentar a biodisponibilidade, podendo causar toxidez de Cu e Zn as plantas e aos microrganismos. As aplicações de dejetos líquidos de suínos promoveram alterações na distribuição das espécies químicas de P, Cu e Zn na solução do solo, principalmente nas camadas superficiais, aumentando a porcentagem das espécies de P complexadas com Ca e Mg e reduzindo a proporção complexada com Al, nestas camadas também incrementou a proporção das espécies de Cu e Zn complexadas com ligantes orgânicos e inorgânicos, reduzindo a proporção das espécies livres que são preferencialmente absorvidas. A presença de plantas promove alteração na distribuição das espécies químicas de P, Cu e Zn na solução do solo, aumentando a proporção das espécies livres de P e reduzindo as de Cu e Zn. Assim, manter solos submetidos à aplicação de dejetos líquidos de suínos cultivados aumenta a proporção de P passível de absorção e reduz o risco de toxidez por Cu e Zn.

Palavras-chave: Dejetos de suínos. Solução do solo. Especiação química. Visual Minteq.

ABSTRACT

Master Dissertation

Graduate Program in Soil Science

Federal University of Santa Maria

LEVELS IN SOIL AND CHEMICAL SPECIES IN SOLUTION P, Cu AND Zn WITH SUCCESSIVE ADDITIONS OF PIG SLURRY

Author: Lessandro De Conti

Advisor: Carlos Alberto Ceretta

Date: Santa Maria, 07-29-2014

The distribution of pig slurry in agricultural areas, by presenting various elements in its composition, can over time, increase the levels of nutrients in the soil, as well as changing the distribution of chemical species in the soil solution. The study aimed to evaluate the levels of P, Cu and Zn total, available, soluble and the distribution of chemical species in solution, along the profile of a Hapludalf subject the application of 19 and 21 applications pig slurry and growing plants. The work was performed on soil columns of undisturbed soil, derived from an experiment conducted for 8 years in the experimental unit of the Federal University of Santa Maria (UFSM), Santa Maria (RS). The soil was a Typic Hapludalf, subjected to 0, 20, 40 and 80 m³ ha⁻¹ of pig slurry applications. Soil samples were taken before and after the crops of black oat and corn in the greenhouse, in layers the 0-5, 5-10, 10-20, 20-30, 30-40 and 40-60 cm for the determining the levels of total P, Cu and Zn, available and extraction solution. In the solution were determined the concentration of the major cations, anions, dissolved organic carbon (DOC) and pH. The distribution of chemical species of P, Zn and Cu were obtained by computer program Visual Minteq. The 21 applications of pig slurry increased the levels of P, Cu and Zn total available and the solution in the surface layers with increasing doses. In addition to the increases in surface, successive applications of pig slurry increased the levels of depth, especially in larger doses, showing the migration of elements in the soil profile. High concentrations of soluble forms and available increase the risk of environmental contamination, promote transfers by both runoff and leaching, and increase the bioavailability and can cause toxicity of Cu and Zn to plants and microorganisms. The applications of pig slurry induced variations in the distribution of chemical species of P, Cu and Zn in soil solution, mainly in the surface layers, increasing the percentage of species of P complexed with Ca and Mg and reducing the proportion complexed with Al, these layers also increased the proportion of species of Cu and Zn complexed with organic and inorganic ligands, reducing the proportion of free species which are preferentially absorbed. The presence of plants leads to changes in the distribution of chemical species of P, Cu and Zn in soil solution, increasing the proportion of species of free P and reducing Cu and Zn. Thereby keeping soils under application of cultured pig slurry increases the proportion of P capable of absorbing and reduces risk of toxicity Cu and Zn.

Key words: Pig slurry. Soil solution. Chemical speciation. Visual Minteq.

LISTA DE TABELAS

ARTIGO I

Tabela 1. Atributos químicos da solução na 1º e 2º coleta, em um solo Argissolo Vermelho distrófico com a adição de 0, 20, 40 e 80 m ³ ha ⁻¹ de dejetos líquidos de suínos (DLS)	38
Tabela 2. Coeficientes de distribuição (Kd) entre a fase sólida e a solução na 1º e 2º coleta, em um solo Argissolo Vermelho distrófico com a adição de 0, 20, 40 e 80 m ³ ha ⁻¹ de dejetos líquidos de suínos (DLS)	40
Tabela 3. Produção de matéria seca (MS) e P acumulado na parte aérea de aveia preta e milho cultivados em um solo Argissolo Vermelho distrófico com a adição de 0, 20, 40 e 80 m ³ ha ⁻¹ dejetos líquidos de suínos (DLS).....	40

ARTIGO II

Tabela 1. Atributos químicos da solução na 1º e 2º coleta, em um solo Argissolo Vermelho distrófico submetido à aplicação de dejetos líquidos de suínos (DLS)	65
Tabela 2. Produção de matéria seca (MS) e acúmulo de Cu e Zn na parte aérea de aveia preta e do milho cultivados em um solo Argissolo Vermelho distrófico submetidos a adição de dejetos líquidos de suínos (DLS)	68

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO I

- Figura 1. Fósforo na solução (a-b), P extraído por Mehlich 1 (c-d) e P total (e-f) na 1º e 2º coleta, em um Argissolo Vermelho distrófico com a adição de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ dejetos líquidos de suínos 39
- Figura 2. Espécies químicas de P na 1º e 2º coleta na solução de um solo Argissolo Vermelho distrófico com a adição de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ dejetos líquidos de suínos (DLS)..... 41
- Figura 3. Relação entre o componente principal 1 (fator 1) e o componente principal 2 (fator 2), das espécies químicas P e dos elementos químicos em solução na 1º coleta (a) e 2º coleta (b), em um solo Argissolo Vermelho distrófico com a adição de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ dejetos líquidos de suínos (DLS)..... 42

ARTIGO II

- Figura 1. Teores de Cu na solução (a-b), Cu extraído por EDTA (c-d) e Cu total (e-f) na 1º coleta após o restabelecimento da umidade e na 2º coleta após o cultivo com aveia preta e milho, em um Argissolo Vermelho distrófico com a adição de dejetos líquidos de suínos 66
- Figura 2. Teores de Zn na solução (a-b), Zn extraído por EDTA (c-d) e Zn total (e-f) na 1º coleta após o restabelecimento da umidade e na 2º coleta após o cultivo com aveia preta e milho, em um Argissolo Vermelho distrófico com a adição de dejetos líquidos de suínos 67
- Figura 3. Espécies químicas de Cu na solução de um solo Argissolo Vermelho distrófico submetido à aplicação de dejetos líquidos de suínos (DLS)..... 69
- Figura 4. Espécies químicas de Zn na solução de um solo Argissolo Vermelho distrófico submetido à aplicação de dejetos líquidos de suínos (DLS)..... 70
- Figura 5. Relação entre o componente principal 1 (fator 1) e o componente principal 2 (fator 2), das espécies químicas de Cu (a-b) e Zn (c-d) e dos elementos químicos em solução na 1º coleta (a-c) e 2º coleta (b-d), em um Argissolo Vermelho distrófico submetido à aplicação de dejetos líquidos de suínos (DLS)..... 71

LISTA DE ANEXOS

Anexo A – Imagem da coleta das colunas de solo com estrutura indeformada (a), distribuição das colunas em bancadas (b), cultivo do milho (c) e coleta do estratificada de solo após a abertura das colunas (d)	79
--	----

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice A – Quantidade total de nutrientes aplicados via dejetos líquidos de suínos (DLS) com as 19 e 21 aplicações das doses de 0, 20, 40 e 80 m ³ ha ⁻¹	81
Apêndice B – Quantidade de nutrientes transferidos por lixiviação após o restabelecimento da umidade, antes da 1º coleta de solo e reaplicação dos tratamentos nas colunas que foi conduzido os cultivos de aveia preta e milho	81
Apêndice C – Atividade das espécies livres de cobre e zinco.....	82

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	15
2 ARTIGO I - INTERFERÊNCIA DA ADIÇÃO DE DEJETOS DE SUÍNOS E CULTIVOS DE PLANTAS NO TEOR DE FÓSFORO NO SOLO E SUAS ESPÉCIES QUÍMICAS NA SOLUÇÃO	18
2.1 Resumo	18
2.2 Summary	19
2.3 Introdução	19
2.4 Material e métodos	21
2.4.1 Solo e tratamentos	21
2.4.2 Cultivos	22
2.4.3 Coleta do solo e extração da solução	23
2.4.4 Análises químicas no solo, solução e tecido vegetal	23
2.4.5 Análise estatística	24
2.5 Resultados.....	25
2.6 Discussão.....	28
2.7 Conclusões	33
2.8 Agradecimentos.....	33
2.9 Literatura citada	33
3 ARTIGO II - INTERFERÊNCIA DA ADIÇÃO DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS E CULTIVOS DE PLANTAS NO TEOR DE COBRE E ZINCO NO SOLO E SUAS ESPÉCIES QUÍMICAS NA SOLUÇÃO.....	43
3.1 Resumo	43
3.2 Summary	44
3.3 Introdução	44
3.4 Material e métodos	46
3.4.1 Solo e tratamentos	46
3.4.2 Cultivos	47
3.4.3 Coleta do solo e extração da solução	48
3.4.4 Análises químicas no solo, solução e tecido vegetal	49
3.4.5 Análise estatística	49
3.5 Resultados.....	50
3.5.1 Distribuição do Cu no solo.....	50
3.5.2 Distribuição do Zn no solo.....	51
3.5.3 Espécies químicas de Cu na solução do solo	52
3.5.4 Espécies químicas de Zn na solução do solo	53
3.5.5 Análise de componentes principais do Cu	54

3.5.6 Análise de componentes principais do Zn	54
3.6 Discussão.....	55
3.7 Conclusões	59
3.8 Agradecimentos.....	60
3.9 Literatura citada	60
4 DISCUSSÃO GERAL.....	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
6 ANEXOS	78
7 APÊNDICES	80

1 INTRODUÇÃO GERAL

A criação de animais sempre foi uma característica das regiões do Sul do Brasil colonizadas por imigrantes Europeus. Dentre as atividades se destaca a suinocultura, pois 54% do rebanho de suínos nacional se concentra nesta região (ABIPECS, 2011). Embora com tendência de maior crescimento na região Centro-Oeste do país, pela maior disponibilidade de grãos, a suinocultura apresenta grande importância social, econômica e ambiental para a região Sul, com destaque para o estado do Rio Grande do Sul, que nacionalmente é o segundo maior estado produtor (ABIPECS, 2011).

A partir da década de 70 o setor produtivo primário brasileiro passou por grandes transformações, e com a suinocultura não foi diferente. Algumas das características deste sistema tecnificado de produção, que atualmente predomina, é a criação confinada dos animais, a concentração de grande número de animais por unidade de produção e a adição de promotores de crescimento e fontes inorgânicas de minerais na composição das rações. Este sistema intensivo de produção gera grandes quantidades de dejetos, com presença de diversos elementos como fósforo (P), cobre (Cu) e zinco (Zn) (MATTIAS et al., 2010).

A aplicação dos dejetos de suínos na forma líquida é a alternativa comumente empregada para o descarte dos dejetos. Estas aplicações são realizadas em áreas agrícolas como fonte de nutrientes para as culturas. Porém, pela baixa concentração de matéria seca e o elevado custo de transporte e distribuição, a distribuição em áreas distantes das esterqueiras é inviável economicamente (SEGANFREDO & GIOTTO, 2004). Outras características das regiões produtoras da região Sul é a estrutura fundiária composta de pequenas propriedades. Assim, com limitação de área e alto custo de transporte, tem refletido em aplicações frequentes de dejetos líquidos de suínos com altas doses nas mesmas áreas ao longo dos anos. Na maioria das propriedades os dejetos representam a única fonte externa de nutrientes aos cultivos, e como a concentração de elementos é desproporcional em relação à necessidade da maioria das espécies cultivadas (CQFS RS/SC, 2004), ocorre acúmulo de elementos que estão presentes em altas concentrações, como é o caso do P ou absorvidos em pequenas quantidades a exemplo do Cu e Zn (CERETTA et al., 2005, CERETTA et al., 2010a; TIECHER et al., 2013; LEGROS et al., 2013).

O incremento nos teores de P, Cu e Zn nos solos submetidos às aplicações continuadas de dejetos ocorre principalmente nas camadas superficiais em sistemas conservacionistas

como o plantio direto (SPD), devido ao não revolvimento do solo, e pelas aplicações serem realizadas na superfície do solo. A concentração de nutrientes nas camadas superficiais tende a aumentar a disponibilidade e a absorção pelas plantas, especialmente para os elementos que apresentam a difusão como o principal mecanismo de movimentação até o sistema radicular. Entretanto, a adição de elementos em uma pequena camada de solo pode exceder a capacidade de sorção, potencializando o risco de transferência por escoamento na superfície ou drenagem vertical no perfil (CERETTA et al., 2010b; FERNÁNDEZ-CALVIÑO et al., 2012; GIROTTTO et al., 2013).

O cúmulo de P, Cu e Zn no solo pode alterar o equilíbrio entre a fase sólida e solução, devido à saturação dos sítios adsortivos mais ávidos, aumentando assim, a concentração na solução e os teores disponíveis. Embora a fração solúvel dos elementos na solução do solo representa uma pequena fração do teor total no solo, apresenta grande importância na disponibilidade e mobilidade, pois é o meio de conexão entre a fase sólida do solo e as plantas e microrganismos, além de constituir o principal veículo de migração dos elementos ao longo do perfil em sistemas conservacionistas como o SPD. Porém, mesmo apresentando-se em formas solúveis, os elementos ocorrem em diferentes formas e espécies químicas na solução do solo, como as consideradas livres, passíveis de absorção, e as complexadas que podem apresentar maior mobilidade.

As espécies químicas de P preferencialmente absorvidas pelas plantas são as formas de ortofosfato, constituídas pelas espécies químicas H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e H_3PO_4 (SCHACHTMAN et al., 1998). A espécie H_2PO_4^- normalmente predomina nos solos agrícolas, visto que o pH dos solos, normalmente varia entre 4 e 6 (HINSINGER, 2001). Entretanto, a aplicação de dejetos líquidos de suínos é uma forma de fertilização multielementar, adicionando cátions como cálcio (Ca) e magnésio (Mg) que podem favorecer a formação dos pares iônicos com o fosfato. A formação das espécies $\text{CaHPO}_{4(\text{aq})}$ e $\text{MgHPO}_{4(\text{aq})}$, tende a reduzir a disponibilidade e aumentar a mobilidade, pela baixa carga residual do complexo formado, potencializando o risco de contaminação ambiental (GIROTTTO et al., 2010). Além da adição de elementos que formam complexos com fosfato, aplicações de dejetos líquidos de suínos podem promover alterações em outras características químicas do solo como pH e carbono orgânico, alterando a concentração de P na solução do solo, bem como as espécies químicas do elemento nela contida (LOURENZI et al., 2010).

O acúmulo de Cu e Zn pela atividade antrópica tende a ocorrer predominantemente em formas solúveis e trocáveis (FERNÁNDEZ-CALVIÑO et al., 2012; TIECHER et al., 2013). Aliado a concentração em solução, o risco de toxidez aumenta quando estes cátions

encontram-se em formas químicas inorgânicas coordenadas por moléculas de água, classificadas como espécies livres (Cu^{+2} e Zn^{+2}), as quais são preferencialmente absorvidas pelas plantas e microrganismos (McBRIDE, 1994). Assim, a biodisponibilidade e a mobilidade de metais não é apenas dependentes da concentração total na solução, mas também das espécies químicas nela contidas. Isso porque, além das formas livres, os metais podem formar complexos e pares iônicos com vários ligantes orgânicos e inorgânicos solúveis, modificando sua função biológica (NOLAN et al., 2003; KIM et al., 2010; PÉREZ-ESTEBAN et al., 2014).

A presença de plantas tem grande impacto na concentração de nutrientes em solução, bem como na distribuição das espécies químicas, devido à absorção e exsudação de íons e compostos orgânicos, promovendo alteração na composição química da solução do solo e na proporção das espécies químicas livres. Entre os compostos exsudados pelas plantas estão ácidos orgânicos de baixo peso molecular, os quais favorecem a dessorção e complexação de Cu e Zn, alterando sua mobilidade e disponibilidade (LI et al., 2013). A presença das plantas também reproduz um ambiente semelhante ao encontrado nas condições de campo, uma vez que os solos utilizados para descarte de dejetos de suínos são também utilizados na produção agropecuária.

O acúmulo e a transferência de nutrientes em solos submetidos a aplicações de dejetos de animais têm sido tema de estudo do grupo de pesquisa, coordenado pelo professor Carlos Alberto Ceretta desde o ano 2000, entretanto em alguns estudos, como o desenvolvido por Giroto et al. (2013b), em solo com altos teores de Cu e Zn considerados disponíveis, provenientes da aplicação de dejetos líquidos de suínos, as plantas de milho cultivadas não apresentaram sintomas de toxidez. Outros trabalhos também encontraram migração de P no perfil dos solos submetidos à aplicação de dejetos, mesmo quando realizadas em pequenas doses (CERETTA et al., 2010a; LOURENZI, 2010), indicando que além da quantidade adicionada, as interações entre os elementos aplicados via dejetos, principalmente pela adição simultânea de carbono, pode alterar a disponibilidade e mobilidade ao longo do perfil de solo. Neste aspecto, o trabalho apresenta as hipóteses que o longo histórico de aplicações de dejetos líquidos de suínos altera o equilíbrio entre a fase sólida e a solução do solo, e reduz a porcentagem das espécies químicas livres de P, Cu e Zn na solução do solo.

O trabalho objetivou avaliar os teores de P, Cu e Zn totais, disponíveis, solúveis e a distribuição das espécies químicas na solução ao longo do perfil de um Argissolo submetido a 19 e 21 aplicações de dejetos líquidos de suínos e ao cultivo de plantas.

2 ARTIGO I - INTERFERÊNCIA DA ADIÇÃO DE DEJETOS DE SUÍNOS E CULTIVOS DE PLANTAS NO TEOR DE FÓSFORO NO SOLO E SUAS ESPÉCIES QUÍMICAS NA SOLUÇÃO ¹

2.1 Resumo

A adição de dejetos líquidos de suínos e o cultivo de plantas podem modificar o teor de fósforo (P) no solo e a distribuição de suas espécies químicas na solução. O presente trabalho objetivou avaliar o teor de P total, disponível e na solução, e a distribuição das suas espécies químicas na solução, em um solo submetido à aplicação de doses de dejetos líquidos de suínos por longo tempo e cultivo de plantas. O trabalho foi realizado em colunas de solo com estrutura indeformada, derivadas de um experimento conduzido durante 8 anos, na unidade experimental da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), em Santa Maria (RS). O solo foi um Argissolo Vermelho Distrófico arênico (EMBRAPA, (2006), submetido a aplicações de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos líquidos de suínos. Foram realizadas coletas de solos antes e após os cultivos de aveia preta e milho em casa de vegetação, nas camadas de 0-5, 5-10, 10-20, 20-30, 30-40 e 40-60 cm, para a determinação dos teores de P disponíveis e totais e, extração da solução do solo. Na solução foram determinadas a concentração dos principais cátions, ânions, carbono orgânico dissolvido (COD) e pH. A distribuição das espécies químicas de P foi obtida através do programa computacional Visual Minteq (versão 2.15 - Gustafsson, 2012). O longo histórico de aplicação de dejetos líquidos de suínos incrementou o teor P no solo e solução, além de alterar o equilíbrio entre a fase sólida e líquida do solo nas camadas superficiais, aumentando a fração do P total na solução do solo, incrementando a disponibilidade as plantas e potencializando o risco de contaminação ambiental por transferências em formas solúveis, principalmente por escoamento superficial. As adições de dejetos líquidos de suínos alteram as espécies químicas de P na solução do solo, reduzindo a porcentagem complexada com alumínio e aumentando a complexada com cálcio e magnésio nas camadas 0-5 e 5-10 cm. O cultivo de aveia preta e milho promoveram alterações na composição da solução do solo, aumentando o pH, consequentemente incrementando a proporção de HPO₄⁻² e reduzindo a de H₂PO₄⁻.

Termos de indexação: Resíduos orgânicos, solução do solo, especiação química, Visual Minteq.

¹Artigo elaborado de acordo com as normas da Revista Brasileira de Ciência do Solo

2.2 Summary

INTERFERENCE OF ADDITION OF PIG SLURRY AND GROWING OF PLANTS IN THE SOIL PHOSPHORUS CONTENT AND CHEMICAL SPECIES IN THE SOLUTION

The addition of pig slurry and growing of plants can modify the content of P in the soil and the distribution of chemical species in the solution. This study aimed to evaluate the content of total P, available P and P solution, and the distribution of chemical species in the solution, in soil subject the addition of doses of pig slurry for long time and growing of plants. The study was carried in soil columns with undisturbed structure, derived of an experiment conducted for eight years, in Santa Maria, Rio Grande do Sul State. The soil was a Typic Hapludalf soil (EMBRAPA, 2006), subjected to 0, 20, 40 and 80 m³ ha⁻¹ of pig slurry applications. Soil samples were taken before and after the crops of black oat and corn in the greenhouse, in the 0-5, 5-10, 10-20, 20-30, 30-40 and 40-60 cm, for determining the content of total P and available P, and concentration of soil solution P. In the solution were determined the concentration of cations, anions, dissolved organic carbon and pH. The distribution of chemical species of P was obtained by computer program Visual Minteq (version 2.15 - Gustafsson, 2012). Long time of application of pig slurry increased the P content in soil and solution, further to changing the equilibrium between solid and liquid phase in the surface layers of the soil, increasing the fraction of the total P in the soil solution, which increasing the availability plants and raising the risk of environmental contamination by transfers in soluble forms, mainly by runoff. The additions of pig slurry alter the chemical species of P in the soil solution, reducing the percentage complexed with aluminum and increasing complexed with calcium and magnesium in layers 0-5 and 5-10 cm. The cultivation of black oats and corn promoted changes in the composition of the soil solution, increasing the pH, thereby increasing the proportion of HPO₄²⁻ and reducing H₂PO₄⁻ species.

Index terms: Organic waste, soil solution, chemical speciation, Visual Minteq.

2.3 Introdução

O Estado do Rio Grande do Sul (RS) possui o segundo maior rebanho de suínos do país. Diariamente são gerados, aproximadamente, 38.000 m³ de dejetos líquidos de suínos (DLS) (FEPAM, 2008), que são aplicados sucessivamente nas mesmas áreas de cultivo, especialmente, porque as principais regiões produtoras localizadas no Norte e Noroeste do estado possuem uma distribuição fundiária com predomínio de pequenas propriedades. Os

DLS são aplicados como fonte orgânica de nutrientes, entre eles, o fósforo (P) às plantas (Guardini et al., 2012; Lourenzi et al., 2014), que é um dos macronutrientes mais limitante da produtividade das culturas em solos intemperizados de regiões tropicais e subtropicais (Gatiboni et al., 2008).

No solo o P é adsorvido a grupos funcionais de partículas inorgânicas, formando complexo de esfera interna (Barrow, 1983) e, por isso, é baixa a sua mobilidade e concentração na solução do solo (Frossard et al., 2000). Porém, quando o P é adicionado em elevadas doses e sucessivamente em solos, por exemplo, através da aplicação de DLS em sistemas de cultivos conservacionistas como o sistema plantio direto (SPD), onde o solo não é revolvido, pode ocorrer o incremento do seu teor total (Berwanger et al., 2008; Lourenzi et al., 2014) e, especialmente, o teor disponível às plantas, que pode ser diagnosticado pelo método de Mehlich 1 (Gatiboni et al., 2008; Guardini et al., 2012). Com isso, se espera saturação dos sítios adsorptivos mais ávidos e a redução na energia de adsorção entre o oxigênio do fosfato e os grupos funcionais de superfície dos óxidos e argilominerais, o que aumenta a concentração de P na solução (Guardini et al., 2012; Schmitt et al., 2014), potencializando a transferência pela solução escoada na superfície até águas superficiais, mas também a sua migração no perfil do solo através do fluxo de água, elevando o risco de contaminação de águas subsuperficiais, especialmente, em solos com textura superficial arenosa (Berwanger et al., 2008; Ceretta et al., 2010b; Wang et al., 2013).

As formas químicas de P inorgânico solúvel predominante na solução da maioria dos solos agrícolas com pH entre 4 e 6 são de ortofosfato, sendo a espécie química predominante H_2PO_4^- (Hinsinger, 2001). As espécies de P em solução, na forma de ortofosfato, são preferencialmente absorvidas pelas plantas (Schachtman et al., 1998). Já o fosfato, que forma par iônico com Ca e Mg, originando as espécies $\text{CaHPO}_4(\text{aq})$ e $\text{MgHPO}_4(\text{aq})$, potencializa as transferências pela baixa carga residual desta interação (Giroto et al., 2010).

O fosfato na solução do solo pode interagir como ligante com cátions solúveis como Ca, Mg, Fe, Al, entre outros, alterando sua disponibilidade e mobilidade (Giroto et al., 2010; Oburger et al., 2011). Com adições continuadas de DLS no solo, por ser um fertilizante multielementar, são esperadas alterações na composição química da solução e na distribuição das espécies de P nela contidas. Alterações são potencializadas com o cultivo de plantas, que podem alterar a concentração de elementos na solução do solo, através da absorção e acúmulo no tecido, exsudação de compostos orgânicos e alteração nos valores de pH pela liberação de OH^- ou H^+ (Gahoonia et al., 1992). As espécies de P na solução do solo podem ser estimadas com o emprego de *softwares* específicos como o Visual Minteq, uma vez que a

biodisponibilidade e a mobilidade do P são dependentes da concentração em solução e das espécies químicas nela contidas (Nolla & Anghinoni, 2006; Zambrosi et al., 2007; Girotto et al., 2010).

O trabalho objetivou avaliar o teor de P total, disponível e na solução, e a distribuição das suas espécies químicas na solução, em um solo submetido à aplicação de doses de dejetos líquidos de suínos por longo tempo e cultivo de plantas.

2.4 Material e métodos

2.4.1 Solo e tratamentos

No presente estudo foram utilizadas colunas de solo com estrutura indeformada coletadas em um experimento de longa duração, conduzido na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), em Santa Maria (RS) (29° 43' 12" S, 53° 43' 04" W). O experimento foi implantado no ano de 2000, num Argissolo Vermelho Distrófico arênico (Embrapa, 2006), que apresentava na camada de 0-10 cm, antes da implantação do experimento as seguintes características: 170 g kg⁻¹ de argila, 300 g kg⁻¹ de silte, 530 g kg⁻¹ de areia, 16 g kg⁻¹ de matéria orgânica (MO), pH em água 4,7; 15 mg kg⁻¹ de P disponível e 96 mg kg⁻¹ de K trocável (ambos extraídos por Mehlich 1); 0,8, 2,7, 1,1 cmol_c dm⁻³ de Al, Ca e Mg trocáveis, respectivamente (extraídos por KCl 1 mol L⁻¹).

O experimento foi conduzido a campo entre os anos de 2000 e 2008 sob sistema de plantio direto. Durante esse período foram cultivadas as seguintes espécies: milho (*Zea mays* L.), milheto (*Pennisetum americanum* L.), feijão preto (*Phaseolus vulgaris* L.), crotalária (*Crotalaria juncea* L.), aveia preta (*Avena strigosa* S.), ervilhaca (*Vicia sativa* L.) e nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.). No sistema de rotação de culturas predominou o cultivo de aveia preta no período de outono/inverno e milho na primavera/verão. Os tratamentos foram aplicações de DLS nas doses de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹, sendo a única fonte externa de nutrientes as culturas. As aplicações foram realizadas a lanço em superfície, antecedendo a implantação de cada cultivo, totalizando 19 aplicações durante os oito anos de cultivo a campo. A quantidade total de nutrientes aplicados via DLS durante a condução a campo e as duas aplicações realizadas em casa de vegetação são encontradas no apêndice A. O delineamento experimental usado foi blocos ao acaso, com três repetições.

Em janeiro de 2008 foram coletadas duas colunas de solo com a estrutura indeformada em cada repetição dos tratamentos, totalizando seis colunas por tratamento. O solo foi coletado usando tubos de PVC de 200 mm de diâmetro e 650 mm de comprimento, acoplados

a um coletor de monólitos e inseridos manualmente no solo até 60 cm de profundidade (Anexo A – a). Após a coleta, as extremidades das colunas de solo foram cobertas com plástico escuro e armazenadas em ambiente protegido, na mesma disposição que as camadas encontravam-se no experimento a campo.

2.4.2 Cultivos

As colunas de solos foram distribuídas em bancadas em casa de vegetação (Anexo A-b). Em seguida, foi restabelecida a umidade com água destilada para atingir a capacidade de campo, a qual foi mantida durante todo o período de condução. As irrigações foram realizadas com auxílio de gotejadores plásticos (equipos de soro). Com isso, foi possível o controle da intensidade do fornecimento da água, evitando a formação de lâmina de água na superfície do solo, o que poderia potencializar fluxos preferenciais.

Antecedendo a implantação dos cultivos e a 1^o coleta, o solo permaneceu com umidade a capacidade de campo por 30 dias, para restabelecer a atividade biológica do solo (Butterly et al., 2009). Logo depois deste período, foi promovida uma irrigação em maior volume em todas as colunas, objetivando homogeneização e atenuação dos possíveis efeitos inerentes ao período de armazenamento. A solução drenada foi coletada na parte inferior das colunas de solo e quantificada a concentração dos nutrientes transferidos, demonstrados no apêndice B. Após esta etapa foi procedida à coleta estratificada de solo em uma coluna por repetição, ou seja, três colunas de solo por tratamento. Na outra coluna de solo por repetição, totalizando três colunas de solo por tratamento, foram reaplicadas as doses de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de DLS antecedendo o cultivo da aveia preta e do milho. A quantidade adicionada de dejetos em cada coluna foi definida com base na área superficial de solo. Assim, nas doses de 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de DLS foram adicionados, respectivamente, 62, 126 e 252 mL por coluna.

Em maio de 2012, em um delineamento experimental blocos ao acaso com três repetições, mantidos as mesmas repetições que estavam a campo, sendo a unidade experimental a coluna de solo, foram semeadas 20 sementes de aveia preta por coluna de solo. Depois de 10 dias da emergência procedeu-se o desbaste, permanecendo 11 plantas por coluna de solo, que foram cultivadas durante 71 dias, coincidindo com o florescimento. Em seguida, a parte aérea das plantas foi coletada e seca em estufa a 65 °C até massa constante, para a determinação da matéria seca (MS). Posteriormente, uma pequena subamostra foi reservada para as análises químicas. O restante da MS produzida pela aveia preta foi distribuída à superfície de sua respectiva coluna de solo. Na sequência, foram reaplicadas as

doses de DLS sobre os resíduos da aveia preta, para simular o manejo do dejetos realizado no experimento a campo e para realizar um novo cultivo, agora de milho.

Em agosto de 2012, um dia após a reaplicação dos DLS foram semeadas três sementes de milho em cada coluna de solo. Aos 12 dias após a emergência procedeu-se o desbaste, permanecendo uma planta por coluna de solo. As plantas foram cultivadas durante 82 dias, o que coincidiu com o florescimento (Anexo A – c). A parte aérea das plantas de milho foi coletada, seca em estufa a 65 °C até massa constante, determinada a MS e reservado uma amostra para as análises químicas.

2.4.3 Coleta do solo e extração da solução

A primeira coleta de solo, em uma coluna por repetição de campo, totalizando três colunas por tratamento, foi realizada após o restabelecimento da umidade e da lixiviação. Para isso, foi aberto lateralmente o PVC e coletado o solo nas camadas de 0-5, 5-10, 10-20, 20-30, 30-40 e 40-60 cm (Anexo A – c). Esta coleta no presente trabalho é denominada 1º coleta. Nas demais colunas, uma por repetição de campo, totalizando três colunas de solo por tratamento, foram reaplicadas as doses de DLS antecedendo as culturas da aveia preta e do milho, totalizando 21 aplicações de DLS ao final dos cultivos em casa de vegetação. Posteriormente aos dois cultivos foi procedida novamente a coleta de solo, denominada de 2º coleta, nas mesmas camadas descritas para a 1º coleta.

O solo retirado nas duas coletas foi dividido em duas porções. Uma porção do solo foi armazenada em refrigerador com temperatura de 4 °C. Nessas amostras procedeu-se a extração da solução do solo pelo método de pasta de solo saturado, adaptado do extrato aquoso proposto por Wolt (1994). Para isso, 800 g de solo foi acondicionado em recipiente plástico com capacidade de 1 L e adicionado água Milli-Q, com revolvimento simultâneo até a formação de uma fina lâmina de água sobre a massa de solo. O solo saturado permaneceu em descanso por 16 h para atingir o equilíbrio solo-solução e, após esse período, foi acondicionado em funis de Büchner, com papel filtro qualitativo com retenção de partículas de 4-12 µm no fundo. A solução do solo foi extraída usando um frasco tipo (Kitassato), com funil acoplado e uma bomba de sucção. A segunda porção de solo foi seca ao ar, passada em peneira com malha de 2 mm e reservada para as análises químicas.

2.4.4 Análises químicas no solo, solução e tecido vegetal

Em uma porção da solução foi determinado o pH. O restante da solução extraída foi filtrada em membrana de celulose de 0,45 µm. Na solução filtrada foi determinado o carbono

orgânico dissolvido (COD), descrito por Silva (2001); os teores solúveis de Al, Ca, Mg, Zn, Cu, Zn, Mn, K, Fe e P, determinados em espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP Perkin-Elmer); e os teores de NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- , por cromatografia iônica (cromatógrafo iônico: S135 ion Chromatograph). A dissolução do P representa a fração do teor total que está na solução, sendo obtida através do coeficiente de partição (K_d), determinado pela equação $K_d = \text{total solo} / \text{total na solução}$.

A especiação iônica da solução foi realizada usando o programa computacional Visual Minteq (versão 2.15 - Gustafsson, 2012), a partir da média das três repetições das concentrações totais dos cátions (Al^{+3} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , K^+ e Fe^{+2}), ânions (PO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^-), COD e pH, determinados na solução (Tabela 1). Obteve-se a distribuição percentual das espécies de P na solução.

Na segunda porção do solo coletado e reservado foi extraído o P por Mehlich 1 (Tedesco et al., 1995) e total com digestão em forno de micro-ondas, usando o método EPA 3051A (USEPA, 2007). No tecido da aveia preta e do milho foram determinados os teores totais de P, através de digestão ácida (Tedesco et al., 1995). A concentração de P no solo e tecido vegetal foi determinada pelo método descrito por Murphy & Riley (1962).

2.4.5 Análise estatística

Os resultados de distribuição de P no perfil e coeficientes de partição (K_d), foram submetidos à análise de variância em cada camada amostrada, utilizando o programa estatístico SISVAR (Ferreira, 2003), com o modelo $y_{ijk} = \mu + B_i + W_j + \text{error}_a(i,j) + D_k + \text{error}_b(i,k) + W.D_{jk} = \text{erro}_c(i,j,k)$, onde μ = média geral; B = tratamentos ($i = 1,2,3,4$); D = profundidade ($j = 1,2,3,4,5,6$) e erro = erro experimental. Quando significativos os resultados foram comparados pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,05$) e geradas equações de regressão para os K_d entre os tratamentos na mesma camada, produção de matéria seca e acúmulo de P. A análise de componentes principais (ACP) foi realizada a partir das médias das camadas ao longo do perfil de solo, usando o software CANOCO versão 4.5 (Ter Braak & Smilauer, 1998). As variáveis utilizadas foram às médias das camadas das concentrações de nutrientes determinados na solução, porcentagem das espécies químicas de P, fósforo adicionado via DLS e na 2ª coleta, também foi utilizado à produção de MS da aveia preta e milho e o P acumulado no tecido vegetal destas culturas.

2.5 Resultados

Na 1ª coleta, ou seja, após restabelecimento da umidade quando o solo apresentava o histórico de 19 aplicações e antes da reaplicação das doses de DLS, para conduzir os cultivos de aveia preta e, posteriormente, de milho, nas camadas de 0-5 e 5-10 cm, as maiores concentrações de P na solução foram observadas na dose de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$, seguido da dose de $40 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de DLS (Figura 1a). O fato de o solo ter recebido 19 aplicações de DLS e na dose de $20 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$, ao longo de oito anos no campo, não foi suficiente para que a concentração de P na solução fosse maior do que o solo sem adição de DLS, nas camadas de 0-5 e 5-10 cm.

Na 2ª coleta, ou seja, após as reaplicações das doses de DLS em três colunas de solo por tratamento, utilizadas para conduzir os cultivos de aveia preta e milho, as maiores concentrações de P na solução foram observadas nas camadas de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de profundidade, nos solos com as adições de 40 e $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de DLS (Figura 1b). No solo com a adição de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de DLS, observou-se incremento de P na solução até a camada de 20-30 cm. Nas camadas de 30-40 e 40-60 cm não houve variação na concentração de P na solução. Na 2ª coleta a concentração de P na solução foi inferior nas camadas 0-5 e 5-10 cm em todos os tratamentos, em relação à 1ª coleta, exceto na camada 0-5 cm do solo que recebeu a adição de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de DLS.

O teor de P extraído por Mehlich 1 na 1ª e 2ª coleta aumentou com a adição das doses de DLS nas camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 20-30 cm (Figuras 1c, d). Os maiores teores de P foram observados nas camadas de 0-5 e 5-10 cm. Considerando a média das duas, os teores incrementaram na ordem de 8,6; 17,84 e 35,23 vezes na 1ª coleta, após 19 aplicações e 8,7; 20,9 e 45,18 vezes na 2ª coleta, após 21 aplicações de DLS, nos solos com as adições de 20, 40 e $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de DLS respectivamente, em relação ao solo sem a adição de DLS. Na 2ª coleta que foi realizada após cultivos, ocorreu redução nos teores de P extraídos por Mehlich 1 nas camadas de 0-5 e 5-10 cm em todos os tratamentos, em relação à 1ª coleta.

Os teores de P total na 1ª e 2ª coleta aumentaram com o aumento das doses de DLS nas camadas de 0-5 e 5-10 cm (Figura 1e, f). Na 1ª coleta, após as 19 aplicações de DLS realizadas a campo os teores de P total com a adição de 40 e $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ aumentaram até a camada de 20-30 cm. Já na dose de $20 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$, os incrementos ocorreram apenas até 10 cm em ambas as coletas. Na 2ª coleta, os teores de P total incrementaram até a camada de 30-40 cm com a adição de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de DLS.

O coeficiente de partição (K_d) na 1ª coleta diminuiu linearmente com o aumento das doses de DLS nas camadas de 0-5 e 5-10 cm (Tabela 2). Já na 2ª coleta, o K_d diminuiu com o

aumento das doses de DLS nas camadas entre 0-5 e 30-40 cm (Tabela 2). Nesta coleta ocorreu aumento do K_d em todas as camadas no solo sem a adição de DLS, em relação a 1º coleta. Na dose de $20 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ o valor de K_d aumentou até a camada de 30-40 cm. Porém, nas maiores doses de DLS, ou seja, 40 e $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$, os valores de K_d não foram afetados entre as coletas até a camada 10-20 e 20-30 cm, respectivamente, apresentando aumento no K_d após os cultivos apenas nas camadas abaixo destas.

A MS da parte aérea das culturas de aveia preta e do milho aumentou com as doses de DLS aplicados no solo (Tabela 3). Os aumentos na aveia preta foram de 2,14; 2,27 e 2,57 vezes e 3,54; 5,29 e 7,34 vezes no milho em relação ao solo sem adição de DLS, para as doses de 20, 40 e $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ respectivamente. As aplicações dos DLS também promoveram aumento no P acumulado (Tabela 3), sendo os incrementos de 325, 463 e 623% na aveia preta e 863, 1668 e 2578 % no milho, em relação ao solo sem adição de DLS para as doses de 20, 40 e $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de DLS, respectivamente.

As espécies químicas de P predominantes na solução do solo em todos os tratamentos, camadas e coletas foram os ortofosfatos (H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}) (Figura 2). A soma destas espécies, representaram proporções superiores a 79 e 92% na solução do solo na 1º e 2º coleta, respectivamente. Na 1º coleta, em todas as camadas e tratamentos, a espécie química de P predominante na solução do solo foi H_2PO_4^- , representando 75 a 92% do P na solução. Porém, na 2º coleta a proporção da espécie H_2PO_4^- diminuiu no solo com a adição de todas as doses de DLS e nas camadas superficiais do solo sem adição de DLS. A redução da espécie monovalente (H_2PO_4^-) na 2º coleta foi acompanhada pelo aumento da proporção da espécie divalente (HPO_4^{2-}) (Figura 2).

Na 1º coleta, em todas as camadas do solo sem adição de DLS, com a adição de 20 e $40 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ e nas abaixo da 5-10 cm da dose $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de DLS, a segunda maior proporção de fosfato esteve complexado com Al (AlHPO_4^+) (Figura 2). A maior proporção da espécie AlHPO_4^+ foi observada no solo sem a adição de DLS, chegando a representar 20,7% na camada de 5-10 cm. Na 1º coleta, no solo sem a adição de DLS, a maior porcentagem da espécie HPO_4^{2-} foi verificada na camada de 0-5 cm (4,9%), com redução na sua porcentagem em profundidade. Na 2º coleta do solo deste tratamento, a porcentagem de HPO_4^{2-} aumentou na solução das camadas compreendidas entre 0-5 e 30-40 cm. A espécie AlHPO_4^+ reduziu sua proporção na 2º coleta em todos os tratamentos. No solo sem a adição de DLS, a espécie AlHPO_4^+ foi verificada na solução em porcentagens entre 1,0 a 2,9% apenas nas camadas abaixo de 5-10 cm.

Na 1ª coleta do solo com a adição de 20 m³ ha⁻¹ de DLS, a espécie HPO₄⁻² foi observada em porcentagens menores que 5,3% do P em solução (Figura 2). A espécie AlHPO₄⁺ constituiu altas proporções das espécies de P, chegando a representar 15,5% na camada de 10-20 cm. Observou-se também na 1ª coleta, no solo com a adição de 20 m³ ha⁻¹ de DLS, expressiva proporção de fosfato complexado com Ca e Mg, formando as espécies CaH₂PO₄⁺ e MgHPO_{4(aq)}. As maiores proporções foram encontradas na camada de 0-5 cm, onde a espécie CaH₂PO₄⁺ representou 3,7% e a MgHPO_{4(aq)} 1,3% das espécies de P em solução. Já na 2ª coleta, as porcentagens de CaH₂PO₄⁺ e MgHPO_{4(aq)} foram inexpressivas em todas as camadas neste tratamento (<0,7%) (Figura 2).

Na 1ª coleta, na solução da camada de 0-5 cm do solo com a adição de 40 m³ ha⁻¹ de DLS, foi observada a maior porcentagem da espécie MgHPO_{4(aq)}, representando 3,9% das espécies. Nesta coleta, as espécies CaH₂PO₄⁺ e CaHPO_{4(aq)} representaram 3,3 e 3,9%, respectivamente na camada de 0-5 cm, com redução das porcentagens em profundidade.

Na 2ª coleta, na solução do solo com a adição de 40 m³ ha⁻¹ de DLS, observou-se expressivas proporções de AlHPO₄⁺ (1,2%) apenas na camada de 40-60 cm. Nesta coleta, na solução das camadas entre 0-5 e 30-40 cm, aproximadamente, 50% do P foi verificado na espécie HPO₄⁻², com redução da porcentagem desta espécie nas camadas de 30-40 e 40-60 cm. Na 2ª coleta, ocorreu redução na porcentagem das espécies MgHPO_{4(aq)}, CaHPO_{4(aq)} e CaH₂PO₄⁺ em relação a primeira coleta.

Na 1ª coleta, na solução das camadas superficiais do solo com a adição de 80 m³ ha⁻¹ de DLS foram observadas as menores porcentagens de AlHPO₄⁺ (Figura 2). Nas camadas compreendidas entre 0-5 e 20-30 cm as porcentagens de MgHPO_{4(aq)} foram maiores que 1,2%, com a maior porcentagem na camada de 0-5 cm (2,6%). Nesta camada também foi observado 8,1% da espécie CaH₂PO₄⁺ e 1,4% da espécie CaHPO_{4(aq)}. A porcentagem destas espécies complexadas com Ca e Mg apresentaram redução em profundidade.

Na 2ª coleta da solução em todas as camadas do solo com a adição de 80 m³ ha⁻¹ de DLS, aproximadamente, 50% do P foi observado na forma de HPO₄⁻². Já a espécie AlHPO₄⁺ foi verificada em pequenas porcentagens na solução de todas as camadas de solo. As porcentagens das espécies MgHPO_{4(aq)}, CaHPO_{4(aq)} e CaH₂PO₄⁺ diminuíram em relação a 1ª coleta. Apenas a espécie MgHPO_{4(aq)} foi observada em porcentagens maiores que 1% na solução dos solos das camadas compreendidas entre 0-5 e 20-30 cm.

Na 2ª coleta, em todos os tratamentos e camadas, a porcentagem de espécies de ortofosfato (H₂PO₄⁻ e HPO₄⁻²) aumentaram em relação a 1ª coleta. Mas, as porcentagens das espécies AlHPO₄⁺, MgHPO_{4(aq)}, CaHPO_{4(aq)} e CaH₂PO₄⁺ reduziram após os dois cultivos.

Outras espécies na solução de todas as camadas dos tratamentos e nas duas coletas, como H_3PO_4 , $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$, $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$, CaPO_4^- , $\text{MnHPO}_4(\text{aq})$ e $\text{Al}_2\text{PO}_4^{+3}$ foram observadas em pequenas porcentagens.

As análises de componentes principais (ACP) das duas coletas separaram as doses de DLS em diferentes grupos, principalmente as maiores doses (80 e $40 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$) do solo sem adição de DLS e da dose de $20 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de DLS (Figura 3a, b). Essa separação ocorreu pelo fator 1, que explica 72,90 e 68,0 % da variabilidade original dos resultados na 1ª e 2ª coleta respectivamente. Na 1ª coleta, os grupos das doses 40 e $20 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ foram observados próximos do cento, apresentando assim menor contribuição na separação. O grupo formado pelo solo sem a adição de DLS e o da dose $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ foram os mais contrastantes, com maior contribuição na separação pelo fator 1. As variáveis que apresentaram maior peso no solo sem adição de DLS foram as espécies $\text{FeHPO}_4(\text{aq})$ e AlHPO_4^+ e, os elementos Al e Fe. Já na dose de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ as variáveis de maior peso foram: as espécies H_2PO_4^- , $\text{CaH}_2\text{PO}_4^-$, e os elementos Mg, Ca, NO_3^- , P, SO_4^{2-} , K, COD e P adicionado via DLS (Figura 3a).

Na ACP da 2ª coleta, novamente os tratamentos formaram grupos distintos, porém, nesta coleta a dose de $20 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ também esteve mais afastado do centro, principalmente pela contribuição da espécie $\text{FeHPO}_4(\text{aq})$ e os elementos Fe, Al, NO_3^- . Já na dose de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ as variáveis que apresentaram maior peso foram as espécies $\text{CaHPO}_4(\text{aq})$ e $\text{MgHPO}_4(\text{aq})$, e os elementos P, SO_4^{2-} , K, Ca e Mg. No grupo formado pelo solo sem a adição de DLS a variável que mais contribuiu foi à espécie H_2PO_4^- (Figura 3b). Esta distribuição evidencia o efeito da aplicação de DLS por longo período de tempo na composição química da solução do solo.

2.6 Discussão

Os teores de P total, P extraído por Mehlich 1 e na solução (Figura 1) nas camadas mais superficiais do solo, por exemplo, na 2ª coleta (0-5 a 30-40 cm) aconteceu por causa da adição de grande quantidade de P via DLS que totalizou ao longo de 21 aplicações, 707,8; 1415,6 e 2831,2 kg P ha^{-1} nas doses de 20, 40 e $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$, respectivamente. Além disso, o fosfato forma complexos de esfera interna com grupos funcionais de partículas reativas inorgânicas do solo, o que diminui a sua mobilidade e aumenta sua concentração próximo aonde foi adicionado, agravado pelo SPD que concentra nas camadas superficiais (Guardini et al., 2012). Esses resultados são semelhantes aos obtidos por Gatiboni et al. (2008), onde em um experimento sobre pastagem nativa com a adição de 0, 20 e $40 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de DLS, após 28 aplicações realizadas durante 48 meses, observou acúmulo de P extraído por Mehlich 1 até 20

cm e de P total até 15 cm de profundidade. Da mesma forma, Guardini et al. (2012), observaram em um solo Argissolo Vermelho acúmulo de P extraído por Mehlich 1 e P total até a camada de 15 e 30 cm, respectivamente, com a adição durante oito anos de dejetos líquidos e cama sobreposta de suínos, em uma sucessão de aveia preta e milho em SPD.

O acúmulo de P nas camadas mais superficiais do solo é desejado, porque nesta região se concentram as raízes mais finas das culturas responsáveis pela absorção da maior quantidade do nutriente e água (Bortoluzzi et al., 2014), o que se reflete em maior quantidade de P acumulado na parte aérea e produção de MS em plantas (Chantigny et al., 2008), como observado na cultura da aveia preta e milho (Tabela 3). Mas, por outro lado, parte do P acumulado nas camadas mais superficiais do solo pode ser transferido na forma solúvel pela solução escoada ou adsorvido em partículas, até águas superficiais adjacentes a área cultivada, potencializando o risco de eutrofização da água, o que não é desejado (Ceretta et al., 2010b; Wang et al., 2013; Schmitt et al., 2014).

O incremento de P na solução e extraído por Mehlich 1 e P total dos solos submetidos à aplicação de DLS em profundidade em ambas as coletas indicou a migração do P no perfil do solo (Figura 1a, b, c, d, e, f). Isso aconteceu provavelmente por causa da saturação dos sítios mais ávidos dos grupos funcionais de superfície de partículas reativas, como de argilominerais e óxidos, pelo fosfato (Berwanger et al., 2008; Guardini et al., 2012). Provavelmente a movimentação de P no perfil ocorreu na forma solúvel pelas elevadas concentrações na solução (Figura 1), através do fluxo de água no perfil, embora também possa ter ocorrido, porém em menor intensidade, a migração de P na forma particulada e pela bioturbação, que é a movimentação de partículas nos bioporos (Ceretta et al., 2010a). A migração do P no perfil, especialmente, em solos com textura arenosa, como do Argissolo Vermelho do presente estudo, potencializa o risco de contaminação de águas subsuperficiais, especialmente naqueles solos onde o lençol freático é mais superficial, tornando-as impróprias para o consumo (Sorensen & Rubaek, 2012; Girotto et al., 2013; Lourenzi et al., 2014).

Os teores de P extraído por Mehlich 1 até a profundidade de 10 cm, nos solos submetidos à adição de todas as doses de dejetos líquidos de suínos nas duas coletas foram interpretados como muito alto ($>42,0 \text{ mg dm}^{-3}$ para solos com classe textural 4 = $\leq 20\%$ de argila) (CQFS-RS/SC, 2004), portanto acima do nível de suficiência (21 mg dm^{-3} para solos com classe textural 4 = $\leq 20\%$ de argila) (CQFSRS/SC, 2004) para as culturas, potencializando as transferências. Somado a isso, de acordo com Gatiboni et al. (2014), 59 mg P dm^{-3} na camada de 0-10 cm em solos com teor $\leq 20\%$ de argila é considerado como o limite crítico, que é o teor ambientalmente seguro que pode ser atingido em solos e,

consequentemente, teores acima deste valor podem causar contaminação de águas. No presente estudo, na camada de 0-10 cm em todas as doses de dejetos líquidos de suínos, os teores de P extraído por Mehlich 1 foram maiores que 59 mg P dm^{-3} . Mas, no solo com a adição de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos líquidos de suínos os teores de P extraído por Mehlich 1 foram maiores que 59 mg P dm^{-3} até a camada de 20-30 cm, evidenciando o risco de contaminação dos recursos hídricos, mesmo com adição de baixas doses ($20 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$) quando realizadas sucessivamente em SPD. Nas camadas que apresentaram teores extraídos por Mehlich 1 acima do teor crítico ambiental foram observados incrementos nos teores na solução, indicando que teores acima deste nível considerado crítico, ocorre incremento nos teores em solução, potencializando o risco de transferência para outros ambientes na forma solúvel.

A redução do K_d no solo com o aumento das doses de DLS, em ambas as coletas indica que uma maior fração do teor total de P no solo está na solução (Tabela 2). Isso ocorreu, provavelmente por causa da saturação dos grupos funcionais de partículas reativas de partículas inorgânicas, o que altera o equilíbrio entre a fase sólida e líquida do solo (Berwanger et al., 2008; Ceretta et al., 2010a). Os baixos valores de K_d encontrados nas camadas superficiais dos solos que receberam as aplicações de DLS nas duas coletas podem ser explicados em parte, pela adsorção de compostos orgânicos, derivados da degradação dos dejetos adicionais sobre o solo, em grupos funcionais de superfície de partículas reativas, o que, por consequência, diminui a adsorção de P e aumenta a concentração na solução (Berwanger et al., 2008).

As altas concentrações de P em formas solúveis e disponíveis nas camadas superficiais, provavelmente refletiram no incremento da quantidade de P acumulado no tecido, podendo refletir também em aumento da produção de matéria seca, como observado na aveia preta e do milho (Tabela 3), mas também aumentando a mobilidade no perfil (Figuras 1a, b). Somado a isso, o SO_4^{-2} , que incrementou sua concentração na solução, especialmente, nos solos com a aplicação das doses de 40 e $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ em ambas as coletas (Tabela 1), podem ter competido pelos grupos funcionais de superfície de partículas reativas, aumentando a dessorção do P retido com menor energia (Meurer, 2010). Também, o aumento do valor de pH da solução na 2ª coleta em todos os tratamentos provavelmente pode ter promovido a desprotonação de grupos funcionais de superfície, contribuindo na redução da adsorção de P (Barrow, 1983). Convém destacar que no menor valor de K_d observado na camada de 0-5 cm na 2ª coleta, com a adição de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de DLS, a concentração solúvel de P representava 0,4% do teor total, que é superior a 0,1%, valor normalmente encontrado em solos agrícolas (Loehr, 1984). Possivelmente este grande acúmulo de P em formas

inorgânicas, passíveis de absorção pelas plantas, explica a não alteração do K_d nas camadas superficiais entre o 1º e 2º cultivo, nas doses de 40 e 80 m³ ha⁻¹ de DLS.

A concentração de P na solução do solo na camada superficial (0-5 cm) em todos os solos com a adição de DLS foi acima de 0,15 mg L⁻¹ que é a concentração máxima permitida para a classe 3, de águas que pode ser utilizada para consumo humano após tratamento adequado (CONAMA, 2005). Além da camada superficial na 2º coleta, no solo com a adição de 80 m³ ha⁻¹, a concentração de P na solução foi maior que 0,15 mg L⁻¹ até a camada 20-30 cm, corroborando com a interpretação dos limites críticos de contaminação ambiental, que estão acima do limite crítico (59 mg P dm⁻³ extraídos por Mehlich 1 em solos com teor de argila ≤ 20%) (Gatiboni et al., 2014) até esta camada, evidenciando o risco de contaminação de águas subsuperficiais com aplicações de altas doses de DLS por um longo período em solos com textura arenosa.

A diminuição da concentração de P solúvel e extraído por Mehlich 1 nas camadas mais superficiais dos solos de todos os tratamentos na 2º coleta, provavelmente ocorreu por causa da absorção de P pelas plantas, o que se refletiu no incremento do acúmulo de P na parte aérea das plantas de aveia preta e milho e até na produção de MS, com o aumento da dose de DLS (Tabela 3). Mas, mesmo com a redução da concentração de P em solução na camada de 0-10 cm dos solos que receberam adição de dejetos, as concentrações estão acima de 1-5 µM, considerado adequado para um bom crescimento da maioria das gramíneas, não necessitando de novas adições de P (Hinsinger, 2001).

A predominância da espécie H₂PO₄⁻ na solução de todos os solos na 1º coleta e o grande incremento na porcentagem da espécie HPO₄⁻² na 2º coleta, pode ser atribuído aos valores de pH da solução, pois na 1º coleta os valores de pH foram inferiores a 6,0 e após os cultivos os valores de pH foram superiores a 7,0 na maioria das camadas. Em valores de pH próximos de 7,2 a porcentagem entre estas espécies é semelhante (Hinsinger, 2001). Na 2º coleta, a redução da porcentagem da espécie HPO₄⁻² na solução do solo sem a adição de DLS e com a adição de 20 m³ ha⁻¹ com o aumento da profundidade pode ser explicado pela redução observada nos valores de pH com o aumento da profundidade nestes tratamentos, o que refletiu no aumento da porcentagem da espécie H₂PO₄⁻ em profundidade.

O comportamento contrário entre as proporções ocupadas pelas espécies monovalentes (H₂PO₄⁻) e divalentes (HPO₄⁻²) em todos os tratamentos entre as coletas é evidenciado pela correlação linear negativa na ACP da 2º coleta (Figura 3b). Nolla & Anghinoni (2006), observaram na solução de um Latossolo submetido a doses de P, predomínio da espécie H₂PO₄⁻, seguido pela espécie HPO₄⁻². O aumento na proporção da

espécie H_2PO_4^- e redução da HPO_4^{2-} em profundidade também foi relatado por Zambrosi et al. (2008), em um Latossolo submetido a formas de aplicação de calcário, sendo justificado este comportamento pela redução do pH em profundidade. Este predomínio de P na solução nas formas de ortofosfato (H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}) é agronomicamente desejável, porque são espécies preferencialmente absorvidas pelas plantas (Schachtman et al., 1998), possivelmente tenha contribuído para o grande acúmulo de P no tecido vegetal da aveia preta e milho (Tabela 3). Porém, por serem espécies livres, apresentam grande mobilidade e podem ser transferidas pela solução escoada e percolada, elevando o potencial contaminante do ambiente (Giroto et al., 2010).

A menor proporção de AlHPO_4^+ na 1ª coleta da solução do solo com a adição de 40 e 80 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$ de DLS, principalmente na camada de 0-5 cm, pode ser atribuído a maior concentração de COD (Tabela 1), uma vez que o Al^{+3} apresenta maior afinidade por compostos orgânicos em relação ao fosfato (Nolla & Anghinoni, 2006). Mas, a redução de AlHPO_4^+ na solução do solo de todos os tratamentos na 2ª coleta provavelmente aconteceu por causa do aumento do valor de pH da solução promovido pelas culturas. Como o aumento do pH na solução após os cultivos de aveia preta e milho aconteceu em todos os tratamentos, possivelmente tenha ocorrido exsudação de íons como $\text{OH}^-/\text{HCO}_3^-$ pelas raízes das plantas como forma de manter o equilíbrio eletroquímico (Gahoonia et al., 1992), não sendo promovido pela reaplicação dos DLS. Zambrosi et al. (2007), observaram porcentagens maiores que 40% de AlHPO_4^+ na solução de um solo Latossolo com a adição de gesso, com valor de pH na solução próximo de 5,0 que foi semelhante ao observado nas camadas inferiores dos solos de todos os tratamentos na 1ª coleta, indicando que além do pH as características do solo tem grande influência na distribuição das espécies de P em solução.

O incremento das espécies $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$, $\text{CaHPO}_{4(\text{aq})}$ e $\text{MgHPO}_{4(\text{aq})}$ na solução das camadas de solo mais superficiais, na 1ª coleta, nos solos que receberam adição de 20, 40 e 80 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$ de DLS (Figura 2) aconteceu provavelmente por causa da alta concentração de Ca e Mg na solução (Tabela 1), uma vez que foi verificada correlação entre os teores de Ca e as espécies $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ e $\text{CaHPO}_{4(\text{aq})}$, bem como dos teores de Mg e a espécie $\text{MgHPO}_{4(\text{aq})}$ na ACP da 1ª e 2ª coleta (Figura 3 a, b). A diminuição das espécies $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$, $\text{CaHPO}_{4(\text{aq})}$ e $\text{MgHPO}_{4(\text{aq})}$ na 2ª coleta em todos os solos provavelmente aconteceu porque as concentrações de Ca e Mg na solução diminuíram (Tabela 1), devido a absorção pela aveia preta e milho, refletindo-se em maior quantidade dos dois nutrientes acumulado na parte aérea (dados não apresentados).

A complexação do fosfato com cátions em solução, cujas espécies formadas a partir desta interação apresentam carga residual positiva, como as $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ e AlHPO_4^+ tendem a reduzir a migração no perfil, pois com carga residual positiva, o complexo tende a ser retido na CTC do solo (Meurer, 2010). Por sua vez, os pares iônicos $\text{MgHPO}_4(\text{aq})$ e $\text{CaHPO}_4(\text{aq})$ possivelmente contribuíram na migração do P no perfil do solo ou na transferência pela solução escoada, porque a carga resultante destas interações com o fosfato é zero, reduzindo a atração pelos grupos funcionais de superfície de partículas reativas e facilitando a migração através do fluxo de água no solo.

2.7 Conclusões

- 1- O longo histórico de aplicação de dejetos líquidos de suínos incrementou o teor P no solo e solução, e alterou o equilíbrio entre a fase sólida e líquida do solo nas camadas superficiais, aumentando a fração do P total na solução do solo.
- 2- As adições de dejetos líquidos de suínos alteram as espécies químicas de P na solução do solo, reduzindo a porcentagem complexada com alumínio e aumentando a complexada com cálcio e magnésio nas camadas 0-5 e 5-10 cm.
- 3- O cultivo de aveia preta e milho promoveram alterações na composição da solução do solo, aumentando o pH, conseqüentemente incrementando a proporção de HPO_4^{-2} e reduzindo a de H_2PO_4^- .

2.8 Agradecimentos

Os autores agradecem CNPq, a CAPES e a FAPERGS, pelos recursos financeiros e bolsas concedidas.

2.9 Literatura citada

- BARROW, N.J. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. *J. Soil Sci.*, 34:733-750, 1983.
- BERWANGER, A.L.; CERETTA, C.A. & RHEINHEIMER, D.S. Alterações no teor de fósforo no solo com aplicação de dejetos líquidos de suínos. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:2525-2532, 2008.

- BORTOLUZZI, E.C.; PARIZE, G.L.; KORCHAGIN, J.; SILVA, V.R.; RHEINHEMER, D.S. & KAMINSKI, J. Soybean root growth and crop yield in response to liming at the beginning of a no-tillage system. *R. Bras. Ci. Solo*, 38:262-271, 2014.
- BUTTERLY, C.R.; BURNEMANN, E. K.; MCNEILL, A.M.; BALDOCK, J.A. & MARSCHNER, P. Carbon pulses but not phosphorus pulses are related to decreases in microbial biomass during repeated drying and rewetting of soils. *Soil Biol. Biochem*, 41:1406–1416, 2009.
- CERETTA, C.A.; LORENSINI, F.; BRUNETTO, G.; GIROTTO, E.; GATIBONI, L.C.; LOURENZI, C.R.; TIECHER, T.L.; DE CONTI, L.; TRENTIN, G. & MIOTTO, A. Frações de fósforo no solo após sucessivas aplicações de dejetos de suínos em plantio direto. *Pesq. Agropec. Bras.*, 45:593-602, 2010a.
- CERETTA, C.A.; GIROTTO, E.; LOURENZI, C.R.; TRENTIN, G.; VIEIRA, R.C.B. & BRUNETTO, G. Nutrient transfer by runoff under no tillage in a soil treated with successive applications of pig slurry. *Agric. Ecosyst. Environ*, 139:689-699, 2010b.
- CHANTIGNY, M.H.; ANGERS, D.A.; BÉLANGER, G.; ROCHETTE, P.; HAMEL, N.E.; BITTMAN, S.; BUCKLEY, K.; MASSÉ, D. & GASSER, M.O. Yield and nutrient export of grain corn fertilized with raw and treated liquid swine manure. *Agron. J.*, 100:1303-1309, 2008.
- COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO - CQFS RS/SC. Manual de adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. 10.ed. Porto Alegre, SBCS/Núcleo Regional Sul, 2004. 400p.
- CONAMA-Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Nº 357. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/downloads/resolucao357.pdf>. CONAMA, Brasília, Brasil, 2005.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília: Embrapa Solos, 2006. 306p.
- FERREIRA, D. F. Programa de análises estatísticas (Statistical Analysis Software) e planejamento de experimentos. Lavras: UFLA, 2003.
- FROSSARD, E.; CONDRON, L.M.; OBERSON, A.; SINAJ, S. & FARDEAU, J.C. Processes governing phosphorus availability in temperate soils. *J. Environ. Qual.*, 29:12–53, 2000.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL/RS - FEPAM. Programas e Projetos - Gestão de Ativos Ambientais. Disponível em:

<http://www.fepam.rs.gov.br/programas/gestao_ativos.asp>. Acessado em: 22 de março de 2008.

- GAHOONIA, T.S. & NIELSEN, N.E. The effect of root-induced pH change on the depletion of inorganic and organic phosphorus in the rhizosphere. *Plant Soil*, 143:183–189, 1992.
- GATIBONI, L.C.; BRUNETTO, G.; KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D.S.; CERETTA, C.A. & BASSO, C.J. Formas de fósforo no solo após sucessivas adições de dejetos líquidos de suínos em pastagem natural. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:1753- 1761, 2008.
- GATIBONI, L.C.; SMYTH, T.J.; SCHMITT, D.E.; CASSOL, P.C. & OLIVEIRA C, M.B. Proposta de limites críticos ambientais de fósforo para solos de Santa Catarina. CAV- UDESC, 2014. 38 p.(Boletim Técnico).
- GIROTTI, E.; CERETTA, C.A.; RHEINHEIMER, D.S.; BRUNETTO, G.; ANDRADE, J.G. & ZALAMENA, J. Formas de perdas de cobre e fósforo em água de escoamento superficial e percolação em solo sob aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos. *Ci. Rural*, 40:1948-1954, 2010.
- GIROTTI, E.; CERETTA, C.A.; LOURENZI, C.R.; LORENSINI, F.; TIECHER, T.L.; VIEIRA, R.C.B.; TRENTIN, G.; BASSO, C.J.; MIOTTO, A. & BRUNETTO, G. Nutrient transfers by leaching in a no-tillage system through soil treated with repeated pig slurry applications. *Nutr. Cycl Agroecosyst*, 95:115–131, 2013.
- GUARDINI, R.; COMIN, J.J.; RHEINHEIMER, D.S.; GATIBONI, L.C.; TIECHER, T.; SCHMITT, D.E.; BENDER, M.A.; FILHO, P.B.; OLIVEIRA, P.A.V. & BRUNETTO, G. Phosphorus accumulation and pollution potential in a Hapludult fertilized with pig manure. *R. Bras. Ci. Solo*, 36:1333-1342, 2012.
- GUSTAFSSON, J.P. Visual Minteq. Acesso em: 03 nov. 2012. Online. Disponível em: <<http://www.lwr.kth.se/english/oursoftwaer/Vminteq>>
- HINSINGER, P. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. *Plant and Soil*, 237:173–195, 2001.
- LOEHR, R.C. Pollution control for agriculture. 2nd ed. Orlando: Academic Press, 1984. 467p.
- LOURENZI, C.R.; CERETTA, CERINI, J.B; FERREIRA, P.A.A.; LORENSINI, F.; GIROTTI, E.; TIECHER, T.L.; SCHAPANSKI, D.E. & BRUNETTO, G. Vailable content, surface runoff and leaching of phosphorus forms in a typic hapludalf treated with organic and mineral nutrient sources. *R. Bras. Ci. Solo*, 38:544-556, 2014.
- MEURER, E. J. Fundamentos de química do solo. 4. ed. Porto Alegre, RS: EVANGRAF, v.1. 2010. 264 p .

- MURPHY, J. & RILEY, J.P. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chem. Acta*, 27:31-36, 1962.
- NOLLA, A & ANGHINPNI, I. Atividade e especiação química na solução afetadas pela adição de fósforo em latossolo sob plantio direto em diferentes condições de acidez. *R. Bras. Ci. Solo*, 30:955-963, 2006.
- OBURGER, E; JONES, D.L. & WENZEL, W.W. Phosphorus saturation and pH differentially regulate the efficiency of organic acid anion-mediated P solubilization mechanisms in soil. *Plant Soil*, 341:363–382, 2011.
- SCHACHTMAN, D.P; REID, R.J & AYLING, S.M. Phosphorus uptake by plants: from soil to cell. *Plant Physiol* 116, 1998.
- SCHMITT, D.E.; GATIBONI, L.C.; GIROTTO, E.; LORENSINI, F.; MELO, G.W.B. & BRUNETTO, G. Phosphorus fractions in the vineyard soil of the Serra Gaúcha of Rio Grande do Sul, Brazil. *R. Bras. Eng. Agr. e Ambiental*, 18:133-140, 2014.
- SILVA, L.S. & BOHNEN, H. Mineralização de palha de milho e adsorção de carbono, cálcio, magnésio e potássio em substratos com caulinita natural e goethita sintética. *R. Bras. Ci. Solo* 25:289-296, 2001.
- SORENSEN, P. & RUBAEK, G.H.R. Leaching of nitrate and phosphorus after autumn and spring application of separated solid animal manures to winter wheat. *Soil Use and Manage.*, 28:1-11, 2012.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. *Análise de solos, plantas e outros materiais*. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p.
- TER BRAAK, C.J.F. & P. SMILAUER. 2002. *CANOCO Reference manual and CanoDraw for Windows user's guide: Software for Canonical Community Ordination (version 4.5)*. Ithaca, Microcomputer Power, 2002. 500p.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency, 2007. Method 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, In: Sw-846: Test methods for evaluation solid waste physical and chemical methods. USEPA, Washington.
- ZAMBROSI, F.C.B.; ALLEONI, L.R. F. & CAIRES, E. F. Aplicação de gesso agrícola e especiação iônica da solução de um Latossolo sob sistema plantio direto. *Ci. Rural*, 37:111-117, 2007.
- ZAMBROSI, F.C.B.; ALLEONI, L.R.F. & CAIRES, E.F. Liming and ionic speciation of an oxisol under no-till system. *Sci. Agric.*, 65: 190-203, 2008.

- WANG, W.; LIANG, T.; WANG, L.; LIU, Y.; WANG, Y. & ZHANG, C. The effects of fertilizer applications on runoff loss of phosphorus. *Environ Earth Sci.*, 68:1313–1319, 2013.
- WOLT, J.D. Obtaining soil solution: laboratory methods. In: *Soil solution chemistry: applications to environmental science and agriculture*. 1 ed. New York, John Wiley, 1994. 345p.

Tabela 1. Atributos químicos da solução na 1ª e 2ª coleta, em um solo Argissolo Vermelho distrófico com a adição de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos líquidos de suínos (DLS).

DLS	Coleta	Camada	Al ⁺³	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Mn ⁺²	K ⁺	Fe ⁺²	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	COD	pH
m ³		cm	mg L ⁻¹										
0	1ª	0-5	0,12	52,71	32,22	0,40	6,44	0,08	5,7	546,9	10,4	17,63	5,76
		5-10	0,31	53,25	12,08	0,45	4,38	0,13	5,9	323,6	6,9	20,09	5,28
		10-20	0,08	40,86	22,92	0,64	2,71	0,08	8,5	471,3	14,0	11,48	4,99
		20-30	0,20	72,45	42,95	1,43	2,59	0,07	9,1	810,4	2,8	7,79	4,71
		30-40	0,22	59,37	52,66	0,88	2,64	0,08	3,5	219,6	6,9	13,94	4,75
		40-60	0,31	43,89	37,15	0,70	2,36	0,09	5,9	346,2	1,6	13,53	3,90
	2ª	0-5	1,53	0,36	0,15	0,01	0,23	0,46	16,2	1,2	11,3	11,27	7,20
		5-10	1,16	0,05	0,09	0,00	0,17	0,67	11,1	2,2	4,3	13,00	6,91
		10-20	0,70	0,32	0,10	0,00	0,25	0,38	5,7	8,6	6,2	2,60	6,36
		20-30	0,08	0,53	0,17	0,01	0,09	0,07	6,4	11,1	7,9	1,02	6,57
		30-40	0,07	0,66	0,45	0,04	0,34	0,41	12,2	30,1	9,3	1,30	6,14
		40-60	0,10	2,30	1,38	0,05	0,33	0,02	8,5	202,7	12,8	1,73	3,56
20	1ª	0-5	0,17	177,72	131,81	0,48	9,15	0,02	8,5	1291,8	53,4	29,52	5,49
		5-10	0,09	81,24	55,01	0,53	4,47	0,01	5,5	564,8	17,2	11,89	4,46
		10-20	0,15	73,13	44,81	0,33	2,20	0,01	6,3	517,0	11,5	4,51	4,53
		20-30	0,04	53,98	30,60	0,27	2,15	0,04	5,9	363,1	11,0	4,10	5,05
		30-40	0,12	53,12	36,11	0,75	2,31	0,07	5,0	353,2	3,8	4,07	5,17
		40-60	0,07	45,93	27,36	0,41	1,73	0,07	5,2	284,4	2,9	3,69	5,17
	2ª	0-5	1,54	1,12	0,50	0,03	0,23	0,71	8,4	0,0	23,7	15,89	7,42
		5-10	3,09	0,10	0,20	0,01	0,18	1,58	7,5	0,3	10,56	19,36	7,25
		10-20	2,92	0,07	0,16	0,01	0,34	1,54	13,6	2,4	15,9	15,60	7,11
		20-30	2,14	0,08	0,12	0,01	0,19	1,32	11,7	3,9	11,5	16,49	7,04
		30-40	2,66	0,11	0,16	0,01	0,12	1,75	7,6	1,9	12,4	17,77	6,92
		40-60	2,61	0,82	0,18	0,01	0,13	1,85	9,9	2,3	11,7	27,31	6,82
40	1ª	0-5	0,13	147,79	127,42	1,83	10,36	0,02	9,3	986,8	62,0	54,54	5,72
		5-10	0,18	148,21	125,18	0,72	7,61	0,01	11,2	870,5	35,3	30,34	4,76
		10-20	0,13	71,00	57,40	0,55	2,44	0,02	10,3	1223,8	61,0	4,92	4,75
		20-30	0,05	53,39	43,50	0,23	1,64	0,00	6,9	623,2	21,9	5,33	4,98
		30-40	0,05	46,06	37,16	0,28	1,30	0,00	6,3	263,6	7,6	4,10	4,72
		40-60	0,07	34,32	28,97	0,35	1,22	0,01	8,4	326,2	6,4	4,65	4,53
	2ª	0-5	0,30	3,35	2,17	0,19	0,51	0,17	11,1	0,0	27,3	50,41	7,24
		5-10	0,48	1,45	0,95	0,03	0,41	0,13	11,5	0,4	32,3	33,98	7,16
		10-20	0,25	1,33	0,88	0,01	0,16	0,15	9,7	1,6	25,1	26,74	7,15
		20-30	0,38	1,43	0,57	0,00	0,23	0,21	8,7	1,6	26,7	29,80	7,18
		30-40	0,14	0,84	0,40	0,01	0,23	0,11	15,3	1,7	35,6	30,08	6,95
		40-60	0,16	0,41	0,36	0,01	0,19	0,07	9,2	1,5	21,2	22,14	6,62
80	1ª	0-5	0,22	506,51	375,09	1,87	26,77	0,03	9,8	2486,7	364,0	104,15	5,23
		5-10	0,14	274,90	152,17	3,69	18,15	0,01	10,0	2103,1	324,2	49,21	5,18
		10-20	0,09	122,27	113,08	0,38	4,47	0,01	7,8	1081,5	50,9	7,79	5,37
		20-30	0,08	62,33	52,32	0,24	2,07	0,01	7,2	457,2	22,2	2,73	4,90
		30-40	0,16	48,81	37,00	0,40	1,65	0,01	6,3	396,7	15,3	5,74	4,05
		40-60	0,10	47,31	33,47	0,56	1,66	0,01	7,4	542,3	18,1	2,46	4,07
	2ª	0-5	0,39	4,24	3,47	0,12	0,51	0,15	11,8	0,3	60,4	41,36	7,25
		5-10	0,17	1,63	1,17	0,02	0,31	0,10	13,2	0,1	47,8	26,46	7,18
		10-20	0,09	2,35	1,80	0,03	0,26	0,05	9,3	1,0	44,2	23,67	7,13
		20-30	0,09	2,30	1,66	0,03	0,55	0,06	8,3	0,3	51,6	20,61	7,15
		30-40	0,08	0,99	0,67	0,01	0,40	0,12	6,4	0,3	51,3	18,94	7,14
		40-60	0,08	0,69	0,32	0,02	0,68	0,14	8,0	1,1	40,3	19,50	7,09

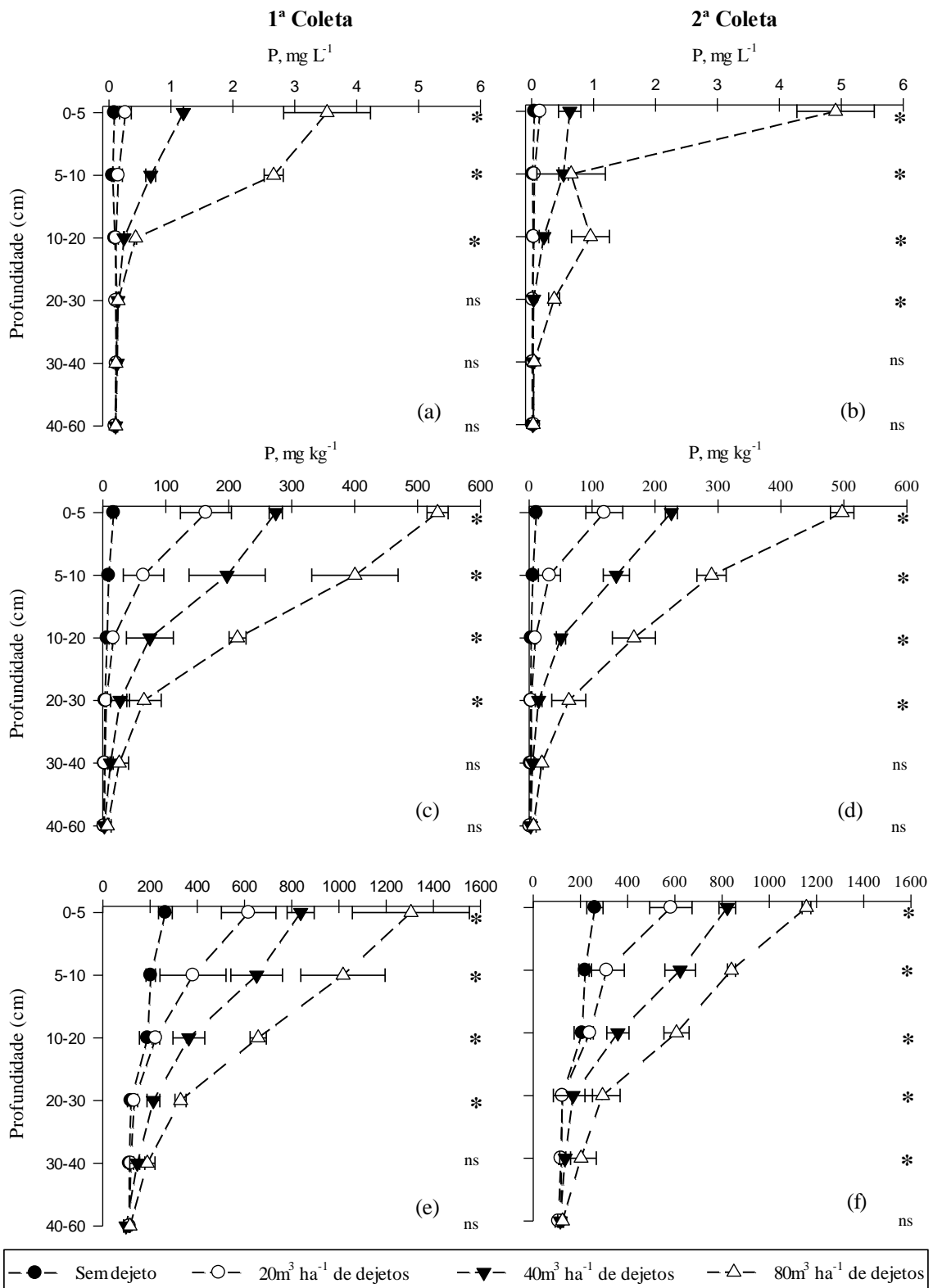


Figura 1. Fósforo na solução (a-b), P extraído por Mehlich 1 (c-d) e P total (e-f) na 1ª e 2ª coleta, em um Argissolo Vermelho distrófico com a adição de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ dejetos líquidos de suínos. * = significativo a 5% probabilidade; ns = não significativo.

Tabela 2. Coeficientes de distribuição (Kd) entre a fase sólida e a solução na 1º e 2º coleta, em um solo Argissolo Vermelho distrófico com a adição de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos líquidos de suínos (DLS).

Camada (cm)	Coleta	Dose de DLS (m ³ ha ⁻¹)				Equação	R ²
		0	20	40	80		
0-5	1ª	3133 b ⁽¹⁾	2514 b	698 a	377 a	y= 2949,8-36,26x	0,84*
	2ª	6040 a	4274 a	1404 a	238 a	y= 6255,3-144,92x+0,860x ²	0,97*
5-10	1ª	3664 b	2626 b	968 a	385 a	y= 3365,6-41,56x	0,89*
	2ª	13377 a	6895 a	1216 a	2428 a	y= 13653,9-452,71x+3,890x ²	0,99*
10-20	1ª	2038 b	2070 b	1510 a	1527 a	ns	-
	2ª	8694 a	6684 a	1992 a	669 a	y= 8154,1-104,12x	0,88*
20-30	1ª	933 b	1264 b	1488 b	2258 a	y= 911,6+16,41x	0,99*
	2ª	8884 a	7814 a	5306 a	855 a	y= 9345,9-103,75x	0,98*
30-40	1ª	936 b	1020 b	1109 b	1707 b	y= 850,1+9,79x	0,92*
	2ª	11849 a	5653 a	6391 a	5248 a	y= 11210,1-232,94x+2,013x ²	0,82*
40-60	1ª	1122 b	1153 a	928 b	1096 b	ns	-
	2ª	11554 a	2971 a	5955 a	5255 a	ns	-

⁽¹⁾Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si, entre a 1º e 2º coleta, dentro da mesma camada, de acordo com o teste de Scott-Knott ($\alpha=0,05$); * = significativo a 5% probabilidade; ns= não significativo

Tabela 3. Produção de matéria seca (MS) e P acumulado na parte aérea de aveia preta e milho cultivados em um solo Argissolo Vermelho distrófico com a adição de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ dejetos líquidos de suínos (DLS).

Cultura	Variável	Dose de DLS (m ³ ha ⁻¹)				Equação	R ²
		0	20	40	80		
-----g coluna ⁻¹ -----							
Aveia-preta	MS	16,33	35,07	37,12	41,94	y= 17,72+0,812x-0,0064x ²	0,90*
Milho		21,27	74,45	112,53	156,28	y= 21,62+2,899x -0,0152x ²	0,97*
-----mg coluna ⁻¹ -----							
Aveia-preta	P acumulado	28,45	92,47	131,86	177,40	y= 29,56+3,383x-0,0192x ²	0,99*
Milho		14,40	124,38	240,19	371,34	y= 11,18+6,613x-0,0262x ²	0,99*

*=Significativo a 5% de probabilidade.

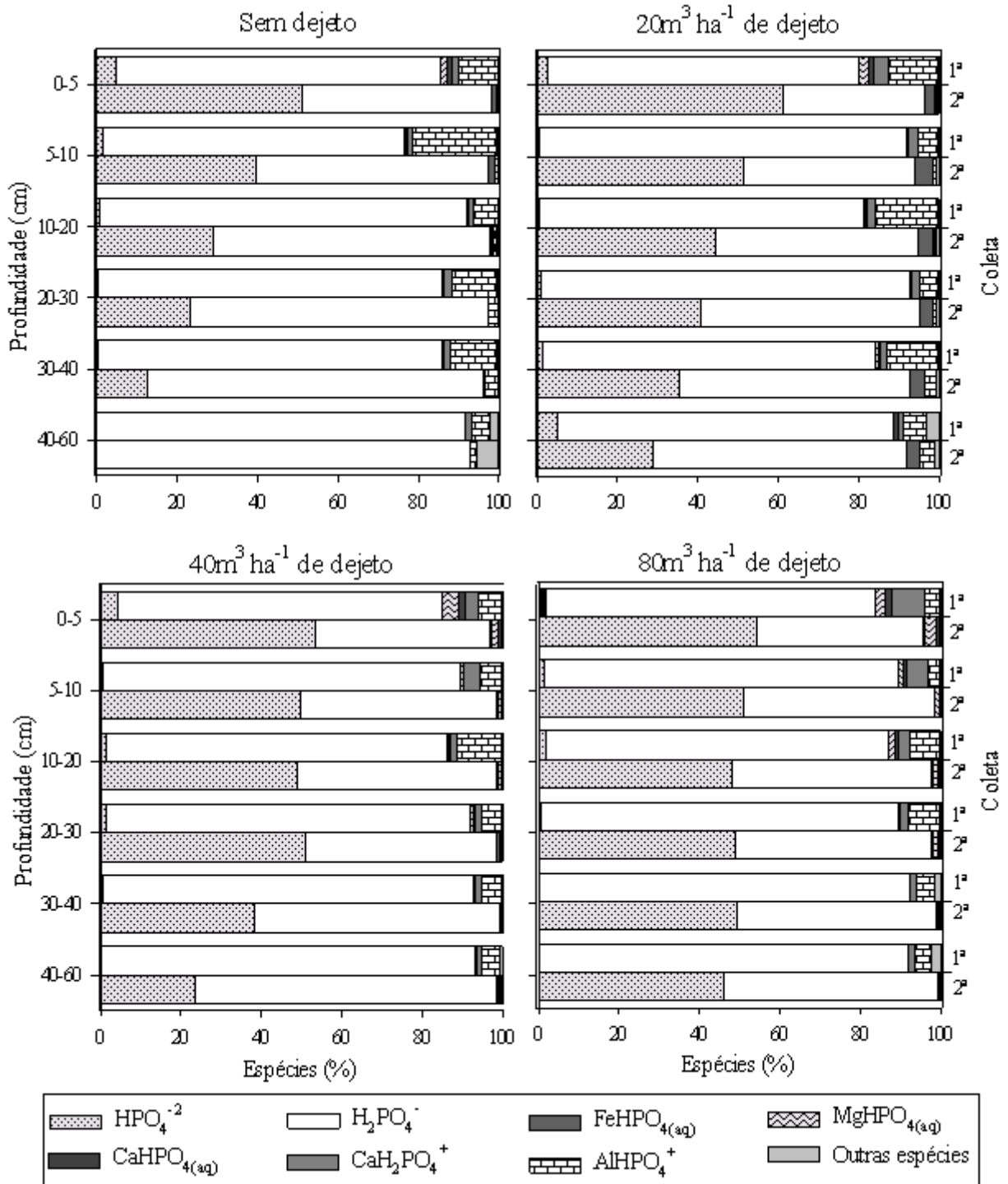


Figura 2. Espécies químicas de P na 1^ª e 2^ª coleta na solução de um solo Argissolo Vermelho distrófico com a adição de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ dejetos líquidos de suínos (DLS). Outras espécies correspondem a H₃PO₄, FeH₂PO₄⁺, KH₂PO_{4(aq)}, CaPO₄⁻, MnHPO_{4(aq)} e Al₂PO₄⁺³.

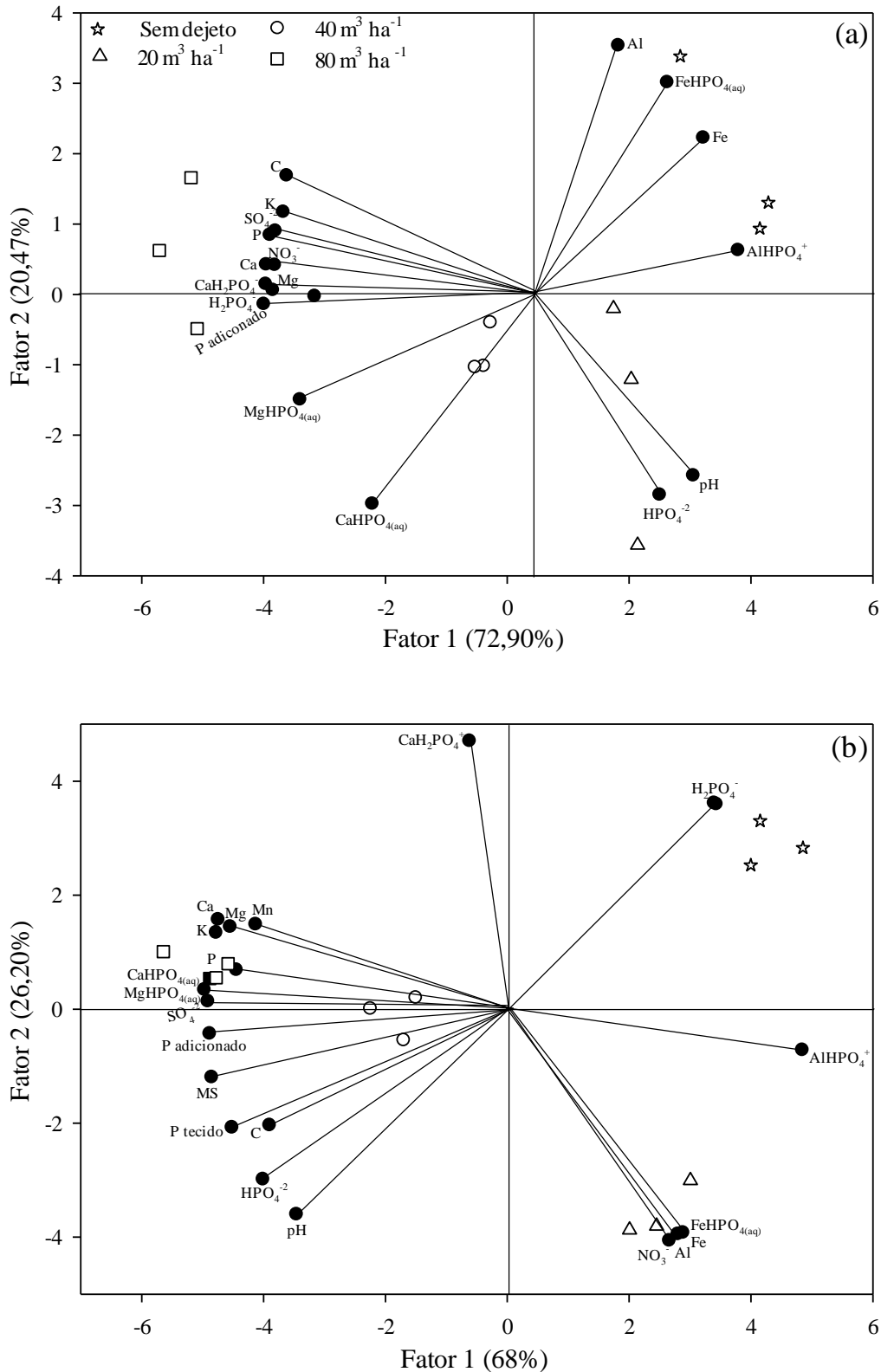


Figura 3. Relação entre o componente principal 1 (fator 1) e o componente principal 2 (fator 2), das espécies químicas P e dos elementos químicos em solução na 1^o coleta (a) e 2^o coleta (b), em um solo Argissolo Vermelho distrófico com a adição de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ dejetos líquidos de suínos (DLS).

3 ARTIGO II - INTERFERÊNCIA DA ADIÇÃO DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS E CULTIVOS DE PLANTAS NO TEOR DE COBRE E ZINCO NO SOLO E SUAS ESPÉCIES QUÍMICAS NA SOLUÇÃO²

3.1 Resumo

Solos submetidos à aplicação de dejetos líquidos de suínos podem apresentar incremento nos teores de cobre (Cu) e zinco (Zn) e alteração do percentual das espécies químicas livres em solução, principalmente na presença de plantas. O presente trabalho objetivou determinar os teores solúveis, disponíveis e totais de Cu e Zn e a distribuição das suas espécies químicas na solução, em um Argissolo Vermelho com 19 e 21 aplicações de dejetos líquidos de suínos, com o cultivo de plantas. O trabalho foi realizado em colunas de solo com estrutura indeformada, derivadas de um experimento conduzido durante 8 anos, na unidade experimental da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), em Santa Maria (RS). O solo foi um Argissolo Vermelho Distrófico arênico, submetido a aplicações de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos líquidos de suínos. Foram realizadas coletas de solos antes e após os cultivos de aveia preta e milho em casa de vegetação, nas camadas de 0-5, 5-10, 10-20, 20-30, 30-40 e 40-60 cm, para a determinação dos teores de Cu e Zn disponíveis (extraídos por EDTA), totais e, extração da solução. Na solução foram determinada a concentração dos principais cátions, ânions, carbono orgânico dissolvido (COD) e pH. A distribuição das espécies químicas de Cu e Zn foi obtida através do programa computacional Visual Minteq. O longo histórico de aplicação de dejetos líquidos de suínos promoveu incrementos na concentração de Cu solúvel em profundidade, enquanto que o Zn incrementou apenas nas camadas mais superficiais. Já os teores extraídos por EDTA e totais incrementaram em maiores profundidades para o Zn em relação ao Cu. Na presença de plantas ocorre redução das espécies livres de Cu e Zn e aumento na proporção das espécies complexadas com compostos orgânicos. Nas condições de maior acidez e baixa concentração de carbono orgânico dissolvido o Cu e Zn em solução predominaram em espécies químicas livres. A complexação com ligantes inorgânicos tem pequeno impacto na distribuição das espécies químicas de Cu e Zn solúveis, sendo expressivo apenas para o Zn com aplicação de altas doses de dejetos líquidos de suínos.

Termos de indexação: Dejeto de suínos, solução do solo, especiação química.

² Artigo elaborado de acordo com as normas da Revista Brasileira de Ciência do Solo

3.2 Summary

INTERFERENCE OF ADDITION OF PIG SLURRY AND GROWING OF PLANTS IN THE SOIL COPPER AND ZINC CONTENT AND CHEMICAL SPECIES IN SOLUTION

Soils submitted the application of pig slurry can provide increase in levels of copper (Cu) and zinc (Zn) and change the percentage of free chemical species in solution, especially in the presence of plants. This study aimed to evaluate the soluble, available and total concentrations of Cu and Zn and the distribution of their chemical species in solution, in a Typic Hapludalf with 19 and 21 applications of pig slurry and growing of plants. The study was carried in soil columns with undisturbed structure, derived of an experiment conducted for eight years, in Santa Maria, Rio Grande do Sul State. The soil was a Typic Hapludalf soil, subjected to 0, 20, 40 and 80 m³ ha⁻¹ of pig slurry applications. Soil samples were taken before and after the crops of black oat and corn growing in the greenhouse, in the 0-5, 5-10, 10-20, 20-30, 30-40 and 40-60 cm, for determining content of Cu and Zn available (extracted by EDTA), total and extraction of the solution. In the solution were determined the concentration of cations, anions, dissolved organic carbon and pH. The distribution of chemical species of Cu and Zn was obtained by computer program Visual Minteq. Long time to application of pig slurry promoted increases in the concentration of Cu soluble in depth, whereas Zn increased only in the most superficial layers. However the contents extracted by EDTA and totals have increased at greater depths for Zn compared to Cu. In presence of plants is reduction of free Cu and Zn and increases in proportion to the species complexed with organic compounds. But under conditions of high acidity and low concentrations of dissolved organic carbon Cu and Zn in solution predominated in free forms. The complexation with inorganic ligands have little impact on the distribution of chemical species of Cu and Zn soluble, being significant only for Zn with application of high doses of pig slurry.

Index terms: Pig slurry, soil solution, chemical speciation.

3.3 Introdução

A aplicação de dejetos líquidos de suínos em áreas agrícolas é uma prática tradicionalmente adota em várias regiões produtoras de suínos no mundo. Esta prática, além de uma forma de descarte é fonte de nutrientes as culturas, entretanto, aplicações sucessivas de altas doses podem provocar incrementos nos teores no solo, principalmente dos elementos presentes em altas concentrações nos dejetos (Scherer et al., 2010; Adeli et al., 2008; Lourenzi et al., 2014), ou os requeridos em pequenas quantidade pelas plantas, como os

micronutrientes, a exemplo do cobre (Cu) e zinco (Zn) (Adeli et al., 2008; Tiecher et al., 2013).

No solo Cu e Zn são retidos por ligações físico-químicas em diferentes graus de energia, tendo a disponibilidade e a capacidade de sorção do solo governadas pelas quantidades de argilominerais, óxidos e hidróxidos de ferro (Fe), alumínio (Al) e manganês (Mn), carbonatos e matéria orgânica (MO), além do pH e da capacidade de troca de cátions (CTC) (McBride, 1994; Bradl, 2004). A adsorção dos elementos adicionados pelas fontes externas ao solo ocorre inicialmente nos sítios adsortivos mais ávidos, com maior afinidade pelos grupos funcionais dos constituintes orgânicos para o Cu e minerais para o Zn. Entretanto com aplicações frequentes de dejetos líquidos de suínos pode ocorrer saturação destes sítios aumentando a concentração na solução do solo e os teores disponíveis, o que potencializa o risco de toxidez as plantas e transferências para outros ambientes (Fernández-Calviño et al., 2012; Tiecher et al., 2013).

As plantas e microrganismos absorvem o Cu e Zn da solução do solo, preferencialmente, em formas químicas inorgânicas que se encontram coordenadas por moléculas de água, classificadas como espécies livres (McBride, 1994). Mas, a biodisponibilidade e a mobilidade destes elementos não é apenas dependente da concentração total na solução, mas também das espécies químicas nela contidas. Isso porque, além das formas livres (Cu^{+2} e Zn^{+2}), Cu e Zn podem atuar como cátions centrais formando complexos e pares iônicos com vários ligantes orgânicos e inorgânicos solúveis na solução do solo, governada pelas características do solo e da solução, especialmente pela concentração de compostos orgânicos dissolvidos (COD) e pelo pH (Nolan et al., 2003; Kim et al., 2010; Pérez-Esteban et al., 2014). Embora as espécies predominantes na solução dos solos agrícolas são as espécies livres (Cu^{+2} e Zn^{+2}) e as espécies complexadas com compostos orgânicos, outras espécies complexadas com ligantes inorgânicos (OH^- , CO_3^{-2} , PO_4^- , SO_4^{-2} e NO_3^-) ocorrem em baixas proporções (Nolan et al., 2003; Meers et al., 2006; Pérez-Esteban et al., 2014). A formação de espécies complexadas com compostos orgânicos, principalmente para o Cu, reduz a biodisponibilidade e elevam a mobilidade no solo (Weng et al., 2002; Ashworth & Alloway, 2008).

Identificar as espécies químicas de Cu e Zn na solução do solo é fundamental para melhor avaliar a biodisponibilidade e mobilidade destes elementos em solos submetidos à aplicação de fertilizantes multielementares como dejetos líquidos de suínos e cultivados com culturas anuais, pois as plantas tem capacidade de modificar as características químicas da solução próxima do sistema radicular, através da absorção e acumulação de elementos na

fitomassa, bem como a exsudação de íons e compostos orgânicos, como aminoácidos e ácidos orgânicos de baixo peso molecular que influenciam no pH, solubilidade e distribuição das espécies químicas de Cu e Zn (Kim et al., 2010; Li et al., 2013). A distribuição das espécies químicas de Cu e Zn na solução do solo pode ser estimada com o emprego de *softwares* específicos como o Visual Minteq, a partir da concentração dos principais cátions, ânions, pH e compostos orgânicos, presentes na solução do solo (Giotto et al., 2010a; Kim et al., 2010).

O trabalho objetivou determinar os teores solúveis, disponíveis e totais de Cu e Zn e a distribuição das suas espécies químicas na solução, em um Argissolo Vermelho com longo histórico de adição de dejetos líquidos de suínos, com o cultivo de plantas.

3.4 Material e métodos

3.4.1 Solo e tratamentos

Neste estudo foram utilizadas colunas de solo com estrutura indeformada provenientes de um experimento de longa duração, conduzido na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), em Santa Maria, estado do Rio Grande do Sul (29° 43' 12" S, 53° 43' 04" W). O experimento foi implantado no ano de 2000, sobre um solo Argissolo Vermelho Distrófico arênico (Embrapa, 2006), que apresentava na camada de 0-10 cm, antes da implantação do experimento as seguintes características: 170 g kg⁻¹ de argila, 300 g kg⁻¹ de silte, 530 g kg⁻¹ de areia, 16 g kg⁻¹ de matéria orgânica (MO), pH em água de 4,7; 15 mg kg⁻¹ de P disponível e 96 mg kg⁻¹ de K trocável (ambos extraídos por Mehlich 1); 0,8, 2,7, 1,1 cmol_c dm⁻³ de Al, Ca e Mg trocáveis, respectivamente (extraídos por KCl 1 mol L⁻¹).

O experimento foi conduzido a campo entre os anos de 2000 e 2008 sob sistema de plantio direto. Durante esse período foram realizadas as seguintes sucessões de cultivos: aveia-preta (*Avena strigosa* S.), milho (*Zea mays* L.) e nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) em 2000/2001 e 2001/2002; aveia-preta, milheto (*Pennisetum americanum* L.) e feijão-preto (*Phaseolus vulgaris* L.) em 2002/2003; aveia-preta+ervilhaca (*Vicia sativa* L.) e milho em 2003/2004 e 2004/2005; aveia-preta, feijão-preto e crotalária (*Crotalaria juncea* L.) em 2005/2006, e aveia-preta e milho em 2006/2007.

Os tratamentos constituíram da aplicação de dejetos líquidos de suínos nas doses de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹, aplicados em superfície, antecedendo a implantação de cada cultivo, totalizando 19 aplicações durante os oito anos de cultivo. A quantidade total de nutrientes aplicados via DLS durante a condução a campo e as duas aplicações realizadas em casa de vegetação são encontradas no apêndice A. As aplicações de DLS foram às únicas fontes

externas de nutrientes fornecidas as culturas. O delineamento experimental usado foi blocos ao acaso, com três repetições.

Em janeiro de 2008 foram coletadas duas colunas de solo com a estrutura indeformada em cada repetição dos tratamentos, totalizando seis colunas por tratamento. O solo foi coletado usando tubos de PVC de 200 mm de diâmetro e 650 mm de comprimento, acoplados a um coletor de monólitos e inseridos manualmente no solo até 60 cm de profundidade (Anexo A – a). Após a coleta, as extremidades das colunas de solo foram cobertas com plástico escuro e armazenadas em ambiente protegido, na mesma disposição que as camadas encontravam-se no experimento a campo.

3.4.2 Cultivos

As colunas de solos foram distribuídas em bancadas em casa de vegetação (Anexo A-b). Em seguida, foi restabelecida a umidade com água destilada para atingir a capacidade de campo, a qual foi mantida durante todo o período de condução. As irrigações foram realizadas com auxílio de gotejadores plásticos (equipos de soro). Com isso, foi possível o controle da intensidade do fornecimento da água, evitando a formação de lâmina de água na superfície do solo, o que poderia potencializar fluxos preferenciais.

Antecedendo a implantação dos cultivos e a 1^o coleta, o solo permaneceu com umidade a capacidade de campo por 30 dias, para restabelecer a atividade biológica do solo (Butterly et al., 2009). Logo depois deste período, foi promovida uma irrigação em maior volume em todas as colunas, objetivando homogeneização e atenuação dos possíveis efeitos inerentes ao período de armazenamento. A solução drenada foi coletada na parte inferior das colunas de solo e quantificada a concentração dos nutrientes transferidos, demonstrados no apêndice B. Após esta etapa foi procedida à coleta estratificada de solo em uma coluna por repetição, ou seja, três colunas de solo por tratamento. Na outra coluna de solo por repetição, totalizando três colunas de solo por tratamento, foram reaplicadas as doses de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de DLS antecedendo o cultivo da aveia preta e do milho. A quantidade adicionada de dejetos em cada coluna foi definida com base na área superficial de solo. Assim, nas doses de 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de DLS foram adicionados, respectivamente, 62, 126 e 252 mL por coluna.

Em maio de 2012, em um delineamento experimental blocos ao acaso com três repetições, mantidos as mesmas repetições que estavam a campo, sendo a unidade experimental a coluna de solo, foram semeadas 20 sementes de aveia preta por coluna de solo. Depois de 10 dias da emergência procedeu-se o desbaste, permanecendo 11 plantas por

coluna de solo, que foram cultivadas durante 71 dias, coincidindo com o florescimento. Em seguida, a parte aérea das plantas foi coletada e seca em estufa a 65 °C até massa constante, para a determinação da matéria seca (MS). Posteriormente, uma pequena subamostra foi reservada para as análises químicas. O restante da MS produzida pela aveia preta foi distribuída à superfície de sua respectiva coluna de solo. Na sequência, foram reaplicadas as doses de DLS sobre os resíduos da aveia preta, para simular o manejo do dejetos realizado no experimento a campo e para realizar um novo cultivo, agora de milho.

Em agosto de 2012, um dia após a reaplicação dos DLS foram semeadas três sementes de milho em cada coluna de solo. Aos 12 dias após a emergência procedeu-se o desbaste, permanecendo uma planta por coluna de solo. As plantas foram cultivadas durante 82 dias, o que coincidiu com o florescimento (Anexo A – c). A parte aérea das plantas de milho foi coletada, seca em estufa a 65 °C até massa constante, determinada a MS e reservado uma amostra para as análises químicas.

3.4.3 Coleta do solo e extração da solução

A primeira coleta de solo, em uma coluna por repetição de campo, totalizando três colunas por tratamento, foi realizada após o restabelecimento da umidade e da lixiviação. Para isso, foi aberto lateralmente o PVC e coletado o solo nas camadas de 0-5, 5-10, 10-20, 20-30, 30-40 e 40-60 cm (Anexo A – c). Esta coleta no presente trabalho é denominada 1º coleta. Nas demais colunas, uma por repetição de campo, totalizando três colunas de solo por tratamento foram reaplicadas as doses de DLS antecedendo os cultivos de da aveia preta e do milho, totalizando 21 aplicações de DLS ao final dos cultivos em casa de vegetação. Posteriormente aos dois cultivos foi procedida novamente a coleta de solo, denominada de 2º coleta, nas mesmas camadas descritas para a 1º coleta.

O solo retirado nas duas coletas foi dividido em duas porções. Uma porção do solo foi armazenada em refrigerador com temperatura de 4 °C. Nessas amostras procedeu-se a extração da solução do solo pelo método de pasta de solo saturado, adaptado do extrato aquoso proposto por Wolt (1994). Para isso, 800 g de solo foi acondicionado em recipiente plástico com capacidade de 1 L e adicionado água Milli-Q, com revolvimento simultâneo até a formação de uma fina lâmina de água sobre a massa de solo. O solo saturado permaneceu em descanso por 16 h para atingir o equilíbrio solo-solução e, após esse período, foi acondicionado em funis de Büchner, com papel filtro qualitativo com retenção de partículas de 4-12 µm no fundo. A solução do solo foi extraída usando um frasco tipo (Kitassato), com

funil acoplado e uma bomba de sucção. A segunda porção de solo foi seca ao ar, passada em peneira com malha de 2 mm e reservada para as análises químicas.

3.4.4 Análises químicas no solo, solução e tecido vegetal

Em uma porção da solução extraída foram determinados os valores de pH. O restante da solução foi filtrada em membrana de celulose de 0,45 μm . Na solução filtrada foi determinado o carbono orgânico dissolvido (COD), segundo procedimento descrito por Silva (2001); os teores solúveis de Al, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn, K, Fe e P em espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP Perkin-Elmer); e os teores de NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- , por cromatografia iônica (cromatógrafo iônico S135 ion Chromatograph).

A especiação iônica da solução foi realizada usando o programa computacional Visual Minteq (versão 2.15 - Gustafsson, 2012), a partir da média das três repetições das concentrações totais dos cátions (Al^{+3} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , K^+ e Fe^{+2}), ânions (PO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^-), COD e pH determinados na solução (Tabela 1). Obteve-se a distribuição percentual das espécies de Cu e Zn na solução.

Na segunda porção do solo coletado foram quantificados os teores de Cu e Zn disponível, extraídos por EDTA (Chaignon et al., 2009) e total, com digestão em forno de micro-ondas, usando o método EPA 3051A (USEPA, 2007). No tecido da aveia preta e do milho os teores totais de Cu e Zn foram determinados, através de digestão seca com calcinação em forno de mufla a 550°C durante 3 h, com posterior diluição das cinzas em HNO_3 1 mol L^{-1} . As concentrações dos teores de Cu e Zn do solo e tecido vegetal foram determinadas em absorção atômica (Embrapa, 1997).

3.4.5 Análise estatística

Os resultados de distribuição de Cu e Zn no perfil, foram submetidos à análise de variância em cada camada amostrada, utilizando o programa estatístico SISVAR (Ferreira, 2003), com o modelo $y_{ijk} = \mu + B_i + W_j + \text{error}_a(i,j) + D_k + \text{error}_b(i,k) + W.D_{jk} = \text{erro}_c(i,j,k)$, onde μ = média geral; B= tratamentos ($i= 1,2,3,4$); D= profundidade ($j= 1,2,3,4,5,6$) e erro= erro experimental. Quando significativos os resultados foram comparados pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,05$) e geradas equações de regressão para a produção de matéria seca e acúmulo de Cu e Zn. A análise de componentes principais (ACP) foi realizada a partir das médias das camadas ao longo do perfil de solo, usando o software CANOCO versão 4.5 (Ter Braak & Smilauer, 1998). As variáveis utilizadas foram à média das camadas das concentrações de

nutrientes determinados na solução, porcentagens das espécies químicas de Cu e Zn, Cu e Zn adicionado via DLS via dejetos líquidos de suínos.

3.5 Resultados

3.5.1 Distribuição do Cu no solo

As maiores concentrações de Cu na solução, disponível e total foram observadas nas duas coletas nas camadas mais superficiais, como a 0-5 e 5-10 cm de profundidade, nos solos com a adição de 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ (Figura 1). A maior concentração de Cu na solução foi observada na dose de 80 m³ ha⁻¹, camada de 0-5 cm da 1^o coleta, quando o solo havia recebido 19 aplicações de dejetos líquidos de suínos. Nesta camada, 2^o coleta, quando o solo havia recebido 21 aplicações de dejetos líquidos de suínos e os cultivos de aveia preta e milho, os incrementos nos teores de Cu solúvel foram de 115, 183 e 361% nas doses de 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos líquidos de suínos, respectivamente, em relação ao solo sem adição de dejetos. Embora as maiores concentrações fossem encontradas nas camadas superficiais, ocorreram incrementos nos teores de Cu solúvel até a camada de 30-40 cm nas duas coletas (Figura 1a, b). Na segunda coleta foram observadas maiores concentrações de Cu em solução nas camadas 10-20, 20-30 e 30-40 cm em relação à 1^o coleta, em todos os solos que receberam a adição de dejetos líquidos de suínos.

Os teores de Cu extraído por EDTA aumentaram com a dose de dejetos líquidos de suínos aplicadas na 1^o e 2^o coleta, na camada de 0-5 cm (Figura 1c, d). Nas duas coletas, os incrementos nos teores de Cu disponível ficaram restritos a camada de 0-5 cm na dose de 20 m³ ha⁻¹ e na camada de 5-10 cm nas doses de 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos líquidos de suínos. Na camada de 0-5 cm de todos os solos que receberam a adição de dejetos, foram observados teores de Cu extraído por EDTA com concentrações maiores que o dobro das verificadas na camada 5-10 cm nas respectivas doses nas duas avaliações. Considerando apenas a camada de 0-5 cm os teores disponíveis incrementaram 467, 1083 e 2683%, e 2150, 5694 e 10753% para as doses de 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de DLS, em relação ao tratamento sem adição de dejetos, para a 1^o e 2^o coleta, respectivamente.

Os maiores teores de Cu total foram observados no solo com a adição de 80 m³ ha⁻¹ de DLS que, semelhante à dose de 40 m³ ha⁻¹ de dejetos, apresentou incremento até a camada de 5-10 cm na 1^o e 2^o coleta. Na camada de 0-5 cm, os incrementos nos teores totais foram de 233, 384 e 935%, e 187, 391 e 741% para as doses de 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos líquidos

de suínos, em relação ao tratamento sem adição de dejetos, para a 1º e 2º coleta, respectivamente.

3.5.2 Distribuição do Zn no solo

A concentração de Zn solúvel incrementou com o aumento das doses de dejetos adicionadas nas camadas 0-5 e 5-10 cm na 1º coleta, quando haviam sido realizadas 19 aplicações de dejetos líquidos de suínos e apenas na camada 0-5 cm na 2º coleta após as reaplicações das doses de dejetos e o cultivo de aveia preta e milho (Figura 2a, b). Na 1º coleta as maiores concentrações foram observadas na dose de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ nas camadas 0-5 e 5-10 cm, seguido pela dose $40 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$. Na camada de 0-5 cm, os incrementos de Zn na solução foram de 119, 247 e 1873%, e 98, 214 e 349% para as doses de 20, 40 e $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de DLS, em relação ao solo sem adição de dejetos, para a 1º e 2º coleta, respectivamente. Na 2º coleta ocorreu redução na concentração de Zn solúvel em todos os tratamentos e camadas em relação à 1º coleta, com a maior concentração observada nesta coleta na camada 40-60 cm do solo sem adição de dejetos.

Os teores de Zn extraídos por EDTA incrementaram nas camadas superficiais com o aumento das doses de dejetos líquidos de suínos, em ambas as coletas (Figura 2c, d). Na dose de $20 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ os incrementos ficaram restritos a camada 0-5 cm nas duas coletas. Já nas doses 40 e $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ os incrementos ocorreram também na camada 5-10 cm na 1º coleta. Porém, na 2º coleta o incremento em relação ao solo sem adição de dejetos ocorreu até a camada 10-20 cm na dose $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ e permaneceu nas camadas 0-5 e 5-10 cm na dose de $40 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$. Nas duas coletas os maiores teores de Zn extraídos por EDTA foi observado na camada de 0-5 cm da dose $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$, seguida pela mesma camada da dose $40 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$. Na 2º coleta, ocorreu aumento nos teores em relação a 1º na camada de 0-5 cm com a aplicação de 20, 40 e $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos líquidos de suínos.

Para os teores totais de Zn também foram observados incrementos nas camadas superficiais do solo com a aplicação de dejetos líquidos de suínos em ambas as coletas (Figura 2 e, f). Na 1º coleta os teores incrementaram nas camadas 0-5 e 5-10 cm com adição de $20 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ e até a camada 10-20 cm nas doses 40 e $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$. Já na 2º coleta, os incrementos dos teores totais ocorreram apenas na camada de 0-5 cm com adição de $20 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$, e até as camadas 5-10 e 10-20 cm nas doses 40 e $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$, respectivamente. Na 2º coleta, camada de 0-5 cm ocorreu incrementos nos teores totais de Zn em relação à primeira coleta, sendo observados incrementos de 117, 248 e 450% em relação ao solo sem adição de dejetos, com as 21 aplicações de 20, 40 e $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos líquidos de suínos, respectivamente. Na

camada de 5-10 cm ocorreu redução nos teores totais de Zn na 2ª coleta em relação a 1ª nos solos que receberam as aplicações de dejetos líquidos de suínos.

3.5.3 Espécies químicas de Cu na solução do solo

As espécies químicas de Cu predominantes na solução de todas as camadas e tratamentos foram as espécies (Cu^{+2}), consideradas livres, e as complexadas com compostos orgânicos (CuCOD) nas duas coletas (Figura 3). Na 1ª coleta, antecedendo a reaplicação dos tratamentos e condução dos cultivos, a espécie Cu^{+2} apresentou maiores porcentagens nas camadas de solo mais profundas, principalmente nos solos submetidos às aplicações de dejetos líquidos de suínos. Nesta coleta, a espécie Cu^{+2} apresentou porcentagens superiores a 50% do Cu em solução nas camadas localizadas abaixo da 5-10 cm nos solos que receberam as aplicações de 20, 40 e 80 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$ de dejetos líquidos de suínos, chegando a representar 79% do Cu em solução na camada de 40-60 cm da dose 80 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$.

A espécie CuCOD, na 1ª coleta, foi observada em maior porcentagem, em relação as demais espécies, na solução das camadas de 0-5 e 5-10 cm em todos os tratamentos (Figura 3). Nestas camadas a CuCOD compreendeu entre 57 a 80% das espécies de Cu em solução na 1ª coleta. A redução da porcentagem de CuCOD nas camadas localizadas abaixo da 5-10 cm foi acompanhada pelo aumento de Cu^{+2} . Além disso, na 1ª coleta, a espécie formada pelo par iônico do Cu com o SO_4^{-2} ($\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$) foi observada em maiores porcentagens nas camadas 0-5, 5-10 e 10-20 cm nos solos que receberam a adição de dejetos. Nesta coleta, a maior porcentagem (2,5%) foi observada na dose de 80 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$, camada de 5-10 cm. A espécie (CuNO_3^+) originada pela complexação de Cu ao NO_3^- apresentou pequenas porcentagens, entre 0,4 a 2%, presente em todos tratamentos.

Na 2ª coleta, após os cultivos, ocorreu grande incremento na porcentagem da espécie química CuCOD, que predominou na solução de todos os tratamentos e camadas, com exceção da camada 40-60 cm da solução do solo sem adição de dejetos, onde a espécie predominante foi a Cu^{+2} (Figura 3). Na solução do solo com a adição de 20, 40 e 80 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$ de dejetos líquidos de suínos a espécie CuCOD constituiu mais de 97% do Cu em solução em todas as camadas avaliadas. Nos solos submetidos à adição de dejetos, porcentagens acima de 1% de Cu^{+2} foram observadas apenas na camada 0-5 cm do solo com a adição de 20 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$ e entre as camadas 0-5 e 30-40 cm na dose de 80 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$.

A porcentagem das espécies de Cu complexado por ligantes inorgânicos reduziu na 2ª coleta, em relação à 1ª coleta (Figura 3). As espécies de CuNO_3^+ e $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ foram observadas em porcentagens inferiores a 0,5 e 1,5% das espécies de Cu em solução, respectivamente, em

todas as camadas e tratamentos nesta coleta. Na 2^o coleta a porcentagem da espécie de Cu complexada com hidroxila (CuOH^+) aumentou sensivelmente em todos os tratamentos em relação a 1^o coleta. A maior porcentagem de CuOH^+ (2,1%) foi encontrada na solução da camada de 20-30 cm do solo sem adição de dejetos. Outras espécies na solução de todas as camadas dos tratamentos e nas duas coletas, como $\text{CuHPO}_{4(\text{aq})}$, CuCl^+ e $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ foram observadas em pequenas porcentagens.

3.5.4 Espécies químicas de Zn na solução do solo

A espécie de Zn livre (Zn^{+2}) foi a predominante na solução de todos os tratamentos e camadas na 1^o coleta, quando o solo havia recebido 19 aplicações de dejetos líquidos de suínos, realizadas a campo, representando entre 81 a 96% do Zn em solução (Figura 4). Na solução de todos os tratamentos a porcentagem de Zn^{+2} aumentou nas camadas em profundidade, sendo superiores a 90% na solução das camadas abaixo de 5-10 cm nos solos com a adição de dejetos líquidos de suínos. A segunda maior porcentagem das espécies de Zn em solução nesta coleta, foi o Zn complexado compostos orgânicos (ZnCOD), encontrada principalmente nas camadas 0-5 e 5-10 cm de todos os tratamentos, com redução da porcentagem nas camadas abaixo de 5-10 cm (Figura 4).

Na 1^o coleta, ocorreu expressiva complexação de Zn com ligantes inorgânicos, sendo que a espécie formada pelo par iônico do Zn com o SO_4^{-2} ($\text{ZnSO}_{4(\text{aq})}$) apresentou incremento em sua porcentagem nas camadas 0-5 e 5-10 cm com aumento da dose de dejetos líquidos de suínos. As maiores porcentagens de Zn complexada com NO_3^- (ZnNO_3^+), na 1^o coleta, foram observadas nas camadas compreendidas entre 0-5 e 20-30 cm na solução do solo de todos os tratamentos, com as maiores porcentagens encontradas nas camadas 0-5 e 5-10 cm da dose 80 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$. Nesta coleta, a espécie de Zn complexado com hidroxila (ZnOH^+) apresentou porcentagens inferiores à 0,05% em todas as camadas e tratamentos.

Na 2^o coleta, com as 21 aplicações de dejetos e o cultivo de aveia preta e milho em casa de vegetação, a espécie ZnCOD incrementou sua porcentagem na solução de todas as camadas e tratamentos em relação a primeira coleta, com exceção da camada de 40-60 cm do solo sem adição de dejetos (Figura 4). Na 2^o coleta espécie ZnCOD foi a predominante na solução de todas as camadas dos solos que receberam a adição de dejetos líquidos de suínos, com porcentagens variando de 75 a 94% das espécies de Zn presentes em solução. Além disso, na solução dos solos submetidos à adição de 20, 40 e 80 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$ foi observada uma distribuição uniforme na proporção das espécies ZnCOD e Zn^{+2} no perfil do solo. Mas, na

solução do solo sem adição de dejetos a porcentagem de ZnCOD reduziu em profundidade, acompanhado do incremento da espécie Zn^{+2} .

Na 2ª coleta também houve redução da porcentagem de Zn complexado por ligantes inorgânicos, principalmente da espécie $ZnNO_3^+$ que foi encontrada em porcentagens inferiores a 0,6% em todos os tratamentos e camadas. A espécie $ZnSO_{4(aq)}$ foi encontrada em pequenas porcentagens, sendo as maiores encontradas na dose $80\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$ e nas camadas abaixo de 20-30 cm do solo sem adição de dejetos. Nesta coleta a porcentagem da espécie $ZnOH^+$ apresentou um pequeno incremento na solução de todos os tratamentos, embora constituiu porcentual inferior a 0,6% das espécies de Zn em solução. Outras espécies na solução de todas as camadas, tratamentos e nas duas coletas, como $ZnHPO_{4(aq)}$, $ZnCl^+$ e $Zn(OH)_{2(aq)}$ foram observadas em pequenas porcentagens.

3.5.5 Análise de componentes principais do Cu

As análises de componentes principais (ACP) em ambas as coletas separaram as doses de dejetos líquidos de suínos em diferentes grupos. A maior parte da variabilidade original dos dados é explicada pelo fator 1, que retém 76,97 e 61,20 % da variabilidade dos dados para a 1ª e 2ª coleta respectivamente (Figura 5a, b). Na 1ª e 2ª coleta, o fator 1 separou o grupo formado pela dose de $80\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$, do solo sem aplicação de dejetos e da dose de $20\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$. A dose de $40\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$ esteve sobre a linha de separação na 1ª coleta, e mesmo no grupo da dose $80\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$ na 2ª coleta, estava próxima do centro, contribuindo pouco para a separação dos grupos. Os grupos que foram formados pela dose de $80\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$ e pelo solo sem adição de dejetos apresentaram-se mais afastados do centro, apresentando maior contribuição na separação dos grupos, indicando que, com o aumento das doses de dejetos líquidos de suínos aplicados, aumenta também as alterações na composição química da solução do solo.

3.5.6 Análise de componentes principais do Zn

As análises de componentes principais (ACP) para o Zn nas duas coletas separaram as doses 0, 20, 40 e $80\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$ de dejetos líquidos de suínos em diferentes grupos. A maior parte da variabilidade original dos dados foi explicada pelo fator 1, que retém 77,61 e 56,87 % da variabilidade dos dados para a 1ª e 2ª coleta respectivamente (Figura 5c, d). Na 1ª coleta, o fator 1 separou o grupo formado pela dose de $80\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$ do solo sem aplicação de dejetos e da dose de $20\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$. Na 2ª coleta, o fator 1 separou o grupo formado pelas doses de 80 e $40\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$ do solo sem aplicação de dejetos e da dose de $20\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$. Os grupos mais afastados do centro, compostos pela dose de $80\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$ e do solo sem adição de dejetos nas duas coletas e,

também pela dose de $20 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ na 2ª coleta, indica que tiveram maior contribuição na separação dos grupos, isso permite inferir que, tanto a adição de dejetos líquidos de suínos, como a dose adicionada, promove alterações na composição química da solução do solo.

3.6 Discussão

Os incrementos nas concentrações de Cu e Zn solúvel, extraído por EDTA e total nas camadas superficiais com o aumento das doses de dejetos líquidos de suínos podem ser atribuídos às quantidades de Cu e Zn adicionadas sucessivamente através das aplicações. Nas 21 aplicações de dejetos foram adicionados 19,2; 38,5 e 76,9 kg Cu ha^{-1} e 27,0; 53,9 e 108,0 kg Zn ha^{-1} , nas doses de 20, 40 e 80 $\text{m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de DLS, respectivamente. O Cu e o Zn nos dejetos são derivados das rações consumidas pelos suínos, pois possuem pequena capacidade de assimilar estes elementos e, por isso, são eliminados pelos dejetos (Bonazzi et al., 1994). Além disso, o Cu e Zn são adsorvidos a grupos funcionais de partículas reativas de diversos constituintes da fase mineral e orgânica, o que diminui a sua mobilidade e aumenta sua concentração próximo aonde foi adicionado, em SPD como do presente estudo nas camadas superficiais (Schramel et al., 2000; Tiecher et al., 2013). Em SPD ocorre acúmulo de carbono (C) nas camadas superficiais, somado a adição de C através das aplicações dos dejetos realizadas na superfície, contribuindo para o incremento dos teores de Cu e Zn nestas camadas, pois os estes elementos formam ligações estáveis principalmente com os grupos carboxílicos (COOH) e, em menores proporções, com grupos hidroxílicos (OH) e fenólicos (anel aromático OH) (McBride 1994; Park et al., 2011).

Os incrementos de Cu e Zn nas camadas superficiais do solo em formas solúveis ou disponíveis (ex. extração por EDTA) podem causar toxidez em plantas, especialmente, porque as raízes mais finas que são responsáveis pela absorção da maior quantidade dos nutrientes e água estão concentradas nesta região. Assim, reflete no aumento da quantidade de Cu e Zn em seus tecidos, podendo provocar distúrbios bioquímicos e fisiológicos nas plantas (Mateos-Naranjo et al., 2013). Por outro lado, parte do Cu e Zn acumulados nas camadas mais superficiais do solo podem ser transferidos na forma solúvel ou através de sedimentos pela solução escoada na superfície do solo até áreas adjacentes a área cultivada, potencializando o risco de contaminação ambiental de outros ambientes (Fernandez- Calvino, 2012; Brunetto et al., 2014).

A migração de Cu e Zn em profundidade foi diagnosticada pelos incrementos nos teores totais, extraídos por EDTA e solúveis em profundidade, embora para o Zn solúvel

apenas na 1ª coleta. A migração de Cu e Zn provavelmente ocorreu na forma solúvel, através do fluxo de água no perfil, dada as elevadas concentrações destes elementos na solução da 1ª coleta, e também na segunda para o Cu. Além de formas solúveis, a movimentação de Cu e Zn no perfil possa ter ocorrido, porém em menor intensidade, na forma particulada e pela bioturbação (Giroto et al., 2010b; Tiecher et al., 2013). A predominância nas camadas superficiais das espécies complexadas com compostos orgânicos nas duas coletas para o Cu e na 2ª coleta para o Zn provavelmente contribuíram para movimentação com o fluxo de água no solo, pois estas espécies são mais móveis, contribuindo para os incrementos nos teores em profundidade (Weng et al., 2002; Ashworth & Alloway, 2008).

Os incrementos nos teores totais e extraídos por EDTA após 21 aplicações em camadas mais profundas para o Zn em relação ao Cu (Figuras 1d, f e 2d, f) provavelmente ocorreram pela maior quantidade de Zn em relação a Cu adicionada via dejetos líquidos de suínos. Isso somado a maior afinidade de adsorção do Cu a compostos orgânicos em relação ao Zn, que apresenta maior afinidade a fração mineral. As características do solo, com baixo teor de argila e óxidos (Giroto et al., 2010b) provavelmente contribuíram para saturação dos sítios de adsorção mais ávidos, refletindo na sorção de Zn em sítios de menor afinidade, sendo mais facilmente liberados para a solução e migrando no perfil do solo (Brunetto et al., 2014).

O teor total de Cu e Zn aumentou até as camadas 5-10 e 10-20 cm respectivamente, após 21 aplicações de dejetos líquidos de suínos. Mesmo considerando apenas a camada de 0-5 cm da dose $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$, onde ocorreram os maiores teores, o Cu e Zn apresentaram teores totais inferiores a 200 e 450 mg kg^{-1} , que são valores máximos estabelecidos pelo CONAMA (2009), indicando que o solo pode seguir sendo utilizado no descarte de dejetos líquidos de suínos. Porém os incrementos, principalmente nos teores solúveis e extraídos por EDTA, alerta para o risco de toxidez e contaminação ambiental, especialmente em solos de textura arenosa que possuem nos compostos orgânicos grande parte da capacidade de sorção de Cu e Zn e esta sujeita à oxidação pelos microrganismos e liberação na solução, que podem ser transferidos por lixiviação para águas subsuperficiais causando contaminação (Tiecher et al., 2013).

Somada as quantidades de Cu e Zn adicionadas via dejetos, que foram correlacionadas às concentrações na solução nas duas coletas para o Cu (Figura 5a, b) e na 1ª coleta para o Zn (Figura 5c), a alta concentração de COD possivelmente tenha contribuído para os incrementos na concentração de Cu e Zn em solução, pois a formação dos complexos orgânicos solúveis altera o equilíbrio entre a fase sólida e solução, favorecendo a dessorção e consequentemente, eleva a concentração na solução do solo (Bolan et al., 2003). Esta

inferência é evidenciada pela correlação de Cu solúvel com COD nas duas coletas (Figura 5a, b) e Zn com COD na 1ª coleta (Figura 5c). A maior afinidade de Cu por COD, possivelmente explica o incremento na solução em camadas mais profundas em relação ao Zn (Croué et al., 2003).

A redução na concentração de Zn em solução na 2ª coleta de todos os tratamentos provavelmente seja em decorrência do aumento do pH, promovido pelas culturas através da exsudação de íons e compostos pelo sistema radicular da aveia preta e do milho (Gahoonia et al., 1992). Dessa forma, a desprotonação da superfície dos colóides aumenta as cargas negativas na fase sólida e, conseqüentemente, a adsorção eletrostática, visto que, os teores disponíveis e totais incrementaram na camada da 0-5 cm em relação à 1ª coleta. Além disso, o efeito do pH sobre a solubilidade de Zn é evidenciado na 2ª coleta, pois foram observado o maior teor de Zn solúvel na camada 40-60 cm do solo sem adição de dejetos, a qual apresentava baixos teores disponíveis e totais de Zn, mas apresentava menores valores de pH (Tabela 1). Dessa forma, pode-se inferir que a solubilidade de Zn é controlada, principalmente, pelo pH e, com menor influência, pela concentração de COD e concentração na fase sólida (Wong et al., 2007).

A absorção de Cu e Zn pela aveia preta e principalmente pelo milho contribuíram para a redução da concentração em solução, pela imobilização no tecido vegetal, especialmente, para o Zn (Tabela 2). O maior acúmulo de Zn em relação ao Cu provavelmente deve-se a maior concentração em solução e disponível, além a predominância da espécie Zn^{+2} observados na 1ª coleta. Somada a baixa mobilidade do Cu dentro da planta, uma vez que, o mesmo apresenta forte interação com o N das proteínas, acumulando no sistema radicular e translocando menos para a parte aérea das plantas (Kabata-Pendias, 2011).

As maiores porcentagens de Cu complexado a compostos orgânicos (CuCOD) nas camadas 0-5 e 5-10 cm na 1ª coleta, provavelmente ocorreram pela maior concentração de COD nestas camadas (Tabela 1), dada a alta afinidade do elemento a COD, evidenciada pela correlação observada na ACP da 1ª coleta (Figura 5a) (Croué et al., 2003). A predominância do Cu complexado a compostos orgânicos também foram observados por Nolan et al. (2003) em diferentes solos contaminados por metais, encontrado as maiores porcentagens de Cu^{+2} , apenas nos solos com baixa concentração de COD e pH. Já para o Zn, sua menor reatividade a COD provavelmente refletiu na predominância da espécie Zn^{+2} na 1ª coleta. A alta concentração de outros cátions em solução nesta coleta, possivelmente contribuiu para predominância do Zn em solução na espécie química livre, pois parte da associação entre o Zn solúvel e os compostos orgânicos é por atração eletrostática, sendo afetada pelo efeito de

massas, diferentemente do Cu que forma múltiplas ligações, conferindo complexos mais estáveis e menos afetados pelas concentrações dos demais cátions solúveis (Pérez-Esteban et al., 2014). Esses resultados concordam com outros autores que também observaram a predominância do Zn na solução do solo na espécie Zn^{+2} (Meers et al., 2006; Pérez-Esteban et al., 2014). A ocorrência de espécies de Cu e Zn complexada com ligantes inorgânicos, principalmente na 1ª coleta, deve-se a alta concentração SO_4^{-2} e NO_3^- na solução do solo, evidenciado pela correlação nas ACP da 1ª coleta (Figura 5a, c) entre a concentração destes ânions na solução do solo e as espécies formas a partir desta interação: $CuSO_{4(aq)}$, $CuNO_3^+$, $ZnSO_{4(aq)}$ e $ZnNO_3^+$.

O incremento da porcentagem das espécies CuCOD e ZnCOD na 2ª coleta, provavelmente reduziu a biodisponibilidade de Cu e Zn, pois as formas divalentes hidratadas (Cu^{+2} e Zn^{+2}), consideradas livres são preferencialmente absorvidas pelas plantas e microrganismos (McBride, 1994; Martínez & McBride, 1999). O incremento das espécies complexadas com compostos orgânicos após os cultivos provavelmente ocorreu pelo aumento na concentração de COD nas camadas inferiores. Mas também pela alteração na composição, promovida pelas plantas, que liberam compostos orgânicos e íons através das raízes. Entre os compostos orgânicos exsudados estão ácidos orgânicos de baixo peso molecular (Li et al., 2013). Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular normalmente constituem menos de 10% da COD (Hees et al., 2000), embora apresentam alta capacidade de complexar elementos-traço, aumentando a solubilidade e mobilidade no solo. Entretanto, ácidos orgânicos de baixo peso molecular não são estáveis no solo, sendo facilmente degradados pelos microrganismos, como demonstrado por Kim et al. (2010) que detectou a presença de ácidos orgânicos apenas nos solos que apresentavam plantas. Com isso pode-se inferir que a complexação de elementos-traço pode reduzir a biodisponibilidade apenas temporariamente, além de aumentar a mobilidade no solo, favorecendo a migração ao longo do perfil de solo. O aumento do pH na 2ª coleta, provavelmente contribuiu para o aumento de CuCOD e ZnCOD, pois os compostos orgânicos possuem cargas dependentes do pH, assim, aumentando o pH aumenta as cargas negativas dos grupos funcionais, elevando a atração e complexação de Cu e Zn.

O aumento das espécies de Cu e Zn complexado com COD (CuCOD e ZnCOD) foi acompanhado pela redução das espécies livres, como foi verificado pela correlação inversa entre estas espécies nas ACP da 2ª coleta (Figuras 5b, d). As maiores porcentagens das espécies Cu^{+2} e Zn^{+2} nas camadas inferiores do solo sem a adição de dejetos na 2ª coleta (Figuras 1, 2), deve-se a baixa concentração de COD e baixo pH, evidenciando que os principais fatores que governam a distribuição das espécies de Cu e Zn na solução é o pH e a

concentração de COD e, que em condições de baixo pH e COD predominam espécies livres (Li et al., 2013).

Com base nestes dados pode-se inferir que em condições mais ácidas a migração de Cu e Zn ocorrem no perfil do solo na forma solúvel, e em espécies livres. Já na presença de plantas e com maior pH, a migração ocorre através das espécies complexadas com compostos orgânicos. A predominância das espécies químicas de Cu e Zn na solução complexadas com compostos orgânicos na presença de plantas, provavelmente explica a não ocorrência de sintomas de toxidez por Cu e Zn em plantas de milho cultivadas por Giroto et al. (2013), no mesmo solo do presente estudo com 19 aplicações de dejetos líquidos de suínos. Somado a baixa proporção das formas livres, nos tratamentos de maiores doses (40 e 80 m³ ha⁻¹) foram observadas altas concentrações de macronutrientes, que aumentam a força iônica da solução, reduzindo a atividade do Cu e Zn na solução.

A grande redução na concentração de Zn em solução na 2^o coleta e o grande acúmulo de Zn na parte aérea da aveia preta e, especialmente, no milho sugere que o cultivo destas culturas acompanhado da retirada da fitomassa da parte aérea produzida, pode ser uma estratégia de fitorremediação de solos contaminados com Zn, como os solos submetidos às aplicações de dejetos de animais. Estes resultados também reforçam a importância em manter o solo sempre cultivado, evitar longos períodos de tempo entre os cultivos, desfavorecendo assim a ocorrência de espécies de Cu e Zn livres potencialmente fitotóxicas ao cultivo seguinte.

3.7 Conclusões

- 1- O longo histórico de aplicação de dejetos líquidos de suínos promoveu incrementos na concentração de Cu solúvel em profundidade, enquanto que o Zn incrementou apenas nas camadas mais superficiais. Já os teores extraídos por EDTA e totais incrementaram em maiores profundidades para o Zn em relação ao Cu.
- 2- Na presença de plantas as espécies livres de cobre e zinco tem sua proporção reduzida e aumenta a proporção das espécies complexadas a compostos orgânicos.
- 3- Nas condições de maior acidez e baixa concentração de carbono orgânico dissolvido o cobre e zinco solúveis predominaram em formas livres.
- 4- A complexação com ligantes inorgânicos tem pequeno impacto na distribuição das espécies químicas de cobre e zinco solúveis, sendo expressivo apenas para o Zn com aplicação de altas doses de dejetos líquidos de suínos.

3.8 Agradecimentos

Os autores agradecem CNPq, a CAPES e a FAPERGS, pelos recursos financeiros e bolsas concedidas.

3.9 Literatura citada

- ADELI, A.; BOLSTER, C.H.; ROWE, D.E.; MCLAUGHLIN, M.R. & BRINK, G.E. Effect of long-term swine effluent application on selected soil properties. *Soil Sci.* 173:223-235, 2008.
- ASHWORTH, D.J. & ALLOWAY, D.J. Influence of dissolved organic matter on the solubility of heavy metals in sewage-sludge-amended soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 39:538–550, 2008.
- BOLAN, N.; ADRIANO, D.; MANI, S. & KHAN, A. Adsorption, complexation, and phytoavailability of copper as influenced by organic manure. *Environ. Toxicol. Chem.* 22:450–456, 2003.
- BONAZZI, G.; CORTELLINI, L. & PICCININI, S. Presenza di rame e zinco nei liquami suinicoli e rischio di contaminazione dei suoli. *L'Informatore Agrario*, 36:55–59, 1994.
- BRADL, H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Colloid Inter. Sci.* 277:1-18, 2004.
- BRUNETTO, G.; MIOTTO, A.; CERETTA, C.A.; SCHMITT, D.E.; HEINZEN, J.; MARAES, M.P.; CANTON, L.; TIECHER, T.L.; COMIN, J.J. & GIROTTO, E. Mobility of copper and zinc fractions in fungicide-amended vineyard sandy soils. *Arch. Agron. Soil Sci.* 65:609-624, 2014.
- BUTTERLY, C.R.; BURNEMANN, E. K.; MCNEILL, A.M.; BALDOCK, J.A. & MARSCHNER, P. Carbon pulses but not phosphorus pulses are related to decreases in microbial biomass during repeated drying and rewetting of soils. *Soil Biol. Biochem.* 41:1406–1416, 2009.
- CHAIGNON, V.; QUESNOIT, M. & HINSINGER, P. Copper availability and bioavailability are controlled by rhizosphere pH in rape grown in an acidic Cu-contaminated soil. *Environ. Pollut.* 157:3363-3369, 2009.
- CROUÉ, J.P.; BENEDETTI, M.F.; VIOLLEAU, D. & LEENHEER, J.A. Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environ. Sci. Technol.* 37:328-336, 2003.

- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2009. Resolução no 420/2009, de 28/12/2009.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA – CNPS: Manual de métodos de análise de solos. Embrapa Solos, Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília: Embrapa Solos, 2006. 306p.
- FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; PATEIRO-MOURE, M.; NÓVOA-MUÑOZ, J.C.; GARRIDO-RODRIGUES, B. & ARIAS-ESTÉVEZ, M. Zinc distribution and acid–base mobilisation in vineyard soils and sediments. *Sci. Total Environ.* 414:470–479, 2012.
- FERREIRA, D. F. Programa de análises estatísticas (Statistical Analysis Software) e planejamento de experimentos. Lavras: UFLA, 2003.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL/RS - FEPAM. Programas e Projetos - Gestão de Ativos Ambientais. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/programas/gestao_ativos.asp>. Acessado em: 22 de março de 2008.
- GAHOONIA, T.S. & NIELSEN, N.E. The effect of root-induced pH change on the depletion of inorganic and organic phosphorus in the rhizosphere. *Plant Soil*, 143:183–189, 1992.
- GIROTTO, E.; CERETTA, C.A.; RHEINHEIMER, D.S.; BRUNETTO, G.; ANDRADE, J.G. & ZALAMENA, J. Formas de perdas de cobre e fósforo em água de escoamento superficial e percolação em solo sob aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos. *Ci. Rural*, 40:1948-1954, 2010a.
- GIROTTO, E.; CERETTA, C. A.; BRUNETTO, G.; SANTOS, D. R.; SILVA, L. S.; LOURENZI, C. R.; LORENSINI, F.; RENAN VIEIRA, C. B. & SCHMATZ, R. Acúmulo e formas de cobre e zinco no solo após aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos. *R. Bras. Ci. Solo*, 34:955-965, 2010b.
- GIROTTO, E.; CERETTA, C.A.; ROSSATO, L.V.; FARIAS, J.G.; TIECHER, T.L.; DE CONTI, L.; SCHMATZ, R.; BRUNETTO, G.; SCHETINGER, M.R.C. & NICOLOSO, F.T. Triggered antioxidant defense mechanism in maize grown in soil with accumulation of Cu and Zn due to intensive application of pig slurry. *Ecotox. Environ. Safe*, 93:145-155, 2013.
- GUARDINI, R.; COMIN, J.J.; RHEINHEIMER, D.S.; GATIBONI, L.C.; TIECHER, T.; SCHMITT, D.E.; BENDER, M.A.; FILHO, P.B.; OLIVEIRA, P.A.V. & BRUNETTO,

- G. Phosphorus accumulation and pollution potential in a Hapludult fertilized with pig manure. R. Bras. Ci. Solo, 36:1333-1342, 2012.
- GUSTAFSSON, J.P. Visual Minteq. Acesso em: 03 nov. 2012. Online. Disponível em: <<http://www.lwr.kth.se/english/oursoftwaer/Vminteq>>
- HEES, P.A.W.V.; LUNDSTROM, U.S. & GIESLER, R. Low molecular weight organic acids and their complexes in soil solution-composition, distribution and seasonal variation in three podzolized soils. Geoderma, 94:173–200, 2000.
- KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Ratón, Florida, 2011.
- KIM, K-R.; OWENS, G.; NAIDU, R. & KWON, S-LK. Influence of plant roots on rhizosphere soil solution composition of long-term contaminated soils. Geoderma, 155:86–92, 2010.
- LI, T.; TAO, K.; LIANG, C.; SHOHAG, M. J. I.; YANG, X. & SPARKS, D. L. Complexation with dissolved organic matter and mobility control of heavy metals in the rhizosphere of hyperaccumulator *Sedum alfredii*. Environmental Pollution, 182:248-255, 2013.
- LOURENZI, C.R.; CERETTA, CERINI, J.B; FERREIRA, P.A.A.; LORENSINI, F.; GIROTTO, E.; TIECHER, T.L.; SCHAPANSKI, D.E. & BRUNETTO, G. Vailable content, surface runoff and leaching of phosphorus forms in a typic hapludalf treated with organic and mineral nutrient sources. R. Bras. Ci. Solo, 38:544-556, 2014.
- MARTÍNEZ, C. E. & MCBRIDE, M. B. Dissolved and labile concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn in aged ferrihydrite-organic matter systems. Environ. Sci. Technol. 33:745–750, 1999.
- MATEOS-NARANJO, E.; ANDRADES-MORENO, L.; CAMBROLLÉ, J. & PEREZ-MARTIN, A. Assessing the effect of copper on growth, copper accumulation and physiological responses of grazing species *Atriplex halimus*: Ecotoxicological implications. Ecotox. Environ. Safe, 90:136-142, 2013.
- McBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1994. 406p.
- MEERS, E.; UNAMUNO, V.R.; DU LAING, G.; VANGRONSVELD, J.; VANBROEKHOVEN, K.; SAMSON, R.; DIELS, L.; GEEBELEN, W.; RUTTENS, A.; VANDEGEHUCHTE, M. & TACK, F.M.G. Zn in the soil solution of unpolluted and polluted soils as affected by soil characteristics. Geoderma, 136:107–119, 2006.

- NOLAN, A.L.; MCLAUGHLIN, M.J. & MASON, S.D. Chemical speciation of Zn, Cd, Cu, and Pb in pore waters of agricultural and contaminated soils using Donnan dialysis. *Environmental Science and Technology*, 37:90–98, 2003.
- PARK, J.H.; LAMB, D.; PANEERSELVAM, P.; CHOPPALA, G.; BOLAN, N. & CHUNG, J.W. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 185:549–574, 2011.
- PÉREZ-ESTEBAN, J.; ESCOLÁSTICO, C.; MASAGUER, A.; VARGAS, C. & MOLINER, A. Soluble organic carbon and pH of organic amendments affect metal mobility and chemical speciation in mine soils. *Chemosphere*, 103:164-171, 2014.
- SCHERER, E.E.; NESI, C.N. & MASSOTTI, Z. Atributos químicos do solo influenciados por sucessivas aplicações de dejetos suínos em áreas agrícolas de Santa Catarina. *R. Bras. Ci. Solo.* 34:1375-1383, 2010.
- SILVA, L.S. & BOHNEN, H. Mineralização de palha de milho e adsorção de carbono, cálcio, magnésio e potássio em substratos com caulinita natural e goethita sintética. *R. Bras. Ci. Solo* 25:289-296, 2001.
- TER BRAAK, C.J.F. & P. SMILAUER. 2002. CANOCO Reference manual and CanoDraw for Windows user's guide: Software for Canonical Community Ordination (version 4.5). Ithaca, Microcomputer Power, 2002. 500p.
- TIECHER, T.L.; CERETTA, C.A.; COMIN, J.J.; GIROTTO, E.; MIOTTO, A.; MORAES, M.P.; BENEDET, L.; FERREIRA, P.A.A.; LOURENZI, C.R.; COUTO, R.R. & BRUNETTO, G. Forms and accumulation of copper and zinc in a sandy Typic Hapludalf soil after long-term application of pig slurry and deep litter. *R. Bras. Ci. Solo*, 37:812-824, 2013.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency, 2007. Method 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, In: Sw-846: Test methods for evaluation solid waste physical and chemical methods. USEPA, Washington.
- WENG, L.; TEMMINGHOFF, E.J.M.; LOFTS, S.; TIPPING, E. & VAN RIEMSDIJK, W.H. Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil. *Environ. Sci. Technol.* 36:4804–4810, 2002.
- WOLT, J.D. Obtaining soil solution: laboratory methods. In: *Soil solution chemistry: applications to environmental science and agriculture*. 1 ed. New York, John Wiley, 1994. 345p.

WONG, J.W.C.; LI, K.L.; ZHOU, L.X. & SELVAM, A. The sorption of Cd and Zn by different soils in the presence of dissolved organic matter from sludge. *Geoderma*,137:310–317, 2007.

Tabela 1. Atributos químicos da solução na 1º e 2º coleta, em um solo Argissolo Vermelho distrófico submetido à aplicação de dejetos líquidos de suínos (DLS).

DLS	Coleta	Camada	Al	Ca	Mg	Mn	K	Fe	P	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	COD	pH	
m ³	1ª	cm	----- mg L ⁻¹ -----											
		0-5	0,12	52,71	32,22	0,40	6,44	0,08	0,09	546,9	10,4	17,63	5,76	
		5-10	0,31	53,25	12,08	0,45	4,38	0,13	0,06	323,6	6,9	20,09	5,28	
		10-20	0,08	40,86	22,92	0,64	2,71	0,08	0,09	471,3	14,0	11,48	4,99	
		20-30	0,20	72,45	42,95	1,43	2,59	0,07	0,13	810,4	2,8	7,79	4,71	
		30-40	0,22	59,37	52,66	0,88	2,64	0,08	0,12	219,6	6,9	13,94	4,75	
	0	40-60	0,31	43,89	37,15	0,70	2,36	0,09	0,10	346,2	1,6	13,53	3,90	
		2ª	0-5	1,53	0,36	0,15	0,01	0,23	0,46	0,04	1,2	11,3	11,27	7,20
			5-10	1,16	0,05	0,09	0,00	0,17	0,67	0,02	2,2	4,3	13,00	6,91
			10-20	0,70	0,32	0,10	0,00	0,25	0,38	0,03	8,6	6,2	2,60	6,36
			20-30	0,08	0,53	0,17	0,01	0,09	0,07	0,01	11,1	7,9	1,02	6,57
			30-40	0,07	0,66	0,45	0,04	0,34	0,41	0,01	30,1	9,3	1,30	6,14
	40-60		0,10	2,30	1,38	0,05	0,33	0,02	0,01	202,7	12,8	1,73	3,56	
	20	1ª	0-5	0,17	177,72	131,81	0,48	9,15	0,02	0,27	1291,8	53,4	29,52	5,49
			5-10	0,09	81,24	55,01	0,53	4,47	0,01	0,15	564,8	17,2	11,89	4,46
			10-20	0,15	73,13	44,81	0,33	2,20	0,01	0,11	517,0	11,5	4,51	4,53
			20-30	0,04	53,98	30,60	0,27	2,15	0,04	0,11	363,1	11,0	4,10	5,05
			30-40	0,12	53,12	36,11	0,75	2,31	0,07	0,12	353,2	3,8	4,07	5,17
40-60			0,07	45,93	27,36	0,41	1,73	0,07	0,10	284,4	2,9	3,69	5,17	
2ª		0-5	1,54	1,12	0,50	0,03	0,23	0,71	0,14	0,0	23,7	15,89	7,42	
		5-10	3,09	0,10	0,20	0,01	0,18	1,58	0,05	0,3	10,56	19,36	7,25	
		10-20	2,92	0,07	0,16	0,01	0,34	1,54	0,04	2,4	15,9	15,60	7,11	
		20-30	2,14	0,08	0,12	0,01	0,19	1,32	0,02	3,9	11,5	16,49	7,04	
		30-40	2,66	0,11	0,16	0,01	0,12	1,75	0,02	1,9	12,4	17,77	6,92	
		40-60	2,61	0,82	0,18	0,01	0,13	1,85	0,04	2,3	11,7	27,31	6,82	
40	1ª	0-5	0,13	147,79	127,42	1,83	10,36	0,02	1,2	986,8	62,0	54,54	5,72	
		5-10	0,18	148,21	125,18	0,72	7,61	0,01	0,67	870,5	35,3	30,34	4,76	
		10-20	0,13	71,00	57,40	0,55	2,44	0,02	0,24	1223,8	61,0	4,92	4,75	
		20-30	0,05	53,39	43,50	0,23	1,64	0,00	0,14	623,2	21,9	5,33	4,98	
		30-40	0,05	46,06	37,16	0,28	1,30	0,00	0,13	263,6	7,6	4,10	4,72	
		40-60	0,07	34,32	28,97	0,35	1,22	0,01	0,11	326,2	6,4	4,65	4,53	
	2ª	0-5	0,30	3,35	2,17	0,19	0,51	0,17	0,61	0,0	27,3	50,41	7,24	
		5-10	0,48	1,45	0,95	0,03	0,41	0,13	0,52	0,4	32,3	33,98	7,16	
		10-20	0,25	1,33	0,88	0,01	0,16	0,15	0,20	1,6	25,1	26,74	7,15	
		20-30	0,38	1,43	0,57	0,00	0,23	0,21	0,03	1,6	26,7	29,80	7,18	
		30-40	0,14	0,84	0,40	0,01	0,23	0,11	0,02	1,7	35,6	30,08	6,95	
		40-60	0,16	0,41	0,36	0,01	0,19	0,07	0,02	1,5	21,2	22,14	6,62	
80	1ª	0-5	0,22	506,51	375,09	1,87	26,77	0,03	3,52	2486,7	364,0	104,15	5,23	
		5-10	0,14	274,90	152,17	3,69	18,15	0,01	2,66	2103,1	324,2	49,21	5,18	
		10-20	0,09	122,27	113,08	0,38	4,47	0,01	0,43	1081,5	50,9	7,79	5,37	
		20-30	0,08	62,33	52,32	0,24	2,07	0,01	0,15	457,2	22,2	2,73	4,90	
		30-40	0,16	48,81	37,00	0,40	1,65	0,01	0,11	396,7	15,3	5,74	4,05	
		40-60	0,10	47,31	33,47	0,56	1,66	0,01	0,11	542,3	18,1	2,46	4,07	
	2ª	0-5	0,39	4,24	3,47	0,12	0,51	0,15	4,91	0,3	60,4	41,36	7,25	
		5-10	0,17	1,63	1,17	0,02	0,31	0,10	0,64	0,1	47,8	26,46	7,18	
		10-20	0,09	2,35	1,80	0,03	0,26	0,05	0,95	1,0	44,2	23,67	7,13	
		20-30	0,09	2,30	1,66	0,03	0,55	0,06	0,36	0,3	51,6	20,61	7,15	
		30-40	0,08	0,99	0,67	0,01	0,40	0,12	0,04	0,3	51,3	18,94	7,14	
		40-60	0,08	0,69	0,32	0,02	0,68	0,14	0,02	1,1	40,3	19,50	7,09	

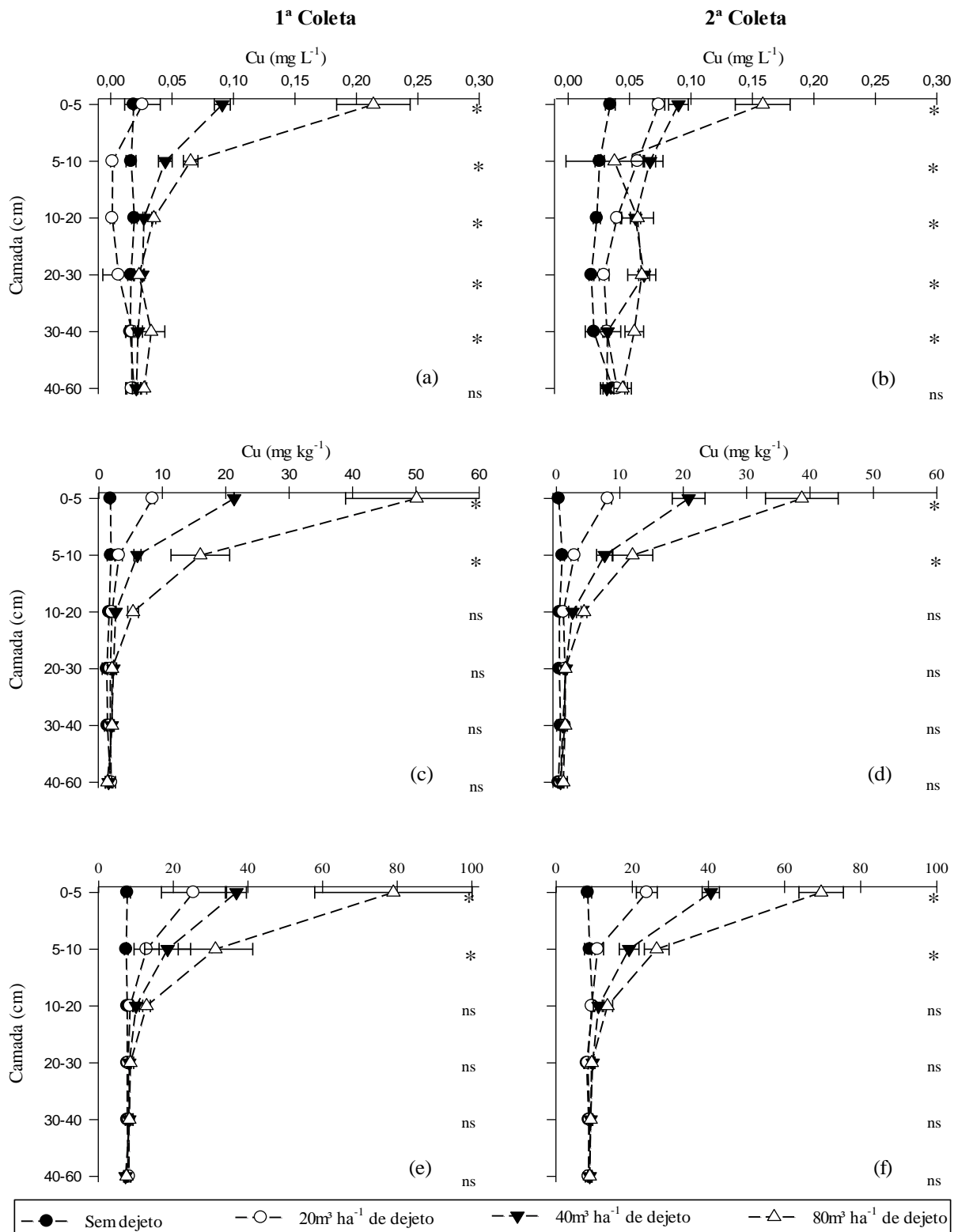


Figura 1. Teores de Cu na solução (a-b), Cu extraído por EDTA (c-d) e Cu total (e-f) na 1ª coleta após o restabelecimento da umidade e na 2ª coleta após o cultivo com aveia preta e milho, em um Argissolo Vermelho distrófico com a adição de dejetos líquidos de suínos. * = Significativo a 5% probabilidade. ns = não significativo.

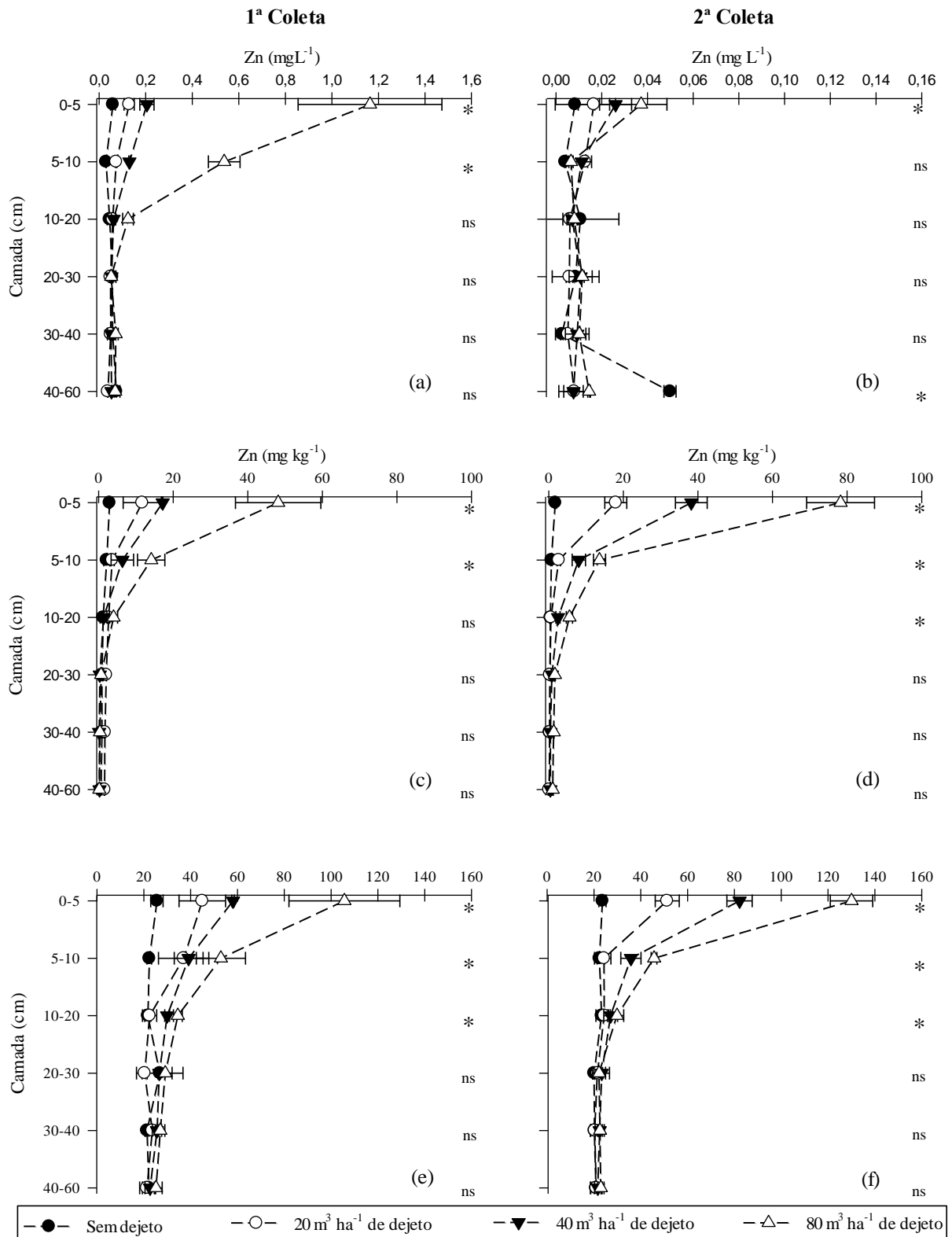


Figura 2. Teores de Zn na solução (a-b), Zn extraído por EDTA (c-d) e Zn total (e-f) na 1ª coleta após o restabelecimento da unidade e na 2ª coleta após o cultivo com aveia preta e milho, em um Argissolo Vermelho distrófico com a adição de dejetos líquidos de suínos. * = Significativo a 5% probabilidade. ns = não significativo.

Tabela 2. Produção de matéria seca (MS) e acúmulo de Cu e Zn na parte aérea da aveia preta e do milho cultivados em um Argissolo Vermelho distrófico submetido à adição de dejetos líquidos de suínos (DLS).

Cultura	Variável	Dose de DLS (m ³ ha ⁻¹)				Equação	R ²
		0	20	40	80		
----- g coluna ⁻¹ -----							
Aveia-preta	MS	16,33	35,07	37,12	41,94	y= 17,72 +0,812x -0,0064x ²	0,90*
Milho		21,27	74,45	112,53	156,28	y= 21,62 +2,899x -0,0152x ²	0,97*
----- mg coluna ⁻¹ -----							
Aveia-preta	Cu	0,230	0,385	0,347	0,506	y= 0,259 +0,0031x	0,50*
	Zn	0,272	1,236	1,384	1,760	y= 0,582 +0,0166x	0,76*
Milho	Cu	0,058	0,210	0,348	0,529	y= 0,082 +0,0058x	0,88*
	Zn	0,525	5,596	12,702	24,512	y= 0,191 +3041x	0,96*

*=Significativo a 5% de probabilidade.

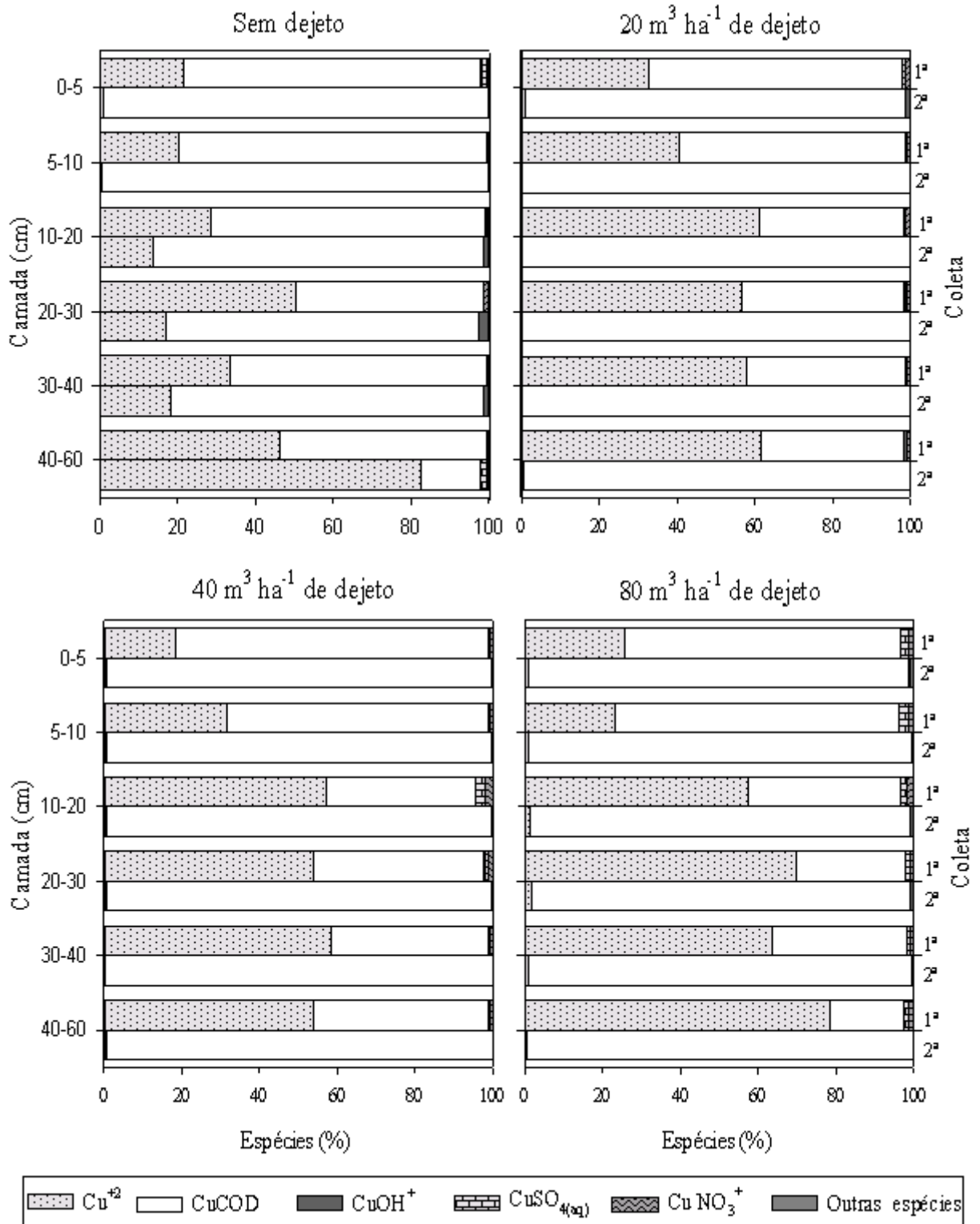


Figura 3. Espécies químicas de Cu na solução de um solo Argissolo Vermelho distrófico submetido à aplicação de dejetos líquidos de suínos (DLS). Outras espécies correspondem a $\text{CuHPO}_{4(aq)}$, CuCl^+ e $\text{Cu(OH)}_{2(aq)}$.

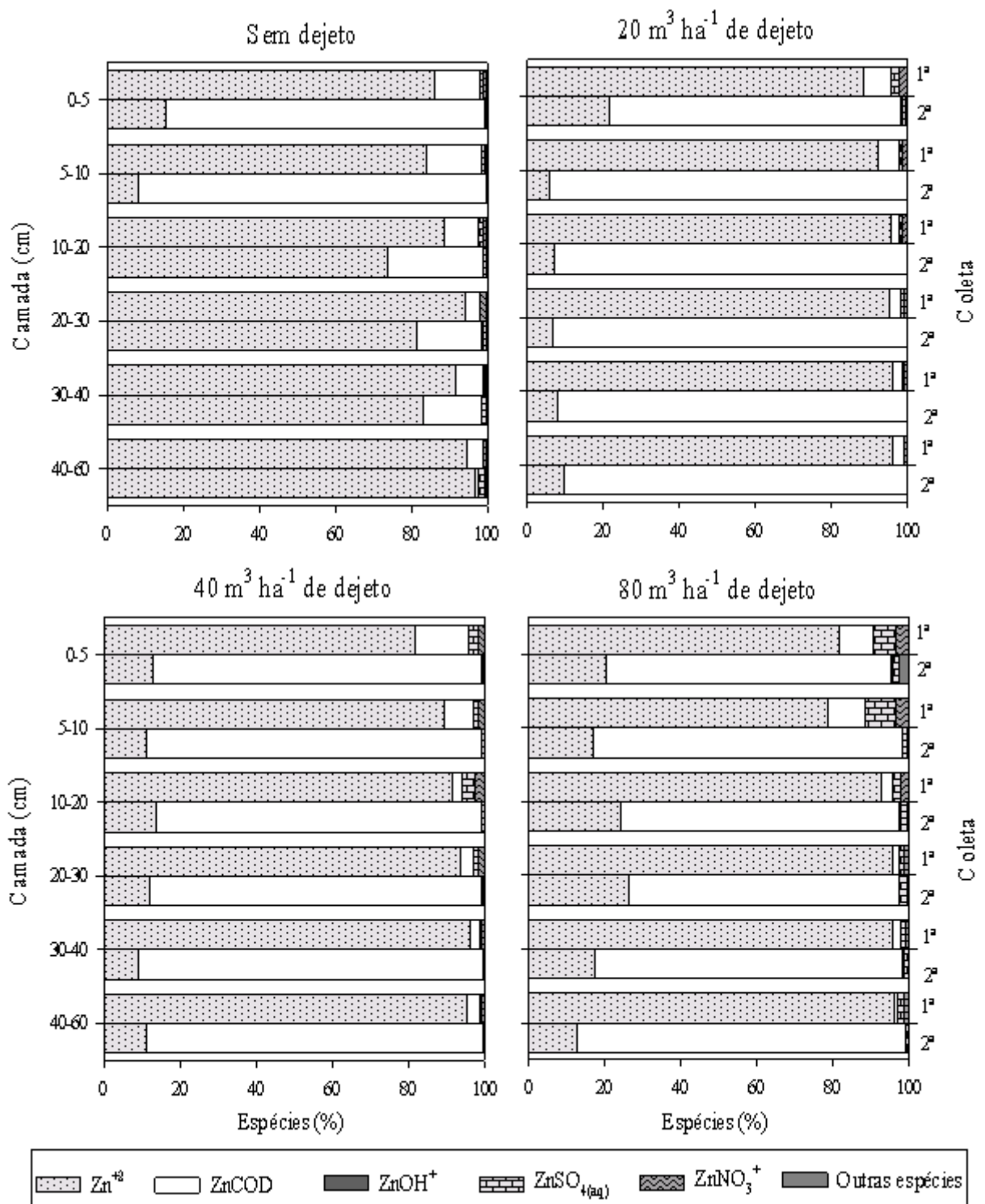


Figura 4. Espécies químicas de Zn na solução de um solo Argissolo Vermelho distrófico submetido à aplicação de dejetos líquidos de suínos (DLS). Outras espécies Outras espécies correspondem a $\text{ZnHPO}_4(\text{aq})$, ZnCl^+ e $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})$.

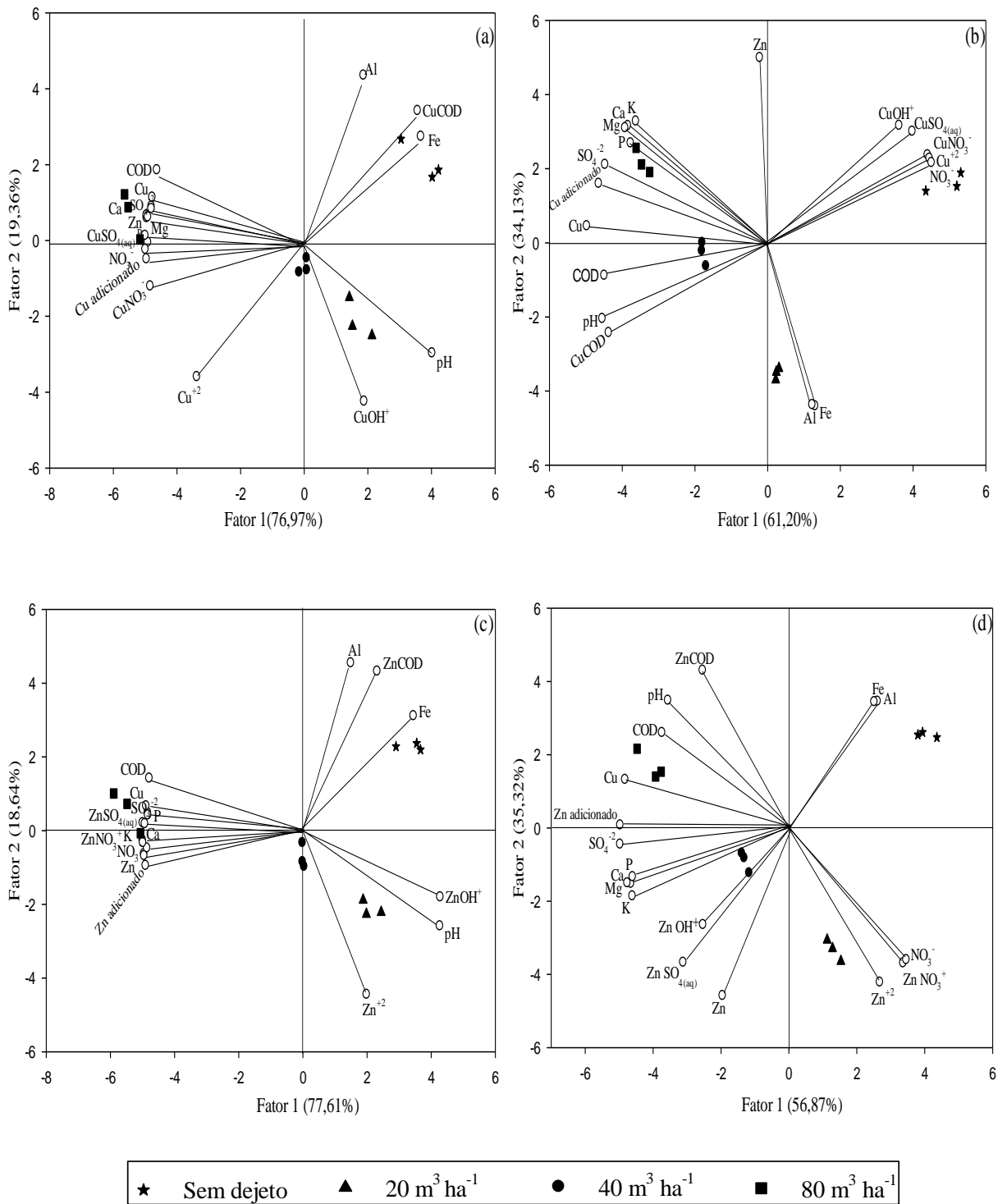


Figura 5. Relação entre o componente principal 1 (fator 1) e o componente principal 2 (fator 2), das espécies químicas de Cu (a-b) e Zn (c-d) e dos elementos químicos em solução na 1ª coleta (a-c) e 2ª coleta (b-d), em um Argissolo Vermelho distrófico submetido à aplicação de dejetos líquidos de suínos (DLS).

4 DISCUSSÃO GERAL

O incremento na concentração de P, Cu e Zn total, disponível e solúvel nas camadas superficiais com o aumento das doses de dejetos líquidos de suínos, deve-se a presença destes nutrientes em altas concentrações nos dejetos, principalmente o P (LOURENZI et al., 2010; GIROTTO et al., 2013b). Associado as quantidades adicionadas, estes nutrientes normalmente são exportados pelos grãos das culturas em pequenas quantidades (VEIGA et al., 2011), principalmente os micronutrientes como Cu e Zn, refletindo no incremento dos teores no solo e na solução. O sistema de rotação de culturas adotado na área, com exportação de nutrientes através da colheita de grãos apenas nos cultivos conduzidos na primavera/verão, possivelmente tenham contribuído para o incremento da concentração de nutrientes, pela menor exportação. Outro fator que possivelmente contribuiu foram as pequenas transferências por lixiviação e escoamento superficial neste solo, quando conduzido a campo, frente as quantidades adicionadas (CERETTA et al., 2010b; GIROTTO et al., 2013a).

Os incrementos nas camadas superficiais do solo, devido à reatividade do P aos argilominerais, óxidos e também aos constituintes orgânicos para o Cu e Zn, indicam a necessidade de monitoramento constante na camada de 0-10 cm, onde foram observadas as maiores alterações promovidas pelas aplicações dos dejetos líquidos de suínos, além de ser a camada amostrada para o diagnóstico dos níveis de fertilidade em SPD, nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (CQFSRS/SC, 2004). Este monitoramento deve ocorrer tanto sob aspectos nutricionais, pela composição variada dos dejetos em relação à necessidade das culturas, bem como pelos limites de qualidade do solo e risco de contaminação ambiental, principalmente pelo risco de transferências por escoamento superficial em áreas com maior declividade (CERETTA et al., 2010b).

A migração dos elementos, evidenciada pelos incrementos nos teores em profundidade provavelmente tenha ocorrido em formas solúveis através do fluxo da no solo, principalmente para o P e o Cu que apresentaram incremento na concentração em solução até a camada de 20-30 e 30-40 cm, após 21 aplicações de dejetos líquidos de suínos (Figuras I.1 e II.1), evidenciando o risco de contaminação de águas subsuperficiais em regiões que apresentam regime pluviométrico elevado.

O aumento da concentração solúvel de P, Cu e Zn indica saturação dos sítios adsortivos mais ávidos, alterando o equilíbrio entre a fase sólida e a líquida do solo. Isso indica que a capacidade de sorção do solo é limitada, e quando excedida aumenta os riscos de

contaminação ambiental e o risco de toxidez por Cu e Zn (FERNÁNDEZ-CALVIÑO et al., 2012). Estes resultados permitem inferir, que a avaliação das concentrações destes elementos na solução do solo pode ser um indicativo da capacidade do solo ser utilizado para descarte de dejetos.

Altas concentrações na solução também foram encontradas para o NO_3^- na 1ª coleta, (Tabela I.1 e II.1). As concentrações foram muito superiores a 10 mg L^{-1} , que é o limite máximo para águas destinadas ao consumo humano (CONAMA, 2005). Isso evidencia o risco de contaminação dos recursos hídricos, tornando-as impróprios para o consumo humano, caso ocorram transferências, principalmente por lixiviação, visto que, o NO_3^- é bastante móvel no solo e as concentrações foram elevadas até nas camadas 40-60 cm. Já após o cultivo de aveia preta e milho ocorreu redução na concentração de NO_3^- , permanecendo teores abaixo de 10 mg L^{-1} em todos os solos que receberam adições de dejetos. Destacando a importância de manter sempre plantas em desenvolvimento em solos submetidos sucessivamente a aplicação de dejetos líquidos de suínos, possibilitando melhor aproveitamento dos nutrientes aplicados e reduzindo o risco de contaminação dos mananciais hídricos. Somado ao NO_3^- , a concentração de P na solução do solo da camada superficial (0-5 cm) em todos os solos com a adição de dejetos líquidos de suínos foi acima de $0,15 \text{ mg L}^{-1}$, que é a concentração máxima permitida para a classe 3, de águas que pode ser utilizada para consumo humano após tratamento adequado (CONAMA, 2005), indicando que aplicações continuadas de dejetos líquidos de suínos podem comprometer a qualidade dos recursos hídricos por vários elementos, principalmente os que estão presentes em altas concentrações nos dejetos, tornando-as impróprias ao consumo humano. Também altas concentrações de P e N podem promover um sério problema ambiental, que é a eutrofização de mananciais hídricos de superfície (LOURENZI et al., 2010; WANG et al., 2013).

A predominância das espécies livres de P na solução do solo permite inferir que a complexação com cátions em solução tem pequeno efeito na disponibilidade, e que, as reações de adsorção e dessorção são os principais fatores que governam a disponibilidade de P, especialmente nas condições de pH mais elevado, quando a proporção de AlHPO_4^+ é baixa, como a encontrada na segunda coleta. Esta baixa complexação de fosfato com cátions em solução possivelmente seja reflexo das altas concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) que atua como ligante com cátions solúveis como Cu e Zn. Assim, pode-se inferir que os incrementos de COD aumentam a disponibilidade de P e reduzem o risco de toxidez por Cu, Zn e Al como reflexo da alta afinidade destes elementos a COD (CROUÉ et al., 2003; NOLLA & ANGHINONI, 2006).

A presença de COD além alterar a distribuição das espécies químicas na solução do solo, pode aumentar a concentração de P, Cu e Zn na solução. Isso ocorre devido à competição pelos sítios de troca dos grupos funcionais de superfície das partículas inorgânicas, favorecendo a dessorção de P. Já para o Cu e Zn, a COD atua como ligante, alterando o equilíbrio entre a fase sólida e solução, incrementando os teores solúveis. Com isso, observam-se os efeitos indiretos da aplicação de resíduos orgânicos como os dejetos, que incorporam além de nutrientes grande quantidade de carbono ao solo, alterando a dinâmica entre a fase sólida e solução, bem como as espécies químicas na solução, modificando a disponibilidade e mobilidade.

O cultivo de plantas alterou a composição química da solução do solo, aumentando a proporção do P solúvel na forma de ortofosfato que é a forma preferencialmente absorvida, e também reduziu a proporção das espécies livres de Cu e Zn. Isso evidencia a capacidade das plantas em modificar o ambiente próximo do sistema radicular, principalmente na solução do solo que o compartimento mais sensível para serem diagnosticadas alterações, tornando um ambiente mais favorável para seu desenvolvimento. As alterações promovidas pela presença de plantas foram ocasionadas pela absorção de nutrientes e pela exsudação de compostos que refletiram no aumento do pH da solução e incremento nos teores de COD em profundidade. Entre os compostos exsudados pelas plantas merecem destaque os ácidos orgânicos de baixo peso molecular como o ácido málico, oxálico, tartárico, cítrico e acético, que apresentam alta capacidade de complexar cátions (LI et al., 2013). Entretanto, a baixa estabilidade dos ácidos orgânicos no solo, pode reduzir a biodisponibilidade apenas temporariamente, e potencializar toxidez aos cultivos seguintes, por favorecer a dessorção e aumentar a migração no solo em decorrência da maior mobilidade dos complexos formados, em relação às espécies livres.

O predomínio das espécies químicas de Cu e Zn na solução complexadas com compostos orgânicos após os cultivos, bem como a capacidade das plantas em alterar o ambiente próximo do sistema radicular, somado a baixa atividade das espécies livres (Apêndice C), mesmo nas camadas superficiais das maiores doses, onde foram observadas altas concentrações de Cu e Zn solúvel, provavelmente explicam a não ocorrência de sintomas de toxidez por metais em plantas de milho cultivadas por 15 e 25 dias neste solo por Giroto et al. (2013b), quando havia recebido 19 aplicações de dejetos líquidos de suínos, embora apresentando altos teores de Cu e Zn disponíveis. Miotto et al. (2014) também não observaram modificações no estado nutricional de videiras adultas, com a presença de altos teores solúveis e disponíveis de Cu em solos de vinhedo. Com isso, pode-se inferir que apenas os teores disponíveis e solúveis em muitos casos podem ser parâmetros limitados na avaliação

da biodisponibilidade de Cu, tornando necessário conhecer as espécies químicas presentes na solução, bem como a atividade destes elementos.

A redução de P e Zn na solução após os cultivos de aveia preta e milho e o incremento no acúmulo destes elementos na parte aérea destas culturas, somado ao predomínio das espécies químicas Cu e Zn na solução complexadas com compostos orgânicos após os cultivos, sugerem que os cultivos destas espécies, seguido da retirada da matéria seca da parte aérea produzida, como por exemplo, para feno e silagem da planta inteira, pode ser uma estratégia para redução dos teores de nutrientes, e o risco de contaminação ambiental em solos submetidos à aplicação de dejetos de animais por um longo período de tempo. O aumento na concentração de vários elementos, tanto no solo, como na solução, destaca a importância do monitoramento dos solos utilizados para descarte de dejetos, principalmente para avaliação dos níveis seguros ambientalmente e de qualidade do solo. Os resultados também demonstraram a importância de manter os solos utilizados para descarte de dejetos líquidos de suínos permanentemente cultivados, objetivando reduzir o risco de transferência de elementos por lixiviação e o aumento da proporção das espécies de Cu e Zn livres, as quais podem ocasionar toxidez aos próximos cultivos implantados na área.

Com base nos resultados obtidos é observada a necessidade de novos estudos, visando avaliar a magnitude da influência das plantas na disponibilidade biológica e mobilidade dos elementos no solo, identificando e quantificando a contribuição dos compostos exsudados, especialmente na dinâmica de Cu e Zn em solos com altos teores decorrentes das atividades antrópicas. Com base neste conhecimento da dinâmica entre plantas e elementos potencialmente tóxicos, desenvolver estratégias de monitoramento e mitigação do impacto negativo destes elementos nos solos agrícolas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPECS - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA PRODUTORA E EXPORTADORA DE CARNE SUÍNA. 2011. Disponível em : <<http://www.abipecs.org.br>>. Acesso em 30 de setembro de 2012.

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, p. 1296-1304, 2005.

CERETTA, C. A. et al. Frações de fósforo no solo após sucessivas aplicações de dejetos de suínos em plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 45, p. 593-602, 2010a.

CERETTA, C. A. et al. Nutrient transfer by runoff under no tillage in a soil treated with successive applications of pig slurry. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 139, p. 689-699, 2010b.

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 - Núcleo Regional Sul/UFRGS, 2004. 400 p.

CONAMA-Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA Nº 357**. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/downloads/resolucao357.pdf>. CONAMA, Brasília, Brasil, 2005.

FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D. et al. Zinc distribution and acid–base mobilisation in vineyard soils and sediments. **The Science of the Total Environment**, v. 414, p. 470–479, 2012.

GIROTTTO, E. et al. Formas de perdas de cobre e fósforo em água de escoamento superficial e percolação em solo sob aplicações sucessivas de dejeito líquido de suínos. **Ciência Rural**, v. 40, p. 1948-1954, 2010.

GIROTTTO, E. et al. Nutrient transfers by leaching in a no-tillage system through soil treated With repeated pig slurry applications. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 95, p. 115-131, 2013a.

GIROTTTO, E. et al. Triggered antioxidant defense mechanism in maize grown in soil with accumulation of Cu and Zn due to intensive application of pig slurry. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 93, p. 145-155, 2013b.

HINSINGER, P. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. **Plant and Soil**, v. 237, p. 173–195, 2001.

KIM, K. R. et al. Influence of plant roots on rhizosphere soil solution composition of long-term contaminated soils. **Geoderma**, v. 155, p. 86–92, 2010.

LEGROS, S. et al. Fate and behaviour of Cu and Zn from pig slurry spreading in a tropical water–soil–plant system. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 164, p. 70-79, 2013.

LI, T. et al. Complexation with dissolved organic matter and mobility control of heavy metals in the rhizosphere of hyperaccumulator *Sedum alfredii*. **Environmental Pollution**, v. 182, p. 248-255, 2013.

LOURENZI, C. R. **Atributos químicos após dezenove aplicações de dejetos líquido de suínos em Argissolo sob plantio direto**. 2010. 55 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

MATTIAS, J. L. et al. Copper, zinc and manganese in soils of two watersheds in Santa Catarina with intensive use of pig slurry. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 445-454, 2010.

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

MIOTTO, A. et al. Copper uptake, accumulation and physiological changes in adult grapevines in response to excess copper in soil. **Plant and Soil**, v. 374, p. 593-610, 2014.

NOLLA, A; ANGHINONI, I. Atividade e especiação química na solução afetadas pela adição de fósforo em latossolo sob plantio direto em diferentes condições de acidez. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 955-963, 2006.

NOLAN, A. L.; McLaughlin, M. J.; Mason, S. D. Chemical speciation of Zn, Cd, Cu, and Pb in pore waters of agricultural and contaminated soils using Donnan dialysis. **Environmental Science and Technology**, v. 37, p. 90–98, 2003.

PÉREZ-ESTEBAN, J. et al. Soluble organic carbon and pH of organic amendments affect metal mobility and chemical speciation in mine soils. **Chemosphere**, v. 103, p. 164-171, 2014.

SCHACHTMAN, D.P.; REID, R.J. & AYLING, S.M. Phosphorus uptake by plants: from soil to cell. **Plant Physiol.**, 116:447-453, 1998.

SEGANFREDO, M.A.; GIROTTO, A.F. **O impacto econômico do tratamento dos dejetos em unidades terminadoras de suínos**. Concórdia: EMBRAPA, 2004.

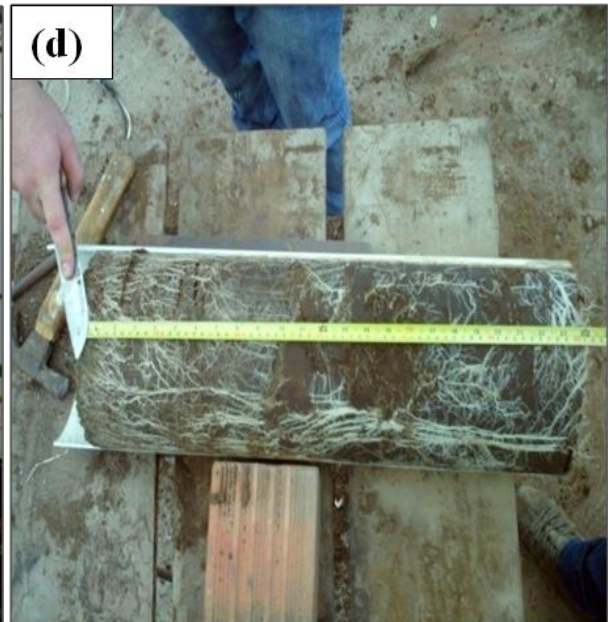
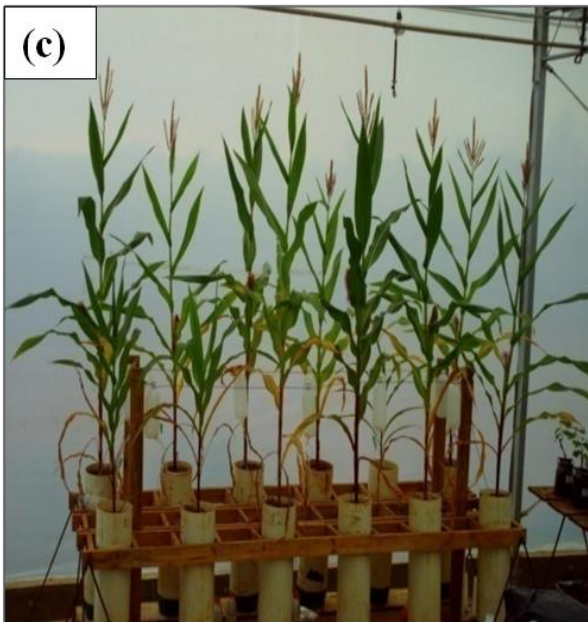
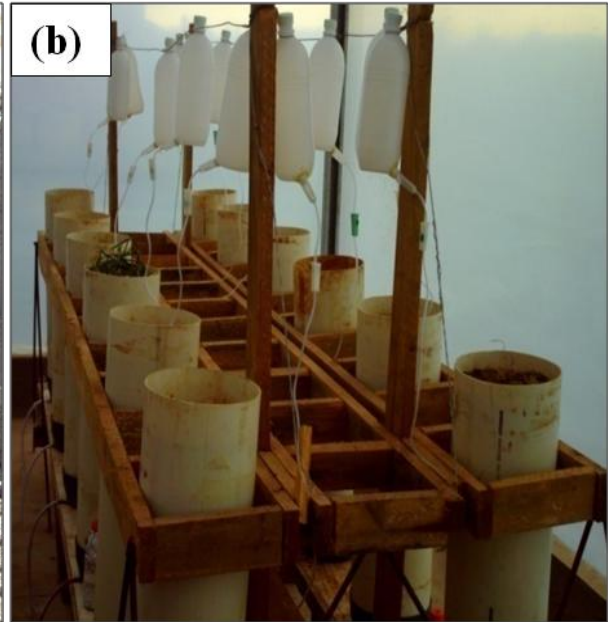
TIECHER, T. L. et al. Forms and accumulation of copper and zinc in a sandy Typic Hapludalf soil after long-term application of pig slurry and deep litter. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, p. 812-824, 2013.

VEIGA, M. da; PANDOLFO, C. M.; BALBINOT JUNIOR, A. A. Balanço simplificado de nutrientes e rendimento de grãos em nove anos de aplicação superficial de dejetos líquido de suínos em Latossolo Vermelho distrófico. **Agropecuária Catarinense**, v. 24, p.65-69, 2011.

WANG, W. et al. The effects of fertilizer applications on runoff loss of phosphorus. **Environmental Earth Sciences**, v. 68, p. 1313-1319, 2013.

6 ANEXOS

Anexo A - Imagem da coleta das colunas de solo com estrutura indeformada (a), distribuição das colunas em bancadas (b), cultivo do milho (c) e coleta do estratificada de solo após a abertura das colunas (d).



7 APÊNDICES

Apêndice A - Quantidade total de nutrientes aplicados via dejetos líquidos de suínos (DLS) com as 19 e 21 aplicações das doses de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹.

Dose DLS (m ³)	N	P	K	Ca	Mg	Cu	Zn
	----- kg ha ⁻¹ -----						
----- Histórico das 19 aplicações realizadas a campo ⁽¹⁾ -----							
0	-	-	-	-	-	-	-
20	951,0	624,3	363,7	326,9	378,2	17,1	21,4
40	1902,0	1248,5	727,4	653,8	756,4	34,2	42,8
80	3804,0	2497,0	1454,8	1307,6	1512,8	68,4	85,6
----- Aplicado nos cultivos de aveia preta e milho em casa de vegetação -----							
0	-	-	-	-	-	-	-
20	152,0	80,0	50,0	82,0	54,0	2,13	5,58
40	304,0	160,0	100,0	164,0	108,0	4,26	11,15
80	608,0	320,0	200,0	328,0	216,0	8,52	22,30
----- Total aplicado nas 21 aplicações -----							
0	-	-	-	-	-	-	-
20	1103,0	707,8	413,7	408,9	432,2	19,23	26,98
40	2206,0	1415,6	827,4	817,8	864,4	38,46	53,95
80	4412,0	2831,2	1654,8	1635,6	1728,8	76,92	107,9

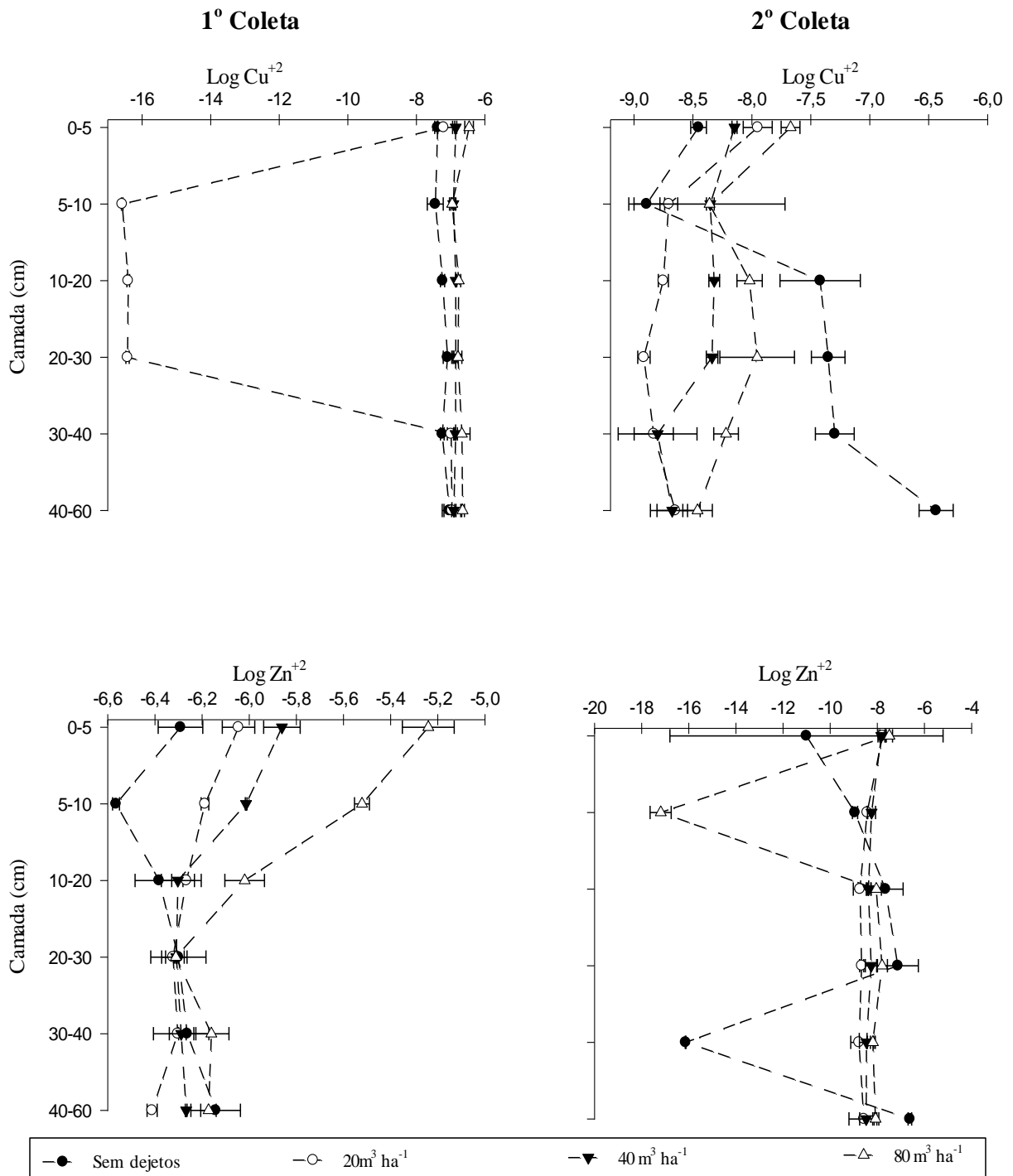
⁽¹⁾Extraído de Lourenzi (2010).

Apêndice B - Quantidade de nutrientes transferidos por lixiviação após o restabelecimento da umidade, antes da 1º coleta de solo e reaplicação dos tratamentos nas colunas que foi conduzido os cultivos de aveia preta e milho.

DLS*	Al	Ca	Mg	Mn	Zn	K	Cu	Fe	P	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	C
(m ³)	----- mg coluna ⁻¹ -----												
0	0,124	74,38	22,85	0,36	0,005	1,44	0,003	0,048	0,015	1,28	149,6	4,23	4,52
20	0,120	75,90	26,51	0,47	0,012	1,82	0,003	0,004	0,023	2,51	195,8	11,71	7,16
40	0,051	92,89	28,33	0,34	0,005	1,68	0,003	0,001	0,023	2,47	176,8	2,65	5,92
80	0,085	98,05	33,07	0,33	0,007	2,27	0,004	0,001	0,052	2,79	286,5	5,43	7,61

*Dejetos líquidos de suínos

Apêndice C – Atividade das espécies químicas livres de cobre e zinco.



*Atividade das espécies livres de cobre (Cu^{+2}) e zinco (Zn^{+2}) obtidas a partir do programa Visual Minteq (versão 2.15 - Gustafsson, 2012), com as mesmas variáveis descritas para obtenção da distribuição das espécies química na solução.

Figura 1. Atividade das espécies livres de cobre (Cu^{+2}) e zinco (Zn^{+2}) na 1ª coleta após o restabelecimento da umidade e na 2ª coleta após a reimplantação dos tratamentos e cultivo de aveia preta e milho.