

UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

**FÓSFORO, POTÁSSIO E COBRE EM NEOSSOLO
SOB CULTIVO CENTENÁRIO DE Videira**

JACKSON KORCHAGIN

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Agronomia da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da UPF, para obtenção do título de Mestre em Agronomia – Área de Concentração em Produção Vegetal.

Passo Fundo, março de 2014

UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

**FÓSFORO, POTÁSSIO E COBRE EM NEOSSOLO
SOB CULTIVO CENTENÁRIO DE Videira**

JACKSON KORCHAGIN

Orientador: Prof. Dr. Edson Campanhola Bortoluzzi

Co-orientador: Prof. Dr. Pedro Alexandre Varella Escosteguy

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Agronomia da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da UPF, para obtenção do título de Mestre em Agronomia – Área de Concentração em Produção Vegetal.

Passo Fundo, março de 2014

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação.

“Fósforo, Potássio e Cobre em Neossolo sob Cultivo Centenário de Videira”


Elaborada por

Jackson Korchagin

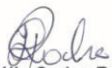
Como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em
Agronomia – Produção Vegetal

Aprovada em: 24/03/2014
Pela Comissão Examinadora



Dr. Edson Campanhola Bortoluzzi
Presidente da Comissão Examinadora
Orientador


Dra. Simone Meredith Scheffer Basso
Coord. Prog. Pós-Graduação em Agronomia


Dr. Pedro Alexandre Varella Escósteguy
FAMV-UPF
Coorientador


Dr. Hélio Carlos Rocha
Diretor FAMV


Dr. Diovane Freire Mortele
IF – Bento Gonçalves


Dr. Leandro Souza da Silva
UFMS

CIP – Catalogação na Publicação

K84f Korchagin, Jackson
Fósforo, potássio e cobre em Neossolo sob cultivo centenário
de videira / Jackson Korchagin. – 2014.
xi, 71 f. : il. ; 25 cm.

Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade de Passo
Fundo, 2014.

Orientador: Prof. Dr. Edson Campanhola Bortoluzzi.

Coorientador: Prof. Dr. Pedro Alexandre Varella Escosteguy.

1. Solos – Rio Grande do Sul – Análise. 2. Videiras. 3. Solos –
Poluição. I. Bortoluzzi, Edson Campanhola, orientador. II.
Escosteguy, Pedro Alexandre Varella, coorientador. III. Título.

CDU: 631.41

Catalogação: Bibliotecária Marciéli de Oliveira - CRB 10/2113

*Aos meus pais,
Pedro Korchagin,
Marisa Felczak Korchagin,
e irmão, Fabio Korchagin,
com uma imensa gratidão e carinho!*

*À “Gringa”, que sempre me deu forças
e me apoiou para seguir em frente!*

*Aos amigos que são as raízes da nossa equipe,
Álvaro J. Baginski, Daniela B. dos Santos e Edson C. Bortoluzzi*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Com uma saudação de “Buenas” inicio os agradecimentos a todos os que de coração me deram forças para seguir em frente, que acreditaram em mim muitas vezes quando nem mesmo eu queria mais acreditar, e que no compartilhar de minhas lutas, dificuldades, desabafos, e por fim risos, contribuíram para mais essa vitória. Que minhas palavras, apesar de breves, retribuam de uma forma sincera a todos, mesmo aos aqui não citados, a minha alegria e o sabor dessa conquista. Dessa forma, “mil gracias” a:

Deus e à N.S. Aparecida, pela saúde e disposição;

Aos meus pais, Pedro e Marisa, pelos ensinamentos e valores que trago de berço, pelo exemplo de trabalho e honestidade, e por apesar da distância se fazerem tão próximos e amorosos. Que Deus permita muitos regressos a minha casa e que eles sejam como sempre cheios de alegria. Que eu ainda seja motivo de muito orgulho pra vocês, pois vocês o são para mim;

Ao meu irmão Fábio, por ser um guerreiro desde criança, querido por todos e exemplo pra muitos, inclusive para mim;

A “Gringa”, por ser minha família gaúcha durante esses sete anos de convívio. Pela compreensão, pela força, pelos conselhos, pelo otimismo contagiante e pela alegria de viver;

Ao professor e amigo Edson Bortoluzzi, pela orientação, pelos incentivos constantes, pelos conselhos, preocupação e compreensão, pelos ensinamentos, pelo excelente convívio, pelos churrascos, conversas e risadas, e principalmente pela confiança em mim depositada;

Ao professor e amigo Pedro Escosteguy por mostrar-se sempre tão prestativo, pelos conselhos e atenção, e pelo admirável caráter e postura ética;

À pós-doutoranda Clarissa Trois Abreu pelo incentivo e disposição em sempre ajudar de bom coração;

À Daniela Batista dos Santos e ao compadre Álvaro Baginski, por serem pessoas iluminadas, pela verdadeira amizade e apoio, pelo bom coração, pelas conversas, desabaços e risadas que me fizeram juntar forças, levantar a cabeça e seguir em frente;

À todos os estagiários e pós-graduandos que passaram pelo Laboratório de Uso e Manejo do Território e dos Recursos Naturais e que permanecem como amigos, e aos novos integrantes da equipe Rafael Muller, Gláucia Cantoni e Caroline Ceolin;

Ao Diovane Moterle pela colaboração nas coletas de solo. À Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e ao Centro de Educação Superior Norte do Rio Grande do Sul (CESNORS) em Frederico Westphalen pelo auxílio nas análises mineralógicas. Aos funcionários do Laboratório de Solos da UPF, pela colaboração na realização das análises de solo;

À Universidade de Passo Fundo e ao PPGAgro, pela oportunidade de realização do curso de mestrado;

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado;

Aos demais professores da FAMV/UPF e do Programa em Pós-Graduação em Agronomia, pelos valiosos ensinamentos;

Enfim, a todos os amigos e pessoas que contribuíram e fizeram parte dessa importante etapa da minha vida.

MUITO OBRIGADO!

SUMÁRIO

| | Página |
|---|---------------|
| 1 INTRODUÇÃO | 4 |
| 1.1 Hipóteses do trabalho | 7 |
| 1.2 Objetivo geral | 8 |
| 1.3 Objetivos específicos | 8 |
| 2 REVISÃO DE LITERATURA | 9 |
| 2.1 Uso de calda bordalesa em videiras | 9 |
| 2.2 Uso de fertilizantes fosfatados e potássicos em videiras | 10 |
| 2.3 Cobre no solo | 11 |
| 2.4 Fósforo e potássio no solo | 11 |
| 2.5 Cobre em solos sob videira | 12 |
| 2.6 Problemas causados pela contaminação com cobre..... | 13 |
| 2.7 Influência da rizosfera nos atributos químico do solo..... | 14 |
| 3 MATERIAL E MÉTODOS | 16 |
| 3.1 Localização e caracterização da área | 16 |
| 3.2 Coletas das amostras de solo | 17 |
| 3.3 Análises químicas | 19 |
| 3.4 Análises físicas | 20 |
| 3.5 Ensaio de dessorção de íons | 21 |
| 3.6 Análise de fluorescência de raios-X..... | 22 |
| 3.7 Análise estatística | 23 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 24 |
| 4.1 Caracterização física | 24 |
| 4.2 Caracterização química | 25 |
| 4.3 Ensaio de dessorção | 37 |
| 4.4 Rizosfera | 49 |
| 4.5 Considerações finais..... | 59 |
| 5 CONCLUSÕES | 62 |
| 6 REFERÊNCIAS | 63 |
| APÊNDICES | 71 |

LISTA DE TABELAS

| Tabela | | Página |
|---------------|---|---------------|
| 1 | Granulometria e densidade do solo (DS), em diferentes camadas de Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS..... | 24 |
| 2 | Valores de pH e teores de alumínio (Al^{3+}), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e acidez potencial (H+Al) em diferentes camadas de um Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS..... | 26 |
| 3 | Teor de matéria orgânica (MO) e dos elementos fósforo (P), potássio (K), cobre (Cu) e zinco (Zn) em diferentes camadas de um Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira,RS..... | 28 |
| 4 | Teores de enxofre (S) e de manganês (Mn) e capacidade de troca de cátions em diferentes camadas de um Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS..... | 30 |
| 5 | Teores de óxidos de ferro e manganês obtidos por extração com citrato-ditionito-bicarbonato (Fe_d e Mn_d) e com oxalato de amônio (Fe_o e Mn_o) em um Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS..... | 31 |
| 6 | Parâmetros da equação de primeira ordem para a taxa de dessorção de cobre (Cu) em Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS | 38 |
| 7 | Parâmetros da equação de primeira ordem para a taxa de dessorção de fósforo (P) em Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS | 43 |
| 8 | Parâmetros da equação de primeira ordem para a taxa de dessorção de potássio (K) em Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS | 46 |

| Tabela | | Página |
|---------------|--|---------------|
| 9 | Características químicas em dois diferentes locais de coleta em solo sob cultivo de videiras (RV, EL) e sob mata nativa (MN), Pinto Bandeira, RS | 50 |
| 10 | Composição química determinada através de análise de fluorescência de raio-X em dois diferentes locais de coleta em solo sob cultivo de videiras (RV, EL) e sob mata nativa (MN), Pinto Bandeira, RS | 54 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura | | Página |
|---------------|---|---------------|
| 1 | Área sob cultivo centenário de videira e respectivo marco com a data da implantação do parreiral (a) e área sob mata nativa (b)..... | 17 |
| 2 | Curvas de dessorção de cobre (Cu), com valores acumulados, após sucessivas extrações com resina trocadora de cátions (RTC) em diferentes camadas de um Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS | 37 |
| 3 | Curvas de dessorção de fósforo (P), com valores acumulados, após sucessivas extrações com resina trocadora de ânions (RTA) em diferentes camadas de um Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS | 42 |
| 4 | Curvas de dessorção de potássio (K), com valores acumulados, após sucessivas extrações com resina trocadora de cátions (RTC) em diferentes camadas de Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS ... | 45 |
| 5 | Curvas de dessorção de cobre (Cu), de fósforo (P) e de potássio (K), com valores acumulados, após sucessivas extrações com resina trocadora de cátions e ânions (RTCA) em dois diferentes locais de coleta em solo sob cultivo de videira (RV, EL) e sob mata nativa (MN), Pinto Bandeira, RS | 56 |

FÓSFORO, POTÁSSIO E COBRE EM NEOSSOLO SOB CULTIVO CENTENÁRIO DE Videira

JACKSON KORCHAGIN¹

RESUMO – Aplicações sucessivas de fungicidas cúpricos e de fertilizantes fosfatados e potássicos na cultura da videira podem causar o acúmulo de cobre, de fósforo e de potássio no solo. O excesso desses íons no solo favorece o aumento das formas solúveis e potencializa a sua transferência no ambiente, aumentando o risco de contaminação. O trabalho teve por objetivo avaliar a disponibilidade de cobre, de fósforo e de potássio em Neossolo sob cultivo centenário de videira, e verificar a migração desses elementos no perfil do solo, bem como a disponibilidade desses íons na rizosfera da videira. Para isso, duas áreas no município de Pinto Bandeira, estado do Rio Grande do Sul, foram estudadas: uma sob cultivo de videira desde 1890 e outra sob mata nativa (testemunha). As amostras de solo foram coletadas em diferentes camadas entre 0 e 50 cm para a caracterização físico-química. Amostras de solo também foram coletadas na rizosfera da videira (RV), na entrelinha, distante 1,5 m das plantas de videira (EL) e na mata nativa (MN). A disponibilidade dos íons foi determinada usando-se os métodos Mehlich-1 e resina trocadora de cátions e ânions (RTCA). A aplicação de fungicida cúprico nas plantas de videira aumentou os teores de Cu extraídos por Mehlich-1 em todo o perfil do solo. A concentração de Cu na camada de 0-20 cm foi de cerca de 1.300 mg kg⁻¹. O solo sob videira apresentou maior

¹ Eng. Agr., mestrando do Programa de Pós-graduação em Agronomia (PPGAgro) da FAMV/UPF, Área de Concentração em Produção Vegetal.

concentração de fósforo e menor de potássio em relação ao solo sob mata nativa. A RV apresentou maior potencial de dessorção de cobre e de fósforo em relação a EL e MN. No entanto, os teores de potássio são maiores na MN quando comparados aos teores do solo sob videira (RV e EL). A disponibilidade de cobre, de fósforo e de potássio em solo sob videira após 123 anos de cultivo está em acordo com o balanço entre as quantidades historicamente aplicadas, a afinidade de cada íon às partículas do solo, as perdas e exportações no agroecossistema e a influência das raízes.

Palavras-chave: Dessorção, contaminação ambiental, rizosfera.

PHOSPHORUS, POTASSIUM AND COPPER UNDER CENTENARY VINEYARD REGOSOL

ABSTRACT – Successive applications of copper fungicide, potassium and phosphate fertilizers in vineyards can cause the accumulation of copper, phosphorus and potassium in soil. The accumulation of these ions in the soil favors the increase in soluble forms and enhances the transfer to the environment and contamination risk. The study aimed to assess the availability of copper, phosphorus and potassium in a Regosol under a vineyard, checking the possible migration of elements in the soil profile as well as the availability of ions in the vine rhizosphere. Two areas in the municipality of Pinto Bandeira in Rio Grande do Sul were studied: one under vineyard since 1890 and another under native forest (control). Soil samples at 0-50 cm depth were collected for physicochemical characterization. Soil

samples were also collected in the rhizosphere of grapevine (RV) in the rows, 1,5 m apart from the vine plants (EL) and under native forest (MN). The ions availability were determined by the Mehlich-1 and cations and anions exchange resin (RTCA). The copper fungicide application increased the amount of Cu extracted by Mehlich-1 in the whole soil profile. The Cu concentration at 0-20 cm depth. was $\sim 1,300 \text{ mg kg}^{-1}$. The soil under the grapevine presented higher contents of phosphorus and less of potassium compared to native forest. The RV presented higher desorption potential for copper and phosphorus compared to EL and MN. However, the potassium contents were higher at MN when compared to the (RV and EL). The copper, phosphorus and potassium availability in soil under the vineyard after 123 years correspond to the amounts applied historically, the affinity of each ion to the soil particle, the losses, the agroecosystem exportation and the rizosphere influence.

Key-words: Desorption, environmental contamination, rhizosphere.

1 INTRODUÇÃO

No cultivo de videira, a aplicação de fungicidas cúpricos e de fertilizantes a base de fósforo e de potássio são práticas comuns. Essas práticas elevam os teores de cobre (Cu), de fósforo (P) e de potássio (K) no solo, aumentam as suas disponibilidades como também a probabilidade de perdas via sedimentos para as águas fluviais. Em especial, a aplicação de Cu durante várias décadas de cultivo gera questionamentos quanto ao acúmulo, transferência e potencial risco de contaminação ambiental podendo causar problemas na ordem da saúde pública.

A calda bordalesa é o principal fungicida utilizado na maioria das regiões vitivinícolas do mundo. Na serra gaúcha (RS), principal região produtora de uvas do Brasil (IBGE, 2012), o uso de calda bordalesa pode adicionar até $30 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ de Cu no agroecossistema. Entretanto, os teores totais deste metal no solo variam especialmente em função do histórico de aplicação, sendo as maiores concentrações relatadas entre 1.500 mg kg^{-1} (FLORES-VÉLES et al., 1996) e 3.200 mg kg^{-1} (MIRLEAN et al., 2007).

A determinação do Cu total, apesar de importante, não reflete a sua disponibilidade no solo. A alta afinidade do Cu com os grupos funcionais da matéria orgânica (MO) e óxidos de ferro, de alumínio e de manganês, e a condição geoquímica, em especial o pH, regulam a labilidade do cobre. Dependendo das características do solo, o aumento do teor total não é seguido por um aumento proporcional dos teores disponíveis de Cu (MIOTTO et al., 2014).

Apesar da capacidade tampão do solo em regular a disponibilidade de elementos, as adições frequentes de Cu, através da calda bordalesa, e de P e K, através da aplicação de fertilizantes, em áreas cultivadas com videira podem resultar em migração desses elementos para camadas mais profundas do solo. Isso pode ser positivo quando existe a necessidade de correção da fertilidade em camadas subsuperficiais, por outro lado, negativo do ponto de vista da contaminação de lençóis freáticos.

Em relação à movimentação de P e K no perfil do solo, estes tem comportamentos distintos devido à adsorção no solo. Enquanto o P apresenta alta retenção através da adsorção pelos sesquióxidos de Fe e de Al e precipitação com as formas iônicas Fe, Al e Ca, o que lhe confere baixa mobilidade, o K apresenta baixa retenção devido à formação de ligações eletrostáticas, estando facilmente sujeito à solubilização e perda com o fluxo da água (ERNANI et al., 2007).

O cobre, devido à baixa mobilidade no solo decorrente da sua forte adsorção aos colóides orgânicos e inorgânicos, tende a se concentrar nas camadas superficiais. Porém, solos cultivados com videira durante 40 anos, submetidos anualmente a sucessivas aplicações de calda bordalesa, mostram migração e aumento das frações disponíveis de Cu na camada 0-40 cm (CASALI et al., 2008).

Dentre os problemas decorrentes do excesso de Cu no solo, citam-se a transferência via sedimentos para águas fluviais e o potencial risco de contaminação ambiental (BALLIF, 1995), fitotoxidez a uma série de espécies vegetais (BRUN et al., 1998; MICHAUD et al. 2008; MANTOVANI, 2009), intoxicação de

ruminantes pela ingestão de pastagens cultivadas em solos contaminados (RIBEIRO et al., 2007), e em seres humanos é bioacumulativo, causando intoxicação, disfunções hepático-renais e depressão. Dessa forma, a contaminação pelo excesso de Cu no solo pode atingir toda a cadeia trófica.

Na literatura, são encontrados diversos estudos sobre o acúmulo e a disponibilidade de Cu em solos cultivados com vinhedos (BRUN et al., 1998; PARAT et al., 2002; ARIAS et al., 2004; CASALI et al., 2008; MICHAUD et al., 2008; MANTOVANI, 2009; MIOTTO et al., 2014, BRUNETTO et al., 2014). Porém, na maioria das vezes, esses estudos foram realizados em solos com curto histórico de cultivo, de forma que avaliações em áreas centenárias são fundamentais para entender a habilidade dos solos em acumular este elemento, tornando possível prever impactos ambientais. Estudos em áreas centenárias de cultivo com caracterizações químico-mineralógicas também tornam possível evidenciar a suscetibilidade do solo à ação antrópica decorrente do uso do solo por longos períodos.

Dessa forma, estudar o acúmulo e a capacidade potencial de dessorção de Cu, de P e de K, em solos cultivados com vinhedos que recebem a adição frequente desses elementos na forma de insumos, remete a importância da quantificação das frações disponíveis, bem como o estabelecimento de valores de referência para o uso de fungicidas a base de Cu e aprimoramento das recomendações para a aplicação de fertilizantes fosfatados e potássicos em áreas sob cultivo de videira.

1.1 Hipóteses do trabalho

O uso do solo por longos períodos com culturas exigentes na aplicação de insumos resulta em mudanças do solo como um todo, em especial nas suas propriedades físicas e químicas. Observa-se com a aplicação de insumos em superfície a criação de um gradiente vertical de concentração de elementos químicos no solo. A disponibilidade dos íons então deve variar com a quantidade aplicada e as características intrínsecas do solo (pH, teor de MO, mineralogia, granulometria entre outros fatores). Nesse sentido, o uso do solo sob cultivo de videira por mais de cem anos, recebendo fertilizantes e aplicações de fungicidas cúpricos, poderia resultar em uma acumulação de íons na superfície, que poderiam migrar em profundidade desde que ultrapassem a capacidade do solo em retê-los. Esse processo deve ser estudado para auxiliar na discussão da aplicação de práticas alternativas em cultivos de longo prazo, para evitar contaminações ambientais. Nesse trabalho e em função do exposto acima, hipotetiza-se o seguinte:

i) o solo sob cultivo de videira que recebeu a aplicação de insumos (fungicidas cúpricos e fertilizantes minerais e orgânicos), durante várias décadas, apresenta teores disponíveis de cobre, de fósforo e de potássio elevados desde os primeiros centímetros do perfil do solo até maiores profundidades, devido ao processo de migração vertical dos íons;

ii) a capacidade do solo em dessorver cobre, fósforo e potássio é proporcional a disponibilidade dos íons nos sítios de troca,

assim, as camadas superficiais do solo sob videira apresentarão uma maior capacidade de dessorção desses íons;

iii) o acúmulo e a disponibilidade de cobre, de fósforo e de potássio é maior na rizosfera da videira, devido a influência das raízes.

1.2 Objetivo geral

Avaliar o acúmulo, a disponibilidade e a migração de íons no perfil de um solo cultivado com videiras desde 1890, que recebe sucessivas aplicações de insumos (fungicidas cúpricos e fertilizantes minerais e orgânicos).

1.3 Objetivos específicos

i) quantificar os teores de cobre, de fósforo e de potássio disponíveis no solo em diferentes profundidades;

ii) estimar os teores de cobre, de fósforo e de potássio potencialmente dessorvíveis no solo;

iii) avaliar a disponibilidade de cobre, de fósforo e de potássio na rizosfera da videira.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Como estratégia de revisão de literatura procurou-se explorar as indicações e a forma de manejo dos principais insumos aplicados no cultivo de videira, a disponibilidade de cobre, de fósforo e de potássio no solo e os efeitos provocados pelo excesso de cobre no solo, bem como a influência da rizosfera na disponibilidade de íons. Dessa forma, os principais estudos relacionados ao presente trabalho são citados no decorrer da discussão como forma de melhorar a interpretação dos resultados obtidos.

2.1 Uso de calda bordalesa em videiras

A calda bordalesa [$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$] é um produto amplamente usado no combate de doenças fúngicas em videiras (*Vitis vinifera*). O produto surgiu na região de Bordeaux, na França, por volta de 1882, onde se verificou que a mistura de sulfato de cobre e hidróxido de cálcio, aspergida sobre os vinhedos para evitar a coleta furtiva, era também ativa no combate ao míldio da videira (MICHEREFF, 2004). Desde então, a calda bordalesa é amplamente usada em todo o mundo como tratamento fitossanitário.

No Brasil, na região da serra gaúcha, a incidência de doenças fúngicas é grande devido ao clima úmido predominante nas regiões produtoras. Isso faz com que sejam feitas várias aplicações de calda bordalesa durante o ciclo produtivo da videira, aportando em média de 12 a 30 kg ha⁻¹ ano⁻¹ de cobre ao agroecossistema.

2.2 Uso de fertilizantes fosfatados e potássicos em videiras

O preparo do solo para o cultivo de videiras é realizado pela remoção da vegetação presente na área, lavração e gradagem do solo com aplicação de corretivos de acidez, e posterior abertura das covas e aplicação de fertilizantes. A aplicação de fertilizantes fosfatados e potássicos indicados na adubação de pré-plantio pode ser feita também em área total com incorporação na camada 0-20 cm de profundidade (CQFS-RS/SC, 2004).

Após instalado o vinhedo e quando diagnosticada a necessidade de fertilizantes através de análise de tecido vegetal (folhas) ou análise de solo (CQFS-RS/SC, 2004), novas aplicações, em geral com formulações a base de N - P₂O₅ - K₂O, são realizadas sobre a superfície do solo. A época recomendada para adubação com fósforo e potássio é durante o período de inverno, preferencialmente nos meses de junho a agosto. Segundo Melo (2004), o fósforo é um dos nutrientes que mais limita o desenvolvimento e produtividade das videiras. A aplicação de potássio requer cuidados especiais, devendo-se considerar fatores como cultivar, histórico da área e finalidade da produção, tendo em vista que a videira é sensível ao desequilíbrio nutricional entre o potássio, o cálcio e o magnésio (CQFS-RS/SC, 2004). O excesso de potássio favorece a elevação do pH do vinho, principalmente em vinhos tintos; em caso de deficiência, ocorre o inverso.

2.3 Cobre do solo

O teor de cobre que ocorre naturalmente nos solos é muito variável, dependendo da rocha matriz e da intensidade dos processos de formação do solo. Nas rochas ígneas, do tipo ultrabásica, básica e granito, os teores de cobre variam de 10-40, 90-100 e 10-13 mg kg⁻¹, respectivamente. Nas sedimentares, tipo arenito, em média 35 mg kg⁻¹ e as do tipo calcário, 5,5 a 15 mg kg⁻¹ (MALAVOLTA, 1994).

De acordo com Meurer (2006), as principais formas de cobre no solo são: íons livres ou complexados na solução do solo; íons trocáveis no material orgânico ou inorgânico de troca ativa; íons mais fortemente retidos aos complexos de troca; íons quelatos em complexos orgânicos ou organominerais; íons adsorvidos em óxidos precipitados como sais insolúveis; incorporados nos microrganismos e nos seus resíduos biológicos e retidos nas estruturas cristalinas dos minerais primários ou secundários.

Devido à alta afinidade do Cu pela matéria orgânica e óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al, a formação de complexos estáveis do tipo esfera interna influenciam a solubilidade, mobilidade e disponibilidade de cobre às plantas (ARAÚJO et al., 2002).

2.4 Fósforo e potássio do solo

O teor total de P no solo se situa, de forma geral, entre 200 e 3.000 mg kg⁻¹ de P, sendo que menos de 0,1% desse total encontra-se na solução do solo (NOVAIS et al., 2007). O fósforo, na fase sólida do solo, forma ligações químicas como ortofosfato (H₂PO₄⁻),

principalmente com cálcio, ferro e alumínio, também ocorrendo na matéria orgânica (RAIJ, 2011). Em solos ácidos, com predomínio de caulinita e óxidos de ferro e alumínio, as combinações mais importantes de P ocorrem com ferro e alumínio, ao passo que solos neutros ou calcários, aparecem mais fosfatos de cálcio de ordem elevada e baixa solubilidade. Além dessas combinações, o P pode encontrar-se em diferentes posições na estrutura de minerais. Assim, o elemento pode estar na superfície das partículas do solo ou, também, ocluso dentro de partículas recobertas por óxidos, o que afeta sua disponibilidade (RAIJ, 2011).

O potássio é um dos nutrientes mais abundantes nos solos, podendo atingir concentrações de 0,3 a 30 g kg⁻¹. A maior parte do K do solo (98%) encontra-se na estrutura dos minerais primários e secundários, e somente uma pequena fração encontra-se em formas mais prontamente disponíveis às plantas, seja ligado às cargas elétricas negativas, seja na solução (SPARKS, 2000). Os principais minerais primários que contêm potássio são do grupo das micas, feldspatos e feldspatóides. Nos minerais secundários, o potássio encontra-se na illita, na vermiculita e nos argilominerais interestratificados (ERNANI et al., 2007).

2.5 Cobre em solos sob videira

O uso contínuo de calda bordalesa em videiras faz com que o Cu concentre-se na superfície do solo devido a sua baixa mobilidade (BRUN et al., 1998), ultrapassando o teor crítico (CQFS-RS/SC, 2004) e a capacidade máxima de adsorção através da saturação dos sítios de carga.

Em países como a França, são relatados teores de Cu total em solos cultivados com videira variando entre 20 a 500 mg kg⁻¹ (BRUN et al., 1998); na Espanha, 35-600 mg kg⁻¹ (ARIAS et al., 2004) e na Itália, 50-300 mg kg⁻¹ (VITI et al., 2008). No Brasil, na região da serra gaúcha, os maiores teores variam de 665 mg kg⁻¹ (CASALI et al., 2008), até 3.200 mg kg⁻¹ (MIRLEAN et al., 2007).

Regiões vitivinícolas com maior média de chuvas apresentam maior acúmulo de Cu no solo (KOMÁREK et al., 2010). Isso porque quanto maior a pluviosidade, maior a incidência de doenças e maior será a necessidade de aplicações de fungicidas a base de Cu para o controle das doenças.

A migração de Cu no perfil de solos cultivados com videiras depende, principalmente, do pH do solo, da concentração do elemento, dos constituintes da fração argila (MIOTTO, 2012) e do teor de MO (PARAT et al., 2002; NOGUEIROL et al., 2004). As sucessivas aplicações de fungicidas cúpricos em videiras provocam o tamponamento da camada superficial do solo com o Cu, causando aumento no teor deste elemento adsorvido com baixa energia aos grupos funcionais da fração orgânica e mineral do solo, permitindo assim a sua migração no perfil (CASALI et al., 2008).

2.6 Problemas causados pela contaminação com cobre

O excesso de Cu no solo pode contaminar a cadeia trófica, além de reduzir a produtividade de culturas agrícolas. A implantação de espécies de cobertura em solos cultivados com videiras é uma prática que visa minimizar a degradação física do solo através da

erosão, bem como diminuir o desenvolvimento de plantas daninhas. Porém, o excesso de Cu no solo, decorrente da aplicação da calda bordalesa, prejudica o desenvolvimento das plantas de cobertura (BRUN et al., 1998; MICHAUD et al., 2008; MANTOVANI, 2009). Esse fato ganha maior importância quando se tratam de solos em topografia montanhosa, pois além da degradação física e diminuição da fertilidade do solo, o transporte de sedimentos pelas águas fluviais aumenta o risco de contaminação ambiental (BALLIF, 1995).

Quando em concentrações excessivas, além de ser fitotóxico e contaminar o solo e a água, o Cu também pode causar intoxicação em animais. Ribeiro et al. (2007), estudando a intoxicação de ovelhas, observaram que teores de Cu maiores do que os normalmente encontrados em pastagens podem levar os animais a óbito. Isso pode limitar a adoção de sistemas que integram o cultivo de pastagens destinadas à alimentação animal, em áreas sob videira contaminadas com Cu.

Em seres humanos, a ingestão de doses excessivamente altas de Cu podem causar intoxicações com lesões no fígado, irritação e corrosão das mucosas, danos capilares, problemas hepáticos e renais e irritação do sistema nervoso central, seguido de depressão.

2.7 Influência da rizosfera nos atributos químicos do solo

As plantas raramente absorvem quantidades equivalentes de cátions e ânions e, para manter o equilíbrio eletroquímico entre as raízes e a rizosfera e uma constância de pH intracelular, ocorrem mecanismos compensatórios. Assim, o balanço na absorção iônica

deve ser compensado pela simultânea exudação de H^+ , quando em situações de predomínio na absorção de cátions, ou de OH^- , HCO_3^- ou $RCOO^-$, quando existe predomínio na absorção de ânions (SONN & MILLER, 1977).

A exudação de H^+ e a liberação de ácidos orgânicos pela raiz pode diminuir o pH da rizosfera, o que propicia a solubilização de compostos orgânicos e minerais e aumenta a disponibilidade de nutrientes (MENCH, 1990). Em compensação, a liberação de OH^- , HCO_3^- ou $RCOO^-$, com conseqüente elevação do pH, pode levar a menor disponibilidade de Fe, Mn, Cu e Zn (SOUSA et al., 2007).

Dessa forma, as plantas podem alterar a mobilidade química e a disponibilidade de elementos próximo às suas raízes, na rizosfera (MARSCHNER, 1995; HINSIGER, 2000). Existem algumas espécies vegetais que podem liberar compostos orgânicos na rizosfera capazes de complexar metais, impedindo sua absorção e toxidez às plantas (MENCH, 1990). Plantas adultas de videira cultivadas em solos contaminados com Cu, não apresentaram concentrações significativas deste elemento nas raízes (MIOTTO et al., 2014), sugerindo que existe um mecanismo que inibe a absorção deste elemento e conseqüente toxidez.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Localização e caracterização da área

A área em estudo está localizada nas coordenadas geográficas 29° 06' 31"S e 51° 28' 06"O, no município de Pinto Bandeira, região Serrana do Rio Grande do Sul. O clima é classificado como Cfa, de acordo com Köppen. A temperatura média anual é de 17,3 °C e a precipitação pluvial média, em torno de 1.700 mm ano⁻¹. A vegetação natural é caracterizada como floresta ombrófila mista.

A geologia da região faz parte da Formação Serra Geral sendo composta por basalto, riolitos e ridacitos, formados por vulcanismo mezóico classificado como bimodal, representado por composição básica e ácida (NARDY et al., 2002). O solo em estudo é classificado como Neossolo Regolítico Distrófico típico (EMBRAPA, 2006) e localiza-se em topografia montanhosa com declividade variando entre 20 e 30%. O uso do solo é destinado ao cultivo de videiras, principal atividade da região.

A área de estudo é cultivada com videiras desde 1890. A variedade cultivada é a Isabel e o espaçamento utilizado é de 1,5 x 3,0 m. A produção de uvas é utilizada para a fabricação de sucos, vinhos e consumo *in natura*. Os principais manejos na videira são a poda e a aplicação de calda bordalesa. A concentração de sulfato de cobre utilizada tem sido de 1 kg 100 L⁻¹ de água. Em média, a quantidade aplicada desse sal varia entre 10 a 30 kg ha⁻¹ ano⁻¹, dependendo da incidência de doenças fúngicas².

² Informação verbal fornecida pelo produtor.

A aplicação anual de fertilizantes é em torno de 25 kg ha^{-1} de N, 60 kg ha^{-1} de P_2O_5 e 60 kg ha^{-1} de K_2O , espalhados em superfície, próximo às plantas de videira. Ocasionalmente, também são realizadas aplicações de dejetos de animais (suínos e bovinos) e a adição de resíduos vegetais de outras culturas (milho) sobre a superfície do solo. Como cobertura verde do solo utiliza-se aveia consorciada com ervilhaca durante o período de inverno.

3.2 Coletas das amostras de solo

As coletas de solos foram realizadas no dia 04/06/2012, em dois locais: i) solo sob cultivo centenário de videira; e ii) solo sob mata nativa (Figura 1).



Figura 1 – Área sob cultivo centenário de videira e respectivo marco com a data da implantação do parreiral (a) e área sob mata nativa (b).

A amostragem de solo no parreiral foi feita no terço inferior do relevo, na linha de plantio das videiras. A amostragem na mata nativa, situada em posição topográfica abaixo do parreiral, foi feita cerca de 25 m de distância da coleta realizada na área sob videira.

As trincheiras foram abertas com pá de corte e amostras de solo com estrutura deformada foram coletadas em triplicata nas seguintes camadas: 0-1; 1-2; 2-3; 3-4; 4-5; 5-10; 10-15; 15-20; 20-25; 25-30; 30-35; 35-40 e 40-50 cm. Essas amostras destinaram-se a caracterizar as propriedades químicas do solo.

Visando avaliar os atributos químicos na rizosfera da videira, também foram coletadas amostras de solo próximo às raízes das plantas. Para tanto, foram abertas trincheiras na camada 0-25 cm, distante 0,5 m das plantas de videira, de onde foram coletadas raízes com menos de 2 mm de diâmetro. O excesso de solo foi retirado e as raízes secas ao ar durante 15 dias. Decorrido esse tempo, o solo que despreendeu-se das raízes foi coletado, correspondendo à amostra doravante identificada como rizosfera da videira (RV). Também foram coletadas amostras de solo na região sem influência das raízes, a cerca de 1,5 m de distância das plantas de videira, na entrelinha, (EL), e uma amostra de referência foi coletada no solo sob mata nativa (MN), ambas em profundidades correspondentes ao primeiro sítio de coleta. Vale destacar que a coleta foi realizada durante o período de repouso das videiras, ou seja, na época em que a planta perde suas folhas e entra em latência.

Após a coleta, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos devidamente identificados, e então encaminhadas ao Laboratório de Uso e Manejo do Território e de Recursos Naturais da

FAMV/UPF – Passo Fundo/RS. No laboratório as amostras foram secas ao ar e peneiradas em peneira malha 2 mm, obtendo-se a Terra Fina Seca ao Ar (TFSA).

3.3 Análises químicas

O pH em H₂O foi determinado utilizando-se 5 g de solo na relação solo:água de 1:1 (TEDESCO et al., 1995). A acidez potencial (H⁺ + Al³⁺) seguiu o método proposto por Shoemaker et al. (1961) em que o solo é submetido a solução SMP tamponada a pH 7,5. Com o pH medido após o equilíbrio com a solução SMP, calculou-se a acidez potencial através da equação: $H^+ + Al^{3+} = (e^{10,665 - 1,1483 \times SMP})/10$ (CQFS-RS/SC, 2004).

Os teores disponíveis no solo de fósforo (P), potássio (K), cobre (Cu) e zinco (Zn) foram extraídos pelo método Mehlich-1, (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹), compilado em Tedesco et al. (1995). A determinação de P foi realizada em espectrofotômetro V-vis, na absorvância de 660 nm. O K foi determinado em espectrofotômetro de emissão de chama, usando-se como gás o GLP. O Cu e o Zn foram determinados em espectrofotômetro de absorção atômica (EEA) usando-se acetileno como gás. Os teores dos elementos foram calculados usando-se curvas padrão previamente construídas.

Os elementos cálcio (Ca), magnésio (Mg) e manganês (Mn) foram determinados por espectrometria de absorção atômica após extração por KCl (1 mol L⁻¹). O alumínio (Al³⁺) também extraído por KCl (1 mol L⁻¹), foi estimado por titulação ácido-base usando-se

NaOH ($0,0125 \text{ mol L}^{-1}$). Para a determinação do enxofre (S), utilizou-se fosfato de Ca (500 mg L^{-1} de P) como solução extratora. O S foi determinado em espectrofotômetro V-vis, em absorbância, no comprimento de onda 440 nm (TEDESCO et al., 1995).

O teor de matéria orgânica (MO) foi estimado pela quantidade de carbono orgânico do solo (multiplicando-se o resultado do carbono orgânico por 1,724), determinado pelo método de combustão úmida em bloco digestor (RHEINHEIMER et al., 2008).

Para o cálculo da capacidade de troca de cátions efetiva do solo utilizou-se a seguinte equação: $CTC_{\text{efetiva}} = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^{+} + Al^{3+}$. Para a capacidade de troca de cátions potencial usou-se a equação $CTC_{\text{pH } 7,0} = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^{+} + (H^{+} + Al^{3+})$.

Os teores de ferro (Fe) e de manganês (Mn) considerados livres no solo, doravante denominados Fed e Mnd, foram extraídos usando-se a solução de citrato-ditionito-bicarbonato (DCB) (MEHRA & JACKSON, 1960). Os teores de Fe e de Mn amorfos, doravante denominados Feo e Mno, foram extraídos usando-se a solução de oxalato ácido de amônio, conforme descrito em Tedesco et al. (1995).

3.4 Análises físicas

As análises físicas foram realizadas agrupando-se as amostras nas camadas 0-10, 10-20, 20-30, 30-40 e 40-50 cm.

A análise granulométrica foi realizada em amostras de TFSA, utilizando-se o método da pipeta, compilado em Embrapa (1997). As amostras foram submetidas à dispersão química (NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaPO₃ $0,07 \text{ mol L}^{-1}$) e mecânica (agitação por 16 h em

agitador horizontal). Após, obteve-se as frações areia ($>53 \mu\text{m}$), por peneiramento, silte ($2-53 \mu\text{m}$) e argila ($<2 \mu\text{m}$), por pipetagem.

A densidade do solo (DS) foi realizada utilizando torrões de aproximadamente 2 cm de diâmetro, saturados com querosene e pesados. Dividindo-se o peso do torrão por 0,817 (densidade do querosene) obtêm-se o seu volume. Após secagem dos torrões em estufa a 105°C e obtenção da sua massa, determinou-se a densidade do solo (MATHIEU & PIELTAIN, 1998).

3.5 Ensaio de dessorção de íons

Os ensaios de dessorção de íons foram realizados através de sucessivas extrações, utilizando membranas de resina trocadora de cátions (RTC) e ânions (RTA), até que as quantidades extraídas apresentassem tendência de estabilização. Amostras em triplicata de 0,5 g de TFSA, do perfil do solo sob videira e sob mata nativa, correspondentes as profundidades 0-10, 10-20, 20-30, 30-40 e 40-50 cm, como também as amostras da RV, da EL e da MN foram suspensas em 15 mL de água ultra pura (MilliQ), em presença de duas membranas (uma RTC e uma RTA), previamente recuperadas e saturadas com bicarbonato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A suspensão, colocada em tubo de 50 mL, foi submetida à agitação por 16 horas, a 42 rpm, em movimento rotatório. Ao final do processo, as membranas foram lavadas em fluxo de água osmótica (água ultra pura), e colocadas em recipientes (50 mL) contendo 15 mL de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ por 30 minutos sob agitação. Após, as membranas foram removidas para recuperação, e a concentração de íons em meio ácido foi

determinada por espectrofotometria V-vis, no caso do P (MURPHY & RILEY, 1962), por espectrometria de absorção atômica, no caso do Cu, e por espectrofotometria de emissão de chama, para o K (TEDESCO et al., 1995).

Com os resultados das sucessivas extrações construiu-se curvas com os valores acumulados no tempo, com o auxílio do programa computacional SigmaPlot. Estimou-se para cada curva a equação cinética de primeira ordem, proposta por McKean & Warren (1996), para determinação da quantidade do elemento químico potencialmente disponível, conforme segue abaixo:

$$\text{Íon dessorvido} = \beta - (\beta - \alpha)e^{-\lambda t}$$

Em que: β é a quantidade máxima dessorvida ou potencialmente disponível do íon (mg kg^{-1}); α é a quantidade do íon dessorvido na primeira extração (mg kg^{-1}); λ é a taxa constante de dessorção, e t é o tempo de extração (h).

3.6 Análise de fluorescência de raios-X

A composição química total do solo foi determinada utilizando-se um espectrômetro de fluorescência de raios-X de energia dispersiva (EDX-ED) de modelo e marca Rayny EDX-720 Shimadzu. As amostras de TFSA foram previamente moídas em gral de ágata, e acondicionadas em suportes que continham papel filtro (3518 Mylar; 0.25 Mil, 6 μ , 2,5", 64 mm de diâmetro). As leituras foram realizadas no aparelho ajustado com os seguintes parâmetros: voltagem: 50kV; corrente: 100 uA; temperatura: -182°C; pressão: 99 KPascal;

colimador: 10 mm e tempo de 300 s. A técnica permite quantificar os elementos totais no solo, com exceção os de baixo peso atômico. Após a determinação, os resultados foram expressos na forma de óxidos.

3.7 Análise estatística

Os resultados da análise química e dos ensaios de dessorção foram submetidos à análise de variância em esquema bifatorial. No caso dos resultados do perfil de solo, quando houve interação, mesmas camadas das diferentes áreas foram comparadas através do teste T ($p < 0,05$), enquanto as diferentes camadas em uma mesma área foram comparadas utilizando-se o teste Scott-Knott ($p < 0,05$). No caso das amostras da RV, da EL e da MN, a análise estatística usada para comparação de médias foi o teste T ($p < 0,05$). O programa estatístico utilizado foi o Assistat[®].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização física

O solo sob videira possui em média 208 g kg⁻¹ de argila no perfil analisado (0-50 cm). Esse teor é 22% menor em relação ao solo sob mata nativa (268 g kg⁻¹). O menor teor observado foi no solo sob videira, na camada de 0-10 cm (164 g kg⁻¹), ou seja, 32% menos argila que na mata (Tabela 1). Em contrapartida, os teores de silte e de areia no solo sob videira são proporcionalmente maiores que os da mata.

A densidade do solo (DS) média foi de 1,22 g cm⁻³ na área sob videira e 1,25 g cm⁻³ sob mata nativa. As menores DS foram verificadas na camada superficial, 1,12 e 1,17 g cm⁻³, para o solo sob videira e mata, respectivamente. A DS tendeu a aumentar com o aumento da profundidade (Tabela 1).

Tabela 1 – Granulometria e densidade do solo (DS), em diferentes camadas de um Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS

| Camada (cm) | Videira | | | Mata | | | Videira | Mata |
|----------------|-------------------------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------------------------------|------|
| | Argila | Silte | Areia | Argila | Silte | Areia | DS | |
| | -----g kg ⁻¹ ----- | | | | | | -----g cm ⁻³ ----- | |
| 0-10 | 164 | 394 | 441 | 242 | 373 | 385 | 1,12 | 1,17 |
| 10-20 | 191 | 346 | 463 | 268 | 381 | 351 | 1,20 | 1,24 |
| 20-30 | 206 | 417 | 377 | 273 | 356 | 372 | 1,22 | 1,31 |
| 30-40 | 233 | 423 | 344 | 260 | 350 | 390 | 1,27 | 1,27 |
| 40-50 | 246 | 362 | 392 | 296 | 353 | 350 | 1,29 | 1,28 |
| Média | 208 | 388 | 403 | 268 | 363 | 370 | 1,22 | 1,25 |

O cultivo de videira diminuiu o teor de argila em 30% na camada 0-20 cm, em comparação ao solo sob mata nativa, concordando com estudos de Bortoluzzi et al. (2012), que observaram

redução na quantidade de argila em cerca de 23% na mesma camada em um Neossolo sob videira há 40 anos. Tal fato explica-se, provavelmente, pelo uso do solo em áreas declivosas com consequente perda de partículas por erosão. Vale lembrar que menores teores de argila resultam em menor capacidade de troca catiônica, menor retenção de água e aumento da suscetibilidade à erosão, com consequente perda da fertilidade natural.

4.2 Caracterização química

Os valores de pH em água variaram de 5,8 a 6,5 no solo sob videira, enquanto no solo sob mata, variaram de 4,4 a 5,6 (Tabela 2). Sob videira os valores de pH foram sempre superiores a 6,0, exceto na camada 40-50 cm (pH 5,8). O solo sob videira não apresentou Al^{3+} no perfil analisado (0-50 cm), ao passo que no solo sob mata nativa os teores aumentaram com a profundidade, sendo os maiores valores observados a partir dos 25 cm, com teores acima de $4,2 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (Tabela 2). Em relação ao H^+Al , a variação é baixa no solo sob videira, com teores variando entre 2,8 e $4,7 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, ao passo que no solo sob mata variaram entre 5,8 e $29,2 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$.

Os teores de Ca no solo sob videira variaram de 23,5 e $9,4 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ respectivamente, para as camadas 0-1 e 40-50 cm (Tabela 2). Esses valores são superiores em relação ao solo sob mata nativa, com teores variando entre 16,3 e $3,2 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ para as mesmas camadas. Em média, os teores de Ca são de $14,6 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ no solo sob videira, e de $5,1 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ no solo de mata. Em relação ao Mg, os teores médios são de $3,2 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ para o solo sob videira e de $1,6 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ para o solo sob mata (Tabela 2).

Tabela 2 – Valores de pH e teores de alumínio (Al^{3+}), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e acidez potencial (H+Al) em diferentes camadas de um Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS

| Camada (cm) | pH H ₂ O | | Alumínio | | H + Al | | Cálcio | | Magnésio | |
|-------------|---------------------|-------|----------|-------|---------|--------|----------|--------|----------|-------|
| | Videira | Mata | Videira | Mata | Videira | Mata | Videira | Mata | Videira | Mata |
| 0-1 | * 6,4 b | 5,6 a | ns 0,0 a | 0,2 d | * 3,8 b | 5,8 f | * 23,5 a | 16,6 a | ns 4,2 a | 4,0 a |
| 1-2 | * 6,4 b | 5,4 b | ns 0,0 a | 0,1 d | * 3,4 c | 7,4 f | * 16,8 b | 13,1 b | ns 3,7 b | 3,8 a |
| 2-3 | * 6,4 b | 5,2 c | ns 0,0 a | 0,2 d | * 3,4 c | 8,1 f | * 16,4 b | 8,7 c | ns 3,4 b | 3,3 b |
| 3-4 | * 6,4 b | 5,1 d | ns 0,0 a | 0,2 d | * 3,6 c | 7,4 f | * 15,8 b | 5,6 d | * 3,2 b | 2,7 c |
| 4-5 | * 6,3 c | 5,0 e | * 0,0 a | 0,4 d | * 3,4 c | 9,1 f | * 15,9 b | 5,3 d | * 3,2 b | 2,4 d |
| 5-10 | * 6,5 a | 4,6 f | * 0,0 a | 2,7 c | * 2,8 d | 13,8 e | * 17,4 b | 2,0 e | * 3,5 b | 1,2 e |
| 10-15 | * 6,4 b | 4,5 g | * 0,0 a | 4,0 b | * 2,9 d | 20,3 c | * 16,1 b | 1,9 e | * 3,4 b | 0,9 e |
| 15-20 | * 6,2 d | 4,5 g | * 0,0 a | 3,7 b | * 3,8 b | 23,9 b | * 13,5 c | 2,0 e | * 2,9 c | 0,7 f |
| 20-25 | * 6,3 c | 4,5 g | * 0,0 a | 4,2 a | * 3,1 d | 27,9 a | * 11,7 c | 1,7 e | * 2,7 c | 0,6 f |
| 25-30 | * 6,3 d | 4,4 g | * 0,0 a | 4,4 a | * 3,2 c | 27,1 a | * 12,0 c | 2,1 e | * 2,9 c | 0,5 f |
| 30-35 | * 6,2 d | 4,5 f | * 0,0 a | 4,7 a | * 3,8 b | 29,2 a | * 11,2 c | 2,1 e | * 2,8 c | 0,4 f |
| 35-40 | * 6,1 e | 4,6 f | * 0,0 a | 4,4 a | * 4,0 b | 25,6 b | * 9,9 d | 2,4 e | * 2,4 c | 0,4 f |
| 40-50 | * 5,8 f | 4,6 f | * 0,0 a | 4,4 a | * 4,7 a | 17,1 d | * 9,4 d | 3,2 e | * 2,7 c | 0,5 f |
| Média | * 6,3 | 4,8 | ns 0,0 | 2,6 | * 3,5 | 17,1 | * 14,6 | 5,1 | * 3,2 | 1,6 |

H + Al = acidez potencial do solo. * Diferença significativa na linha pelo teste T ($p < 0,05$); ns = diferença não significativa. Letras iguais na coluna não diferem significativamente pelo teste Scott-Knott ($p < 0,05$).

Os teores de MO foram maiores na primeira camada amostrada (0-1 cm), com 112,0 e 117,9 g kg⁻¹, para os solos sob videira e mata, respectivamente (Tabela 3). Os teores de MO diminuíram com o aumento da profundidade para o solo sob mata, diferindo do solo sob videira a partir dos 4 cm de profundidade. Em média, o solo sob videira apresentou 25% mais MO (50,7 g kg⁻¹) do que o solo sob mata nativa (37,8 g kg⁻¹).

Os teores de P variaram de 207,3 a 21,9 mg kg⁻¹, respectivamente para as camadas de 0-1 e 40-50 cm no solo sob videira, ao passo que no solo sob mata nativa, os teores variaram entre 24,1 e 7,9 mg kg⁻¹ para as mesmas camadas. O teor médio de P foi superior no solo sob videira (139,3 mg kg⁻¹) em relação ao solo sob mata nativa (9,4 mg kg⁻¹), assim como individualmente para cada camada. Sob cultivo de videira os teores de P foram semelhantes na camada de 0-20 cm (Tabela 3).

Os teores de K no solo sob videira variaram entre 268,1 e 139,9 mg kg⁻¹, respectivamente nas camadas de 0-1 e 40-50 cm, e entre 688,0 e 197,5 mg kg⁻¹ no solo sob mata nativa (Tabela 3). Em média, o teor de K no solo sob videira foi 58% menor (165,5 mg kg⁻¹) que no solo sob mata nativa (400,1 mg kg⁻¹).

O teor médio de Cu extraído pelo método Mellich-1 no solo sob mata foi de 22,6 mg kg⁻¹ (Tabela 3). Esse teor é cerca de 48 vezes menor do que a média encontrada no solo sob videira (1.090 mg kg⁻¹). A distribuição de cobre no solo sob videira pode ser agrupada em três camadas: uma de 0-20 cm com teores em torno de 1.300 mg kg⁻¹, outra de 20-40 cm entre 1.000 e 700 mg kg⁻¹, e a última, de 40-50 cm com teores em torno de 100 mg kg⁻¹.

Tabela 3 – Teor de matéria orgânica (MO) e dos elementos fósforo (P), potássio (K), cobre (Cu) e zinco (Zn) em diferentes camadas de um Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS

| Camada (cm) | MO | | Fósforo | | Potássio | | Cobre | | Zinco | |
|-------------|------------|---------|-----------|--------|------------|---------|-------------|--------|-----------|--------|
| | Videira | Mata | Videira | Mata | Videira | Mata | Videira | Mata | Videira | Mata |
| 0-1 | ns 112,0 a | 117,9 a | * 207,3 a | 24,1 a | * 268,1 a | 688,0 a | * 1.322,3 a | 27,5 c | * 150,2 a | 28,9 a |
| 1-2 | * 69,0 b | 106,5 b | * 184,5 a | 15,2 b | * 188,3 b | 661,8 a | * 1.382,9 a | 32,5 c | * 134,2 a | 23,9 b |
| 2-3 | ns 57,0 b | 63,4 c | * 183,0 a | 10,3 c | * 183,1 b | 625,2 a | * 1.382,3 a | 37,6 b | * 127,8 a | 11,9 c |
| 3-4 | ns 51,9 b | 44,0 d | * 164,8 a | 8,7 c | * 180,5 b | 567,6 b | * 1.342,0 a | 33,1 c | * 177,1 a | 6,9 d |
| 4-5 | * 53,4 b | 38,7 d | * 148,6 a | 7,4 d | * 168,7 c | 533,6 b | * 1.321,3 a | 30,2 c | * 150,2 a | 5,2 e |
| 5-10 | * 56,8 b | 20,9 e | * 172,5 a | 8,9 c | * 125,5 c | 395,4 c | * 1.394,6 a | 57,9 a | * 125,0 a | 4,3 e |
| 10-15 | * 50,3 b | 21,0 e | * 169,8 a | 6,4 d | * 141,2 c | 319,1 d | * 1.328,4 a | 37,0 b | * 93,9 a | 4,5 e |
| 15-20 | * 47,3 b | 17,4 e | * 157,8 a | 6,0 d | * 155,6 c | 278,6 e | * 1.340,2 a | 18,0 d | * 82,8 b | 4,4 e |
| 20-25 | * 32,0 c | 13,7 e | * 123,8 b | 6,3 d | * 141,2 c | 249,8 e | * 1.087,5 b | 5,9 e | * 53,9 b | 2,8 f |
| 25-30 | * 27,1 c | 14,8 e | * 94,8 b | 6,7 d | * 113,8 c | 238,0 e | * 766,4 c | 5,4 e | ns 32,4 c | 2,4 f |
| 30-35 | * 32,0 c | 12,4 e | * 86,7 b | 7,1 d | * 149,1 c | 228,9 e | * 712,0 c | 2,6 e | ns 22,2 c | 1,7 f |
| 35-40 | * 37,0 c | 11,2 e | * 95,2 b | 6,9 d | ns 196,2 b | 218,4 e | * 700,2 c | 2,4 e | ns 17,6 c | 1,2 f |
| 40-50 | * 33,5 c | 9,9 e | * 21,9 c | 7,9 d | * 139,9 c | 197,5 e | * 101,6 d | 3,2 e | ns 11,7 c | 0,9 f |
| Média | * 50,7 | 37,8 | * 139,3 | 9,4 | * 165,5 | 400,1 | * 1.090,9 | 22,6 | * 90,7 | 7,6 |

* Diferença significativa na linha pelo teste T ($p < 0,05$); ns = diferença não significativa. Letras iguais na coluna não diferem significativamente pelo teste Scott-Knott ($p < 0,05$).

O incremento nos teores de Zn no solo sob videira ocorreu na camada de 0-25 cm, em comparação ao solo sob mata nativa (Tabela 3). Em média, os teores de Zn foram de 90,7 e 7,6 mg kg⁻¹ no perfil amostrado (0-50 cm), para os solos sob cultivo de videira e sob mata nativa, respectivamente.

Em relação aos teores de S e de Mn, ocorre uma disparidade, tanto na distribuição no perfil, quanto entre as duas áreas, que podem ter concentrações maiores tanto no solo sob videira quanto na mata, dependendo da camada analisada. Em média, o teor de S é maior no solo sob videira (9,2 mg kg⁻¹) em relação ao de mata nativa (6,8 mg kg⁻¹), ao passo que o teor médio de Mn é maior no solo sob mata (56,9 mg kg⁻¹) em comparação ao solo sob videira (50,2 mg kg⁻¹) (Tabela 4).

A CTC_{efetiva} no solo sob videira é maior em todas as camadas quando comparada com os valores do solo sob mata. Em média, os teores são de 18,2 cmol_c kg⁻¹ para o solo sob videira e de 10,4 cmol_c kg⁻¹ para o solo sob mata (Tabela 4). A CTC_{efetiva} diminuiu gradativamente com o aumento da profundidade para ambos os usos do solo. Para a CTC_{pH 7,0}, o solo sob mata passa a ter maiores valores a partir dos 15 cm de profundidade. Isso se reflete na média, com 21,7 e 24,9 cmol_c kg⁻¹ para os solos sob videira e sob mata, respectivamente (Tabela 4).

Tabela 4 – Teores de enxofre (S) e de manganês (Mn) e capacidade de troca de cátions em diferentes camadas de um Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS

| Camada (cm) | Enxofre | | Manganês | | CTC _{efetiva} | | CTC _{pH 7,0} | |
|-------------|---------------------|--------|----------------------|---------|------------------------|--------|-----------------------|--------|
| | Videira | Mata | Videira | Mata | Videira | Mata | Videira | Mata |
| 0-1 | * 14,2 b | 10,6 a | * 81,5 a | 73,8 d | * 28,4 a | 22,5 a | * 32,2 a | 28,1 b |
| 1-2 | * 15,3 a | 10,5 a | * 69,5 b | 96,6 b | * 20,9 b | 18,8 b | ^{ns} 24,4 b | 26,1 b |
| 2-3 | * 12,3 c | 10,2 a | * 64,5 b | 104,2 a | * 20,3 b | 13,8 c | ^{ns} 23,8 b | 21,7 c |
| 3-4 | * 8,9 e | 10,1 a | * 59,2 c | 89,0 c | * 19,4 b | 10,0 d | * 23,0 b | 17,2 d |
| 4-5 | ^{ns} 9,5 e | 8,8 b | * 56,2 c | 79,8 d | * 19,6 b | 9,4 d | * 23,0 b | 18,1 d |
| 5-10 | * 11,4 c | 6,5 c | * 34,7 e | 71,4 e | * 21,2 b | 6,9 e | * 24,0 b | 18,0 d |
| 10-15 | * 9,1 e | 6,4 c | * 45,0 d | 66,0 e | * 19,9 b | 7,6 e | ^{ns} 22,8 b | 23,9 c |
| 15-20 | * 10,3 d | 6,5 c | * 35,8 e | 54,7 f | * 16,8 c | 7,2 e | * 20,6 c | 27,3 b |
| 20-25 | * 7,8 f | 5,2 d | ^{ns} 30,2 e | 30,3 g | * 14,7 c | 7,1 e | * 17,8 c | 30,9 a |
| 25-30 | ^{ns} 3,9 h | 4,0 e | * 36,2 e | 25,5 g | * 15,2 c | 7,5 e | * 18,5 c | 30,2 a |
| 30-35 | * 4,9 h | 3,9 e | * 38,2 d | 19,2 h | * 14,3 c | 7,8 e | * 18,1 c | 32,3 a |
| 35-40 | * 6,0 g | 3,0 f | * 40,2 d | 15,8 h | * 12,8 d | 7,8 e | * 16,8 c | 28,9 b |
| 40-50 | * 5,9 g | 2,4 f | * 62,0 c | 13,0 h | * 12,5 d | 8,5 d | * 17,1 c | 21,3 c |
| Média | * 9,2 | 6,8 | * 50,2 | 56,9 | * 18,2 | 10,4 | * 21,7 | 24,9 |

CTC_{efetiva} = capacidade de troca de cátions efetiva. CTC_{pH 7,0} = capacidade de troca de cátions potencial. * Diferença significativa na linha pelo teste T (p < 0,05); ^{ns} = diferença não significativa. Letras iguais na coluna não diferem significativamente pelo teste Scott-Knott (p < 0,05).

Os teores de Fe_d foram maiores nas camadas 10-20 e 20-30 cm no solo sob mata, em relação aos teores no solo sob videira. Em média, o teor de Fe_d também é maior no solo sob mata ($4,4 \text{ g kg}^{-1}$) quando comparado com o teor médio no solo sob videira ($4,1 \text{ g kg}^{-1}$). Essa situação se inverte quando trata-se do Mn_d , onde o solo sob videira tem, em média, maior teor ($1,0 \text{ g kg}^{-1}$) em relação ao solo sob mata nativa ($0,5 \text{ g kg}^{-1}$). Os teores médios de Fe_o e Mn_o são maiores no solo sob videira, com $3,7 \text{ g kg}^{-1}$ e $0,5 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente, em relação aos teores no solo sob mata, com $2,4 \text{ g kg}^{-1}$ e $0,2 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente (Tabela 5).

Tabela 5 – Teores de óxidos de ferro e manganês obtidos por extração com citrato-ditionito-bicarbonato (Fe_d e Mn_d) e com oxalato de amônio (Fe_o e Mn_o) em Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS

| Camada (cm) | Fe_d | | Mn_d | | Fe_o | | Mn_o | |
|----------------|-------------------------------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
| | Videira | Mata | Videira | Mata | Videira | Mata | Videira | Mata |
| | -----g kg ⁻¹ ----- | | | | | | | |
| 0-10 | ^{ns} 4,1 a | 4,2 a | * 1,0 a | 0,7 a | * 3,6 a | 3,2 a | * 0,5 b | 0,4 a |
| 10-20 | * 3,7 a | 4,4 a | * 0,9 b | 0,6 b | * 3,6 a | 2,5 b | * 0,5 b | 0,3 b |
| 20-30 | * 4,1 a | 4,6 a | * 0,9 b | 0,4 c | * 3,5 a | 2,1 c | * 0,5 b | 0,2 c |
| 30-40 | ^{ns} 4,2 a | 4,4 a | * 0,9 b | 0,3 d | * 3,8 a | 2,0 c | * 0,6 a | 0,1 d |
| 40-50 | ^{ns} 4,5 a | 4,2 a | * 1,0 a | 0,3 d | * 3,7 a | 2,0 c | * 0,6 a | 0,1 d |
| Média | * 4,1 | 4,4 | * 1,0 | 0,5 | * 3,7 | 2,4 | * 0,5 | 0,2 |

* Diferença significativa na linha pelo teste T ($p < 0,05$); ^{ns} = diferença não significativa. Letras iguais na coluna não diferem significativamente pelo teste Scott-Knott ($p < 0,05$).

Do ponto de vista químico, os maiores valores de pH no solo sob videira estão relacionados com a aplicação de corretivos de acidez. Trata-se de uma prática comum antes da implantação do parreiral, com recomendação de incorporação do corretivo na camada 0-20 cm e doses para elevação do pH para 6,0 (CQFS-RS/SC, 2004).

Como a área possui histórico de 123 anos de cultivo e como as aplicações de corretivos e fertilizantes iniciaram com as recomendações de adubação e calagem na década de 60 no Rio Grande do Sul e Santa Catarina, a correção da acidez do solo foi realizada com aplicações de calcário em superfície, porém os efeitos são observados ao longo do perfil estudado (0-50 cm).

A ausência de alumínio (Al^{+3}) e a baixa acidez potencial em todas as profundidades no solo sob videira estão em acordo com os altos valores de pH verificados nesse solo (Tabela 2). Além de melhorar o ambiente químico para o crescimento das raízes através dos efeitos do aumento do pH do solo, a aplicação de calcário fornece os nutrientes Ca e Mg às plantas (SOUSA et al., 2007). O acréscimo nos teores de Ca e Mg no solo sob videira em relação ao solo sob mata, deve-se a entrada desses elementos através da aplicação dos corretivos de acidez. Em relação aos teores de Ca e Mg relativamente altos no solo sob mata, bem como os valores de pH e o baixo teor de Al^{3+} , são características químicas dos Neossolos da região (Embrapa, 2006; STRECK et al., 2008; BORTOLUZZI et al., 2012).

O maior teor de MO no solo sob videira, em relação ao solo sob mata nativa, é consequência do manejo adotado pelo produtor. A implantação de cobertura verde durante o período de inverno (consorciação de aveia + ervilhaca), bem como o acréscimo de resíduos vegetais de outras culturas (milho), e a aplicação de dejetos de animais, contribuem para a manutenção e aumento dos teores de MO do solo. Outro fator que condiciona o incremento de MO no solo sob videira é a ciclagem das folhas e ramos de videira, que após a poda ou senescência, se depositam sobre a superfície do

solo. O incremento nos teores de MO também está associado, provavelmente, às altas concentrações de Cu no solo, que pode influenciar a densidade e diversidade da população microbiana, diminuindo a decomposição da MO.

A manutenção dos teores de MO nos solos é importante não somente pela fertilidade do solo, mas também do ponto de vista ambiental devido à complexação e quelação de metais em solos contaminados (BRUN et al., 1998; PARAT et al., 2002; NOGUEIROL et al., 2004). Elementos como o Cu tem sua disponibilidade reduzida pela formação de complexos organometálicos através dos grupamentos carboxílicos e fenólicos da MO (SILVA & MENDONÇA, 2007). Além dos teores de MO, a presença de óxidos de Fe, Al e Mn e a condição geoquímica do solo, em especial o pH, são fatores preponderantes na disponibilidade de Cu no solo, bem como a concentração do elemento.

A aplicação de calda bordalesa por mais de cem anos nas plantas de videira conduziu ao acúmulo de Cu no solo e aumentou a fração extraída por Mehlich-1, sendo este efeito observado ao longo do perfil amostrado (0-50 cm). A concentração de aproximadamente 1.300 mg kg^{-1} de Cu na camada 0-20 cm no solo sob videira, sugere que esse teor está em uma condição de equilíbrio em relação à esse grau de energia de ligação. Sendo satisfeita essa concentração, o elemento move-se com maior facilidade para a camada subsequente.

A fração disponível dos elementos está associada ou correlacionada aos teores geralmente obtidos por métodos de extração química. O método Mehlich-1 para a extração de Cu é uma técnica regionalizada que apresenta boa correlação com os teores disponíveis

às plantas (CQFS-RS/SC, 2004), porém a noção de disponibilidade de elementos no contexto ambiental está sujeita a discussão. Os teores de Cu observados no solo sob videira são considerados fitotóxicos à maioria das espécies vegetais, além de estarem em desacordo com as normas do CONAMA (2009), que estabelece teores totais de Cu em solos agrícolas de no máximo 200 mg kg^{-1} .

Em geral, o maior teor de MO é favorável para a retenção de Cu no solo, porém este também pode ser complexado por compostos orgânicos dissolvidos (COD), o que aumenta os riscos de lixiviação do metal no perfil do solo (MOOLENAAR & BELTRAMI, 1998). Esse fato, juntamente com a alta acumulação de Cu no solo decorrente das sucessivas aplicações de calda bordalesa por mais de cem anos, e os baixos teores de óxidos de Fe e Mn presentes no solo, contribuem para explicar a lixiviação e os altos teores de Cu em todo o perfil do solo sob videira avaliado neste estudo.

Em relação aos maiores teores de Zn observados no solo sob videira, deve-se salientar que, nos últimos anos, alguns fungicidas orgânicos a base de sais de Zn tem sido usados em conjunto com a calda bordalesa nos vinhedos, o que explicaria as maiores concentrações desse elemento observadas na camada 0-25 cm desse solo em relação ao solo de mata. As aplicações de dejetos de animais, principalmente de suínos, realizadas na área sob videira, também favorecem o aumento nos teores de Zn do solo.

Os maiores teores de P, em todo o perfil do solo sob videira, comparativamente ao solo sob mata, estão relacionados à adição deste elemento na forma de fertilizantes químicos e orgânicos. A disponibilidade de P é influenciada pela condição química do solo,

sendo que em valores baixos de pH no solo, há tendência do P formar fosfatos insolúveis de ferro e alumínio, enquanto em valores mais altos, ocorre predominância de fosfatos insolúveis de cálcio. Em qualquer caso, o produto de solubilidade determina baixas concentrações de fósforo em solução (RAIJ, 2011).

A avaliação da disponibilidade de P através de extratores ácidos em solos com pH elevado, como no caso do solo sob cultivo de videira, favorece a liberação do P ligado ao cálcio no solo e apenas pequena proporção do elemento ligado ao alumínio e ferro. Dessa forma, os altos teores disponíveis observados no solo sob videira são resultado de uma relação entre o pH do solo e o método de extração utilizado (Mehlich-1).

Apesar de receber adubação com K, o solo sob videira tem menor quantidade disponível deste elemento, quando comparado com o solo sob mata nativa. Em particular, o K é o nutriente exportado em maior quantidade nos cachos de uvas (BRUNETTO et al., 2006). A remoção pelas colheitas, embora constitua perda de nutrientes no solo, é um processo previsível, cujas consequências devem ser corrigidas por adubações adequadas (RAIJ, 2011). Entretanto, como em pequenas propriedades a aplicação de fertilizantes é realizada muitas vezes sem uma análise química para a diagnose da necessidade de nutrientes, as quantidades repostas podem ser inferiores as exportadas. Como consequência do esgotamento dos teores de K, pode ocorrer à remoção do K fixado nas entrecamadas de alguns argilominerais do tipo 2:1, como illita e a vermiculita, com transformação das camadas rígidas em camadas expansíveis, devido à substituição do K por outros íons hidratados, tais como o Ca^{2+} e o Mg^{2+} , conforme sugerido por

Bortoluzzi et al. (2012). Dessa forma, ocorre diminuição das fontes de reserva de K do solo e aceleração do intemperismo.

Em relação aos teores de S e de Mn no solo, estes apresentam uma disparidade tanto na distribuição no perfil, quanto entre as duas áreas. Os teores de S foram superiores na maioria das camadas analisadas no solo sob videira. O sulfato (SO_4^{2-}), forma de enxofre analisada, é facilmente lixiviado, pois se trata de um ânion e dessa forma é repelido pelas cargas negativas (argilas e húmus). Isso explica porque, mesmo predominando no solo sob videira, o incremento do teor de S não foi tão acentuado como o observado com outros íons. Em relação ao Mn, a disponibilidade deste aumenta em menores valores de pH do solo, fato este que explica o maior teor médio no solo sob mata nativa.

Quanto à maior $\text{CTC}_{\text{efetiva}}$ do solo sob cultivo de videira em relação ao solo sob mata, esta é resultado, com excessão do K, das maiores concentrações de cátions de reação básica nesse solo, da contribuição dos maiores teores de MO, e do pH do meio. Em relação a $\text{CTC}_{\text{pH } 7,0}$, ocorre predomínio de maiores valores no solo sob videira até a camada 0-15 cm, ao passo que a partir dessa camada, o solo sob mata nativa passa a ter maior $\text{CTC}_{\text{pH } 7,0}$, fato este que explica-se pela maior acidez potencial a partir dessa camada no solo sob mata.

4.3 Ensaios de dessorção

Quanto ao ensaio de dessorção de Cu em saturação natural das amostras dos solos sob videira e sob mata nativa nas diferentes profundidades (Figura 2 e Tabela 6), pode-se observar o seguinte: no solo sob videira, a camada 0-10 cm possui o maior teor de Cu dessorvido na primeira extração, sendo que a partir dessa camada os teores diminuíram gradativamente com o aumento da profundidade (Figura 2). Após sete sucessivas extrações com RTC, a curva cumulativa referente à camada 0-10 cm não apresentou tendência de estabilização, ao passo que as camadas subsequentes diminuem o grau de inclinação da curva com o aumento da profundidade. A curva de dessorção de Cu da camada 40-50 cm do solo sob videira, assim como todas as profundidades do solo sob mata apresentaram pouca variação nos teores de Cu (Figura 2).

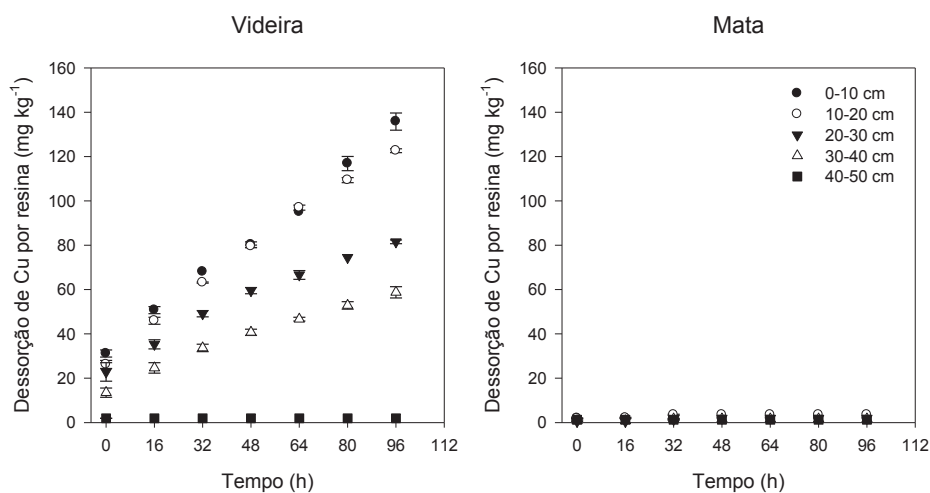


Figura 2 – Curvas de dessorção de cobre (Cu), com valores acumulados, após sucessivas extrações com resina trocadora de cátions (RTC) em diferentes camadas de um Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS.

Tanto os teores prontamente dessorvíveis (α) quanto os potencialmente disponíveis (β) de Cu foram maiores nas camadas 0-10, 10-20, 20-30 e 30-40 cm do solo sob videira, em relação ao solo sob mata (Tabela 6). A camada 0-10 cm do solo sob videira possui o maior teor α em relação às demais camadas (31,1 mg kg⁻¹), sendo a estimativa de β também maior nessa camada (488,7 mg kg⁻¹). Os teores de β no solo sob mata são relativamente baixos e muito próximos ou iguais a α em todas as camadas no perfil analisado.

Tabela 6 – Parâmetros da equação de primeira ordem para a taxa de dessorção de cobre (Cu) em Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS

| Camada (cm) | Videira | | | Mata | | |
|----------------|--------------------------------|---------------------|-----------|--------------------------------|-------------------|-----------|
| | α | β | λ | α | β | λ |
| | -----mg kg ⁻¹ ----- | | | -----mg kg ⁻¹ ----- | | |
| 0-10 | 31,1 ^{aA} | 488,7 ^{aA} | 2,52E-03 | 1,9 ^{aB} | 1,9 ^{cB} | 1,67E-02 |
| 10-20 | 26,2 ^{bA} | 281,6 ^{bA} | 4,95E-03 | 1,8 ^{aB} | 3,7 ^{aB} | 3,59E-02 |
| 20-30 | 22,8 ^{bA} | 120,6 ^{cA} | 9,48E-03 | 0,5 ^{cB} | 2,4 ^{bB} | 1,83E-02 |
| 30-40 | 13,5 ^{cA} | 87,6 ^{cA} | 9,61E-03 | 0,8 ^{cB} | 1,7 ^{cB} | 3,01E-02 |
| 40-50 | 1,9 ^{dA} | 1,9 ^{dA} | 1,67E-02 | 1,3 ^{bA} | 1,3 ^{dA} | 1,67E-02 |

α é o teor do elemento químico prontamente dessorvível (íon lábil); β é o teor do elemento químico potencialmente disponível estimado pela equação de McKean & Warren (1996) (íon potencialmente disponível); λ é a taxa constante de dessorção para reação de dessorção de primeira ordem. Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente pelo teste Scott-Knott ($p < 0,05$). Letras maiúsculas iguais na linha para os mesmos parâmetros não diferem significativamente pelo teste T ($p < 0,05$).

Quanto mais superficial for à camada do solo sob videira, mais prontamente disponível e maior o potencial de dessorção de Cu. Enquanto a extração de Cu por Mehlich-1 tem concentração constante de ~1.300 mg kg⁻¹ na camada 0-20 cm no solo sob videira, os teores α e β de Cu discriminam as camadas 0-10 e 10-20 cm analisadas. O uso de extratores ácidos favorece a solubilidade de Cu e tem maior relação

com os teores considerados fitodisponíveis, ao passo que a extração através da RTC, por tratar-se de uma reação de troca até que se estabeleça um equilíbrio químico, remove menor quantidade de Cu devido à maior energia de ativação requerida para o processo de dessorção, porém, tem maior relação com a quantidade e velocidade de liberação de Cu para o ambiente. No solo sob mata, devido às menores concentrações de Cu, a formação de ligações de alta estabilidade na superfície dos colóides é favorecida (SPARKS, 1995), o que dificulta a dessorção, e, dessa forma, explica os menores teores potencialmente disponíveis em todo o perfil.

A aplicação de fungicidas a base de Cu levou ao acúmulo deste elemento no solo sob videira. Após atingir a capacidade máxima de adsorção do solo, o Cu restante têm maior disponibilidade e mobilidade entre as camadas, representando maiores riscos de contaminação ambiental por meio da água escoada superficialmente ou percolada no solo (FLORES-VELES et al., 1996; MIRLEAN et al., 2007; CASALI et al., 2008). A disponibilidade de Cu diminui com o aumento do pH do solo, sendo a toxicidade do Cu observada principalmente em solos ácidos e com baixa capacidade de troca catiônica (BRUN et al., 2001). Apesar dos maiores teores α e β de Cu no solo sob videira em relação ao solo sob mata nativa, as condições do solo sob videira desfavorecem a dessorção de Cu, se considerarmos que trata-se de um solo com alta CTC, alto teor de MO e que a condição de pH média durante a extração ficou em torno de 7,2 (Anexo I – Controle do pH após cada extração com RTCA). Dessa forma, os valores de α e β podem aumentar exponencialmente no solo sob videira se ocorrer a acidificação do solo e/ou diminuição dos

teores de MO, favorecendo assim a dessorção de Cu e potencializando o risco de contaminação ambiental.

A solubilidade de Cu é dependente do conjunto de reações químicas que ocorrem na superfície dos colóides. O Cu é encontrado em diferentes frações do solo, ligado sob diferentes graus de energia (CASALI et al., 2008). Os principais modos de retenção de Cu no solo são a adsorção nas superfícies de partículas minerais, complexação por substâncias húmicas em partículas orgânicas e reações de precipitação (KHAN & SCULLION, 2000).

Estudos em diferentes solos contaminados com Cu contrastam quanto às formas de acúmulo e complexação nas frações mineral e orgânica, dependendo do tipo de solo. Na França, em solos cultivados com videira, verificou-se que a maior parte do Cu estava ligado a MO (PARAT et al., 2002). Corrobora com este estudo, os resultados obtidos por Nogueiro et al. (2004), que verificaram que mais de 70% do Cu advindo da aplicação de fungicidas cúpricos em área sob cultivo de videiras estava associado a MO. Contudo, Miotto (2012) estudando a complexação de Cu em um solo arenoso com baixo teor de MO, obteve resultados onde 75% do Cu total estava ligado à fração mineral (óxidos de ferro e manganês) e que apenas 20% era complexado pela MO.

Dessa forma, o presente estudo contribuiu para verificar a capacidade de dessorção do Cu acumulado ao longo dos 123 anos de cultivo de videira. No entanto, avaliações como a especiação física de Cu ou o fracionamento químico podem ajudar a entender como e onde esse Cu está ligado, permitindo inferências em relação à contribuição do ligante na disponibilidade do íon.

O processo de dessorção controla a quantidade e a velocidade de liberação dos elementos para o sistema. A liberação de Cu tende a ser lenta em razão dos complexos formados requerem energia de ativação relativamente grande para o processo de dessorção. Com o tempo, os metais inicialmente adsorvidos na superfície externa tendem a se difundir para sítios de adsorção no interior das partículas organo-minerais, dificultando uma posterior dessorção (BARROW, 1985). Dessa forma, fazem-se necessários estudos de forma a verificar a participação do Cu advindo das sucessivas aplicações de calda bordalesa, durante mais de cem anos nas partículas organo-minerais, hipotenzando-se uma possível neoformação de argilominerais contendo Cu em sua estrutura.

Quanto ao ensaio de dessorção de P em saturação natural das amostras dos solos sob videira e sob mata nativa nas diferentes profundidades (Figura 3 e Tabela 7), pode-se observar o seguinte: o solo sob videira tem maior capacidade de dessorção de P em todas as camadas quando comparado ao solo sob mata nativa. A capacidade de dessorção de P diminui com o aumento da profundidade, isso tanto para o solo sob videira quanto para o solo sob mata nativa (Figura 3).

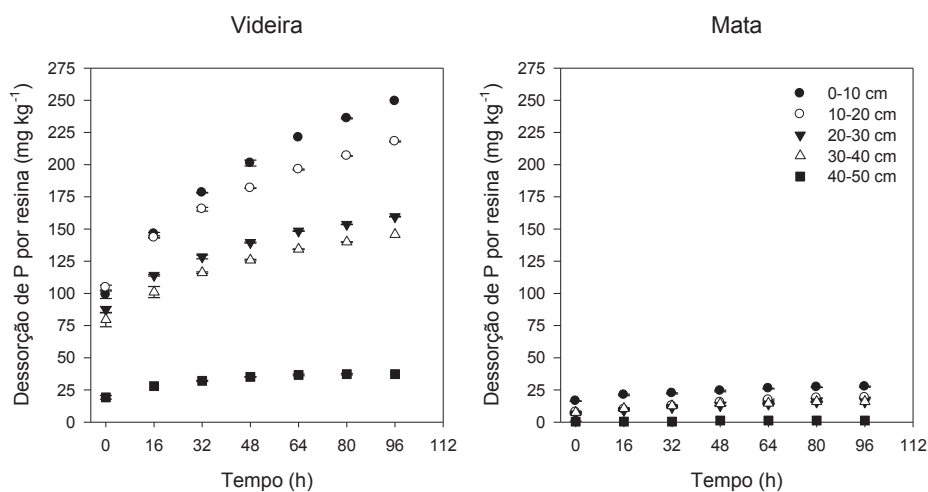


Figura 3 – Curvas de dessorção de fósforo (P), com valores acumulados, após sucessivas extrações com resina trocadora de ânions (RTA) em diferentes camadas de um Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS.

Os teores de P, tanto α quanto β , são maiores no solo sob videira em relação à mata nativa (Tabela 7), isso em todo o perfil analisado (0-50 cm). A quantidade de P prontamente dessorvível na área sob videira não difere nas duas primeiras camadas analisadas (0-10 e 10-20 cm), ao passo que para a estimativa do P potencialmente disponível, observa-se diferença entre essas camadas. Isso ocorre devido ao comportamento das curvas de dessorção de P geradas através das sucessivas extrações. Os teores α e β no solo sob mata são maiores na camada superficial e diminuem gradativamente com o aumento da profundidade.

Tabela 7 – Parâmetros da equação de primeira ordem para a taxa de dessorção de fósforo (P) em Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS

| Camada (cm) | Videira | | | Mata | | |
|----------------|--------------------------------|---------------------|-----------|--------------------------------|--------------------|-----------|
| | α | β | λ | α | β | λ |
| | -----mg kg ⁻¹ ----- | | | -----mg kg ⁻¹ ----- | | |
| 0-10 | 98,9 ^{aA} | 281,2 ^{aA} | 1,76E-02 | 16,4 ^{aB} | 29,0 ^{aB} | 2,25E-02 |
| 10-20 | 104,5 ^{aA} | 236,4 ^{bA} | 1,92E-02 | 7,7 ^{bB} | 27,1 ^{aB} | 9,84E-03 |
| 20-30 | 87,4 ^{bA} | 167,2 ^{cA} | 2,29E-02 | 6,4 ^{cB} | 18,7 ^{bB} | 1,59E-02 |
| 30-40 | 79,7 ^{cA} | 156,6 ^{dA} | 1,96E-02 | 7,5 ^{bB} | 16,9 ^{bB} | 2,52E-02 |
| 40-50 | 19,3 ^{dA} | 38,0 ^{eA} | 3,80E-02 | 0,4 ^{dB} | 3,3 ^{cB} | 4,19E-03 |

α é o teor do elemento químico prontamente dessorvível (íon lábil); β é o teor do elemento químico potencialmente disponível estimado pela equação de McKean & Warren (1996) (íon potencialmente disponível); λ é a taxa constante de dessorção para reação de dessorção de primeira ordem. Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente pelo teste Scott-Knott ($p < 0,05$). Letras maiúsculas iguais na linha para os mesmos parâmetros não diferem significativamente pelo teste T ($p < 0,05$).

A adubação de manutenção, realizada em média com cerca de 60 kg ha⁻¹ ano⁻¹ de P₂O₅ aplicada em superfície, juntamente com a baixa quantidade de P exportada através dos cachos de uva, promoveu o acúmulo desse elemento no solo sob videira. Além disso, as plantas de cobertura, os galhos podados, as folhas de videira senescentes, a adição de resíduos vegetais de outras culturas (milho) e a aplicação de dejetos de animais, contribuíram para a ciclagem e aumento nos teores de P no solo sob videira.

Em solos alcalinos, o fator preponderante em relação à disponibilidade de P é a reação com o cálcio, resultando em compostos de baixa solubilidade. Contudo, devido às sucessivas aplicações de fertilizantes químicos e orgânicos em superfície ao longo dos anos no solo sob videira, ocorreu à saturação dos sítios de maior energia de ligação e resultou em maiores teores disponíveis de P no solo. Dessa forma, a movimentação de P no perfil do solo sob

videira foi favorecida, sendo observados maiores teores prontamente e potencialmente disponíveis em todas as camadas analisadas em relação ao solo sob mata nativa.

A extração de P do solo com resina trocadora de íons tem maior potencial em avaliar a fitodisponibilidade deste nutriente, em relação aos demais métodos utilizados, uma vez que extrai as formas lábeis do elemento. À medida que o fósforo vai sendo removido da solução, há reposição por dissolução do fósforo lábil. Rajj (2011) constatou que o método de resina trocadora de íons é o que mais se adapta a diferentes tipos de solo, independentemente se ácidos ou alcalinos. Gatiboni et al. (2005) verificaram que os métodos Mehlich-1 e resina trocadora de ânions atuam principalmente sobre as frações inorgânicas de P, extraíndo, primeiramente, as formas mais lábeis e, posteriormente, as de menor labilidade.

Independente da forma de extração utilizada, Mehlich-1 ou RTA, os teores de P no solo sob videira estão na faixa considerada muito alto até os 40 cm de profundidade (CQFS-RS/SC, 2004). Na camada 0-20 cm, que é a zona onde se situam a maior parte das raízes da videira ativas na absorção de nutrientes, os teores de P são em média 4 e 5 vezes maiores que a faixa do muito alto, para os métodos Mehlich-1 e RTA, respectivamente (CQFS-RS/SC, 2004). Dessa forma, a quantidade de P aplicada por meio da adubação de manutenção é acima da capacidade de adsorção do solo e da exigência das videiras, o que potencializa a perda de P via sedimentos para as águas fluviais e aumenta os riscos de contaminação ambiental, concordando com os estudos de Bortoluzzi et al. (2013).

Quanto ao ensaio de dessorção de K em saturação natural das amostras dos solos sob videira e sob mata nativa nas diferentes profundidades (Figura 4 e Tabela 8), pode-se observar o seguinte: o solo sob mata nativa tem maior capacidade de dessorção de K em todas as camadas analisadas em relação ao solo sob videira (Figura 4).

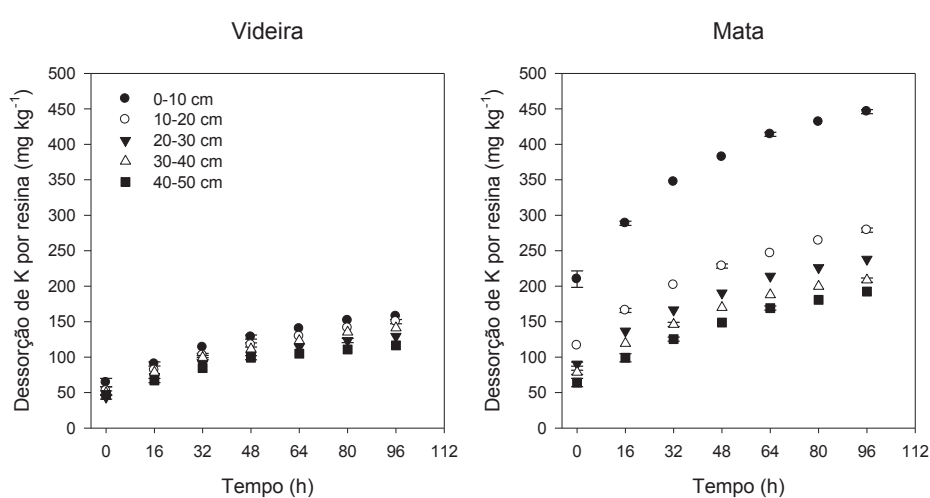


Figura 4 – Curvas de dessorção de potássio (K), com valores acumulados, após sucessivas extrações com resina trocadora de cátions (RTC) em diferentes camadas de um Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS.

O solo sob videira possui pouca variação na capacidade de dessorção de K entre as camadas no perfil analisado. Tanto os teores α quanto a estimativa de β são maiores no solo sob mata nativa, em relação ao solo sob videira, isso para todas as camadas analisadas (Tabela 8). Contudo, enquanto no solo sob mata nativa os teores de K diminuíram gradativamente com o aumento da profundidade, no solo sob videira não houve diferenças entre camadas, a partir dos 10 cm de profundidade. Verificou-se também que na camada 0-10 cm do solo

sob mata, os teores α (210,0 mg kg⁻¹) e β (479,2 mg kg⁻¹) são 1,8 e 1,5 vezes maiores, respectivamente, que os teores na camada 10-20 cm ($\alpha = 116,4$ mg kg⁻¹ e $\beta = 314,6$ mg kg⁻¹) e 2,6 e 3,2 vezes maiores em relação a camada 0-10 cm do solo sob videira ($\alpha = 64,2$ mg kg⁻¹ e $\beta = 182,3$ mg kg⁻¹) (Tabela 8).

Tabela 8 – Parâmetros da equação de primeira ordem para a taxa de dessorção de potássio (K) em Neossolo sob cultivo de videiras e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS

| Camada (cm) | Videira | | | Mata | | |
|----------------|--------------------------------|---------------------|-----------|--------------------------------|---------------------|-----------|
| | α | β | λ | α | β | λ |
| | -----mg kg ⁻¹ ----- | | | -----mg kg ⁻¹ ----- | | |
| 0-10 | 64,2 ^{aB} | 182,3 ^{aB} | 1,64E-02 | 210,0 ^{aA} | 479,2 ^{aA} | 2,18E-02 |
| 10-20 | 52,4 ^{bB} | 176,1 ^{aB} | 1,58E-02 | 116,4 ^{bA} | 314,6 ^{bA} | 1,73E-02 |
| 20-30 | 43,7 ^{bB} | 144,2 ^{cB} | 1,94E-02 | 90,2 ^{cA} | 272,8 ^{cA} | 1,72E-02 |
| 30-40 | 49,5 ^{bB} | 160,6 ^{bB} | 1,78E-02 | 78,6 ^{dA} | 238,1 ^{dA} | 1,78E-02 |
| 40-50 | 46,7 ^{bB} | 129,2 ^{cB} | 1,94E-02 | 64,2 ^{eA} | 239,8 ^{dA} | 1,38E-02 |

α é o teor do elemento químico prontamente dessorvível (íon lábil); β é o teor do elemento químico potencialmente disponível estimado pela equação de McKean & Warren (1996) (íon potencialmente disponível); λ é a taxa constante de dessorção para reação de dessorção de primeira ordem. Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente pelo teste Scott-Knott ($p < 0,05$). Letras maiúsculas iguais na linha para os mesmos parâmetros não diferem significativamente pelo teste T ($p < 0,05$).

O decréscimo de K no solo sob videira é resultado da exportação do nutriente via colheita dos cachos de uva, visto a grande capacidade das videiras em absorver este elemento e mobilizar até o fruto (BRUNETTO et al., 2006). Supõe-se que as aplicações médias estimadas em cerca de 60 kg ha⁻¹ ano⁻¹ de K₂O, iniciadas a partir da década de 60 com as recomendações de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, juntamente com as aplicações de fertilizantes orgânicos e a adição de resíduos vegetais, são insuficientes para manter os teores de K no solo, provocando diminuição gradativa ao longo dos anos, decorrente da exportação

desse nutriente pelas colheitas. Outra hipótese é de que a manutenção nos teores de K do solo se mantém estáveis a partir da década de 60, com o advento das recomendações de fertilizantes minerais. No entanto, considerando que trata-se de uma área sob cultivo centenário, a adição de K é insuficiente para repor as quantidades exportadas desde 1890, comparando-se com os teores observados no solo sob mata nativa.

O cultivo de plantas com grande capacidade de absorver K e o uso de fertilizantes potássicos podem influir na relação entre as reservas de K do solo e a sua disponibilidade, acarretando alterações da fase mineral do solo (MEURER & ANGHINONI, 1993; BORTOLUZZI et al., 2005). As plantas absorvem primeiramente o K da solução do solo, cuja concentração depende daquela mantida pelo K trocável, adsorvido nos sítios de troca. Uma vez o K trocável esgotado, dá-se a liberação do K contido nas entrecamadas dos argilominerais e acelera-se a intemperização dos minerais primários potássicos (BORKERT et al., 1993).

Os argilominerais que contém K são do tipo 2:1 – ilita e vermiculita, e também minerais interestratificados, que se situam entre ilita e micas e a vermiculita. À medida que o grau de intemperismo avança, esses minerais tornam-se menos comuns em solos, dando lugar a caulinita, que não contém potássio em sua estrutura (ERNANI et al., 2007). Dessa forma, a diminuição das fontes de reserva de K do solo pela adição insuficiente requerida pelas culturas provoca a aceleração do intemperismo (BORTOLUZZI et al., 2005).

A determinação dos teores de K para fins de avaliação da fertilidade do solo incluem o K da solução, em adição o K trocável e,

em algumas situações, uma pequena fração do K de algumas outras formas. Segundo Villa et al. (2004), os valores extraídos de K pelos métodos Mehlich-1 e a RTC são semelhantes e se correlacionam com a quantidade de K absorvida pelas plantas. Em média, os teores de K extraídos pela RTC foram de três a quatro vezes menores que a extração ácida pelo método Mehlich-1, isso tanto para o solo sob videira (Mehlich-1 = 165,3 mg kg⁻¹; RTC = 51,3 mg kg⁻¹) quanto para o solo sob mata (Mehlich-1 = 400,0 mg kg⁻¹; RTC = 111,8 mg kg⁻¹). Na camada 0-20 cm, os teores médios de K extraídos por Mehlich-1 são de 176,4 mg kg⁻¹ no solo sob videira, e de 508,7 mg kg⁻¹ no solo sob mata, sendo esses resultados muito próximos ou até mesmo superando as quantidades estimadas como potencialmente dessorvíveis obtidas pela equação de McKean & Warren (1996) após sucessivas extrações com RTC no solo sob videira ($\beta = 179,2$ mg kg⁻¹) e sob mata nativa ($\beta = 396,9$ mg kg⁻¹). Contudo, independente do método de extração, os teores obedecem uma relação média de 2,3 vezes mais K no solo sob mata nativa em relação ao solo sob videira.

Nesse sentido, as alterações mineralógicas no solo sob videira podem estar sendo favorecidas pela extração do K estrutural, com formação de ilita em detrimento de vermiculita, conforme estudos já relatados por Bortoluzzi et al. (2012). Dessa forma, fazem-se necessários estudos de calibração em relação à adubação potássica recomendada, a adubação utilizada usualmente pelo agricultor, e as quantidades exportadas do nutriente ou perdas no sistema, visando manter os níveis de suficiência nos diferentes solos, atendendo a demanda das culturas, consequentemente evitando alterações mineralógicas e preservando a fertilidade natural do solo.

4.4 Rizosfera

Quanto à caracterização química do solo coletado na rizosfera da videira (RV), tem-se o comparativo com o solo coletado na entrelinha, à 1,5 m de distância das plantas de videira (EL) e com o solo coletado na mata nativa (MN) (Tabela 9). Nesse sentido, os valores de pH e os teores de P, Ca, Mg, Cu e Zn foram maiores seguindo uma ordem decrescente para RV, EL, MN. O teor de K foi maior na RV em relação ao solo da EL, porém não diferiu do solo sob MN. O solo sob MN apresentou maiores teores de Mn, Al, H+Al e Fe_d em relação ao solo coletado na área sob videira, independente se na RV ou EL. O teor de Fe_o foi maior no solo de MN, porém não diferiu do teor encontrado no solo da RV. Enxofre foi o único elemento com maiores teores no solo da EL em relação aos solos da RV e MN. A quantidade de MO foi maior na RV seguido por MN e EL. Quanto a CTC, tanto a efetiva quanto a potencial foram maiores na RV em relação ao solo da EL e da MN.

Com esses resultados, atribui-se os maiores valores de pH e teores de Ca e Mg no solo sob videira, tanto na RV quanto na EL em relação à MN, à aplicação de corretivos de acidez. Em relação às diferenças de pH entre a RV e EL, sabe-se que mudanças de uma ou duas unidades são comumente relatadas na rizosfera das culturas (HINSINGER, 1998). Quando mais cátions são absorvidos, mais H⁺ é liberado pelas raízes e o pH da rizosfera tende a decrescer. Por outro lado, quando mais ânions são absorvidos pelas raízes das plantas, o excesso de cargas negativas é compensado pela absorção de prótons (ou liberação de HCO₃⁻ resultante da carbonatação de OH⁻), e o pH da

Tabela 9 – Características químicas em dois diferentes locais de coleta em solo sob cultivo de videiras (RV, EL) e sob mata nativa (MN), Pinto Bandeira, RS

| Atributos químicos | RV | EL | MN |
|--|---------------------------|---------------------------|------------------------|
| pH | 6,3±0,0 ^a | 6,2±0,0 ^b | 4,4±0,0 ^c |
| P (mg kg ⁻¹) | 204,6±16,3 ^a | 157,1±17,4 ^b | 16,4±3,0 ^c |
| K (mg kg ⁻¹) | 355,8±8,2 ^a | 179,2±6,0 ^b | 361,0±4,5 ^a |
| Ca (cmol _c kg ⁻¹) | 21,9±0,2 ^a | 14,5±0,3 ^b | 3,6±0,8 ^c |
| Mg (cmol _c kg ⁻¹) | 4,1±0,1 ^a | 2,9±0,1 ^b | 1,3±0,1 ^c |
| Cu (mg kg ⁻¹) | 1.403,9±12,3 ^a | 1.120,6±14,2 ^b | 26,8±1,0 ^c |
| Zn (mg kg ⁻¹) | 113,4±2,1 ^a | 53,5±1,6 ^b | 3,2±0,7 ^c |
| S (mg kg ⁻¹) | 3,3±0,1 ^b | 5,0±0,1 ^a | 3,3±0,4 ^b |
| Mn (mg kg ⁻¹) | 72,1±0,1 ^b | 43,2±0,2 ^c | 83,0±3,6 ^a |
| Al (cmol _c kg ⁻¹) | 0,0±0,0 ^b | 0,0±0,0 ^b | 1,6±0,1 ^a |
| H + Al (cmol _c kg ⁻¹) | 3,8±0,3 ^b | 3,8±0,3 ^b | 17,5±2,7 ^a |
| Fe _d (g kg ⁻¹) | 3,2±0,2 ^c | 3,5±0,1 ^b | 4,0±0,1 ^a |
| Fe _o (g kg ⁻¹) | 3,9±0,1 ^{ab} | 3,7±0,1 ^b | 4,1±0,3 ^a |
| MO (g kg ⁻¹) | 77,6±3,0 ^a | 38,2±2,3 ^c | 47,3±1,9 ^b |
| CTC _{efetiva} (cmol _c kg ⁻¹) | 26,9±0,3 ^a | 17,8±0,4 ^b | 7,3±0,8 ^c |
| CTC _{pH 7,0} (cmol _c kg ⁻¹) | 30,7±0,1 ^a | 21,6±0,7 ^b | 23,3±2,1 ^b |

RV = solo coletado na rizosfera da videira; EL = solo coletado na entre linha, à 1,5m de distância das plantas de videira; MN = solo coletado sob mata nativa. Fe_d e Fe_o correspondem, respectivamente, aos teores de Fe extraível por citrato-ditionito-bicarbonato e por oxalato de amônio. MO = matéria orgânica. CTC_{efetiva} e CTC_{pH 7,0} correspondem, respectivamente, a capacidade de troca de cátions efetiva e potencial do solo. Letras iguais na linha não diferem significativamente pelo teste T (p<0,05).

rizosfera tende a aumentar (FAGERIA et al., 2009). Apesar de ocorrer diferença entre os valores de pH na RV e EL, a variação existente é irrelevante. Isso explica-se pela época de coleta do solo na RV, onde a baixa atividade das raízes devido à condição de dormência das plantas de videira, pode influenciar em uma menor variação de pH em relação

ao solo de áreas adjacentes. Em relação aos maiores teores de Ca e de Mg na RV em relação a EL, quando o fluxo de massa supre esses nutrientes em taxa superior a absorvida pela planta, ocorre acumulação na superfície radicular, aumentando assim a concentração entre a rizosfera e as áreas adjacentes.

Quanto ao gradiente de P, de K e de Cu entre EL e RV, deve-se salientar que as aplicações de fertilizantes fosfatados e potássicos, em superfície, são realizadas em um raio de aproximadamente 0,7 m, a partir das plantas de videira, bem como a aplicação de calda bordalesa favorece o acúmulo de Cu nessa região devido à maior deposição através da deriva, ação da água da chuva e do orvalho sobre o produto depositado nas plantas, e senescência das folhas que caem e se depositam no solo. Além desses fatores, a disponibilidade de P, de K e de Cu também é influenciada pelas condições químicas na rizosfera da videira. Os ácidos orgânicos liberados pelas raízes, compostos de baixo peso molecular que apresentam um ou mais grupos carboxílicos, estão associados a vários processos como mobilização e adsorção de nutrientes, detoxificação de efeitos causados pelos metais, proliferação microbiana na rizosfera e dissolução de minerais do solo (JONES, 1998). Vale destacar que, em solos moderadamente ácidos ou alcalinos, predominam as formas de fosfato de Ca e a disponibilidade de P pode aumentar pela acidificação da rizosfera através da liberação de compostos orgânicos pelas raízes. A liberação desses compostos orgânicos também promove o intemperismo dos minerais potássicos, liberando, assim, K considerado como não disponível às plantas. Apesar da redução nos teores de K observados no solo da EL em relação a MN, a quantidade

disponível deste elemento na RV é similar às concentrações observadas no solo sob MN. A exsudação de compostos orgânicos na RV também pode favorecer a complexação do Cu, fato este que, juntamente com o elevado pH, diminui a disponibilidade deste íon (MENCH, 1990). Dessa forma, os maiores teores de Cu, de P e de K observados na RV, em relação a EL são em decorrência da maior adição desses elementos na superfície do solo, próximo às raízes, do que pela própria ação das raízes no aumento da disponibilidade. Os resultados referentes à disponibilidade de P, de K e de Cu na RV serão complementados na discussão dos ensaios de dessorção de íons.

Os maiores teores de Zn seguiram à ordem decrescente RV, EL, MN, possivelmente devido à maior deposição deste elemento nas regiões próximas a RV, resultante da aplicação de insumos que contenham Zn. Em relação ao S, os maiores teores na EL em relação à RV estão de acordo com a grande mobilidade deste elemento no perfil do solo e a absorção pelas raízes da videira, este fato implica na não acumulação deste elemento na RV. Tanto o Zn, quanto o S apresentaram menores teores no solo sob MN, em relação ao solo sob videira, independente se na RV ou EL.

Os maiores valores de Al^{3+} , Mn, H+Al, Fe_d e Fe_o observados no solo sob MN, em relação à RV e à EL são coerentes com a maior acidez e a condição de baixa intervenção antrópica. Quanto aos teores de MO, a aplicação de fertilizantes orgânicos próximo as plantas de videira, as folhas senescentes que caem sobre o solo e a decomposição de raízes contribuíram para os maiores teores observados na RV, em relação a EL e MN. Os maiores teores de MO

na RV, contribuíram por sua vez, para a maior CTC efetiva e potencial, comparativamente à EL e MN.

O cultivo de videiras, incluindo a aplicação de insumos, influenciou a composição química total do solo, determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X (EDX-ED), em relação ao solo sob mata nativa (Tabela 10). Os teores de Ca, P, K, Cu, Zn e Mn foram maiores seguindo uma ordem decrescente para RV, EL, MN. Destaque para o teor de Cu, que é 23 e 14 vezes maior na RV (4.596,7 mg kg⁻¹ de CuO) e EL (2.877,4 mg kg⁻¹ de CuO) respectivamente, que os teores observados na MN (202,2 mg kg⁻¹ de CuO). Apesar de não ocorrer diferenças entre os teores de Si, Fe, e Ba entre os solos coletados na EL e MN, houve redução dos teores na RV.

Os maiores teores de Ca, P, K, Cu e Zn no solo sob videira (RV e EL), em relação ao solo sob MN, são explicados pela adição antrópica destes elementos através dos insumos aplicados. Os menores teores de Si, Fe e Ba na RV devem-se à provável dissolução destes óxidos pelos compostos orgânicos liberados pelas raízes da videira. Vale destacar que os teores de Cu na RV, extraídos pelo método Mehlich-1, representam 30% do teor de Cu total.

Quanto ao ensaio de dessorção de íons em saturação natural das amostras de solos referentes à RV, EL e MN (Figura 5) pode-se apresentar o seguinte: os teores prontamente dessorvíveis de Cu (α) não diferem entre a RV (28,9 mg kg⁻¹) e EL (22,1 mg kg⁻¹), no entanto a estimativa dos teores potencialmente disponíveis de Cu (β) mostra um aumento de cerca de 26 vezes na RV (3.946,7 mg kg⁻¹) em relação a EL (154,9 mg kg⁻¹). Os teores de Cu no solo sob MN mantiveram-se constantes entre α e β (1,3 mg kg⁻¹). Quanto aos teores

Tabela 10 – Composição química determinada através de análise de fluorescência de raio-X em dois diferentes locais de coleta em solo sob cultivo de videiras (RV, EL) e sob mata nativa (MN), Pinto Bandeira, RS

| Elementos* | RV | EL | MN |
|------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | -----mg kg ⁻¹ ----- | | |
| Si | 444.660,8 ^b ±12.625,0 | 494.889,1 ^a ±7.878,1 | 482.517,5 ^a ±3.982,5 |
| Al | 110.799,3 ^b ±4.078,8 | 128.967,5 ^a ±5.403,1 | 113.047,4 ^b ±2.389,0 |
| Fe | 45.828,8 ^b ±1.224,4 | 55.296,5 ^a ±965,5 | 55.088,0 ^a ±777,43 |
| Ca | 11.073,0 ^a ±166,5 | 6.379,8 ^b ±82,5 | 2.168,3 ^c ±30,9 |
| K | 8.060,6 ^a ±251,9 | 8.757,7 ^a ±158,5 | 7.068,1 ^c ±29,9 |
| Ti | 8.038,9 ^b ±209,0 | 9.400,6 ^a ±649,2 | 9.139,1 ^{ab} ±682,7 |
| P | 8.267,9 ^a ±47,9 | 7.343,5 ^b ±320,8 | 5.289,8 ^c ±271,9 |
| Cu | 4.596,7 ^a ±160,0 | 2.877,4 ^b ±45,0 | 202,2 ^c ±13,8 |
| S | 6.071,1 ^a ±148,7 | 5.148,5 ^b ±145,0 | 6.055,1 ^a ±354,8 |
| Ba | 1.871,4 ^b ±111,7 | 2.502,5 ^a ±157,9 | 2.636,5 ^a ±20,6 |
| Mn | 1.553,0 ^a ±34,1 | 1.379,7 ^b ±26,2 | 1.028,0 ^c ±12,6 |
| Zn | 217,0 ^a ±15,5 | 146,8 ^b ±7,0 | 88,7 ^c ±6,8 |

* Concentração dos elementos expressa na forma de óxidos. RV = solo coletado na rizosfera da videira; EL = solo coletado na entre linha, à 1,5 m de distância das plantas de videira; MN = solo coletado sob mata nativa. Letras iguais na linha não diferem significativamente pelo teste T ($p < 0,05$).

de P, as concentrações são maiores na RV, tanto para α (104,7 mg kg⁻¹) quanto para β (294,4 mg kg⁻¹), em comparação a EL, com α (56,9 mg kg⁻¹) e β (137,3 mg kg⁻¹). O solo sob videira, independente

do local de coleta (RV ou EL), possui maiores teores de P em relação à MN. Os teores de K, tanto α quanto β , foram maiores seguindo uma ordem decrescente para MN, RV, EL. Observando-se a curva cumulativa de dessorção de K, pode-se perceber que os teores na RV ficaram muito próximos dos teores no solo sob MN. A concentração de K na RV é cerca de duas vezes maior, tanto para α ($137,1 \text{ mg kg}^{-1}$) quanto para β ($343,2 \text{ mg kg}^{-1}$) em relação a EL, com α ($61,2 \text{ mg kg}^{-1}$) e β ($183,1 \text{ mg kg}^{-1}$).

Apesar dos teores de Cu no solo da RV e EL não diferirem quanto ao α , a estimativa de β é extremamente elevada na RV, representando cerca de 86% do Cu total. Esse teor é também aproximadamente 20 vezes maior que o estabelecido pelas normas do CONAMA (2009), segundo as quais os teores totais de Cu em solos agrícolas devem ser de no máximo 200 mg kg^{-1} . O acúmulo e a maior disponibilidade de Cu na RV, em relação ao solo da EL, é consequência da maior deposição de calda bordalesa na superfície do solo próximo as raízes. Como o Cu possui baixa mobilidade no solo devido a alta afinidade pelos colóides, as maiores concentrações acabam sendo verificadas nas regiões próximas a sua deposição. No entanto, altas concentrações de Cu no solo favorecem a dessorção desse elemento, pois haverá Cu adsorvido em menor grau de energia de ligação aos colóides do solo. Após atingir a capacidade máxima de adsorção, o Cu remanescente migra para camadas mais profundas do solo (CASALI et al., 2008) ou pode ser transportado para as águas fluviais (MIRLEAN et al., 2007), aumentando os riscos de contaminação ambiental.

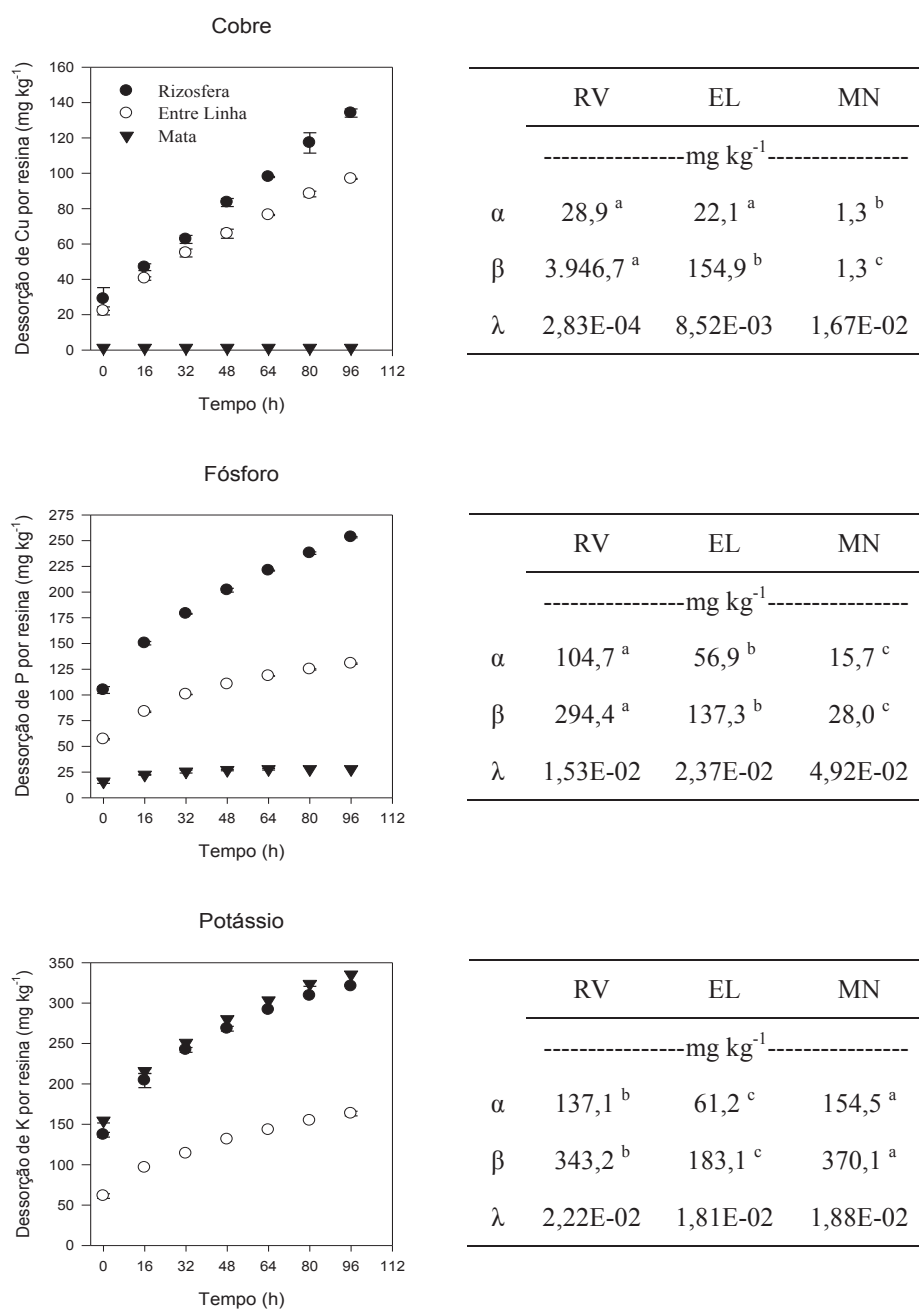


Figura 5 – Curvas de dessorção de cobre (Cu), de fósforo (P) e de potássio (K), com valores acumulados, após sucessivas extrações com resina trocadora de cátions e ânions (RTCA) em dois diferentes locais de coleta em solo sob cultivo de videira (RV, EL) e sob mata nativa (MN), Pinto Bandeira, RS. Letras iguais na linha não diferem significativamente pelo teste T ($p < 0,05$).

Estudos realizados por Miotto et al. (2014), relacionando o aumento nos teores de Cu no solo com a absorção e alteração fisiológica em videiras, verificaram que plantas adultas não apresentaram alterações no estado nutricional quando cultivadas em solos contaminados com Cu, bem como as concentrações de Cu nas raízes, caule, brotos e cachos não se correlacionaram com o aumento no teor do metal no solo. Contudo, foram relatadas concentrações elevadas de Cu nas folhas e evidências de estresse oxidativo com o aumento nos teores de Cu no solo. Toselli et al. (2009) verificaram que os efeitos do excesso de Cu no solo em videiras jovens mostra redução do crescimento em raízes e brotos, clorose foliar e acúmulo de Cu nas raízes, causando, dessa forma, problemas quando existe a necessidade de renovação do parreiral. Apesar dos estudos já realizados, pouco se sabe sobre a quantidade de Cu que permanece nas uvas, seja pela deposição decorrente da aplicação de calda bordalesa, seja pela absorção através das raízes e translocação até o fruto. Em revisão bibliográfica realizada por Catarino et al. (2008), os autores constataram que os níveis de ocorrência de Cu em vinhos variaram entre 0,02-3,0 mg L⁻¹, sendo os limites máximos admissíveis estabelecidos pela Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV) de 1,0 mg L⁻¹. Esses resultados abrem margem para novas pesquisas, bem como para o monitoramento da contaminação com Cu e as implicações toxicológicas possivelmente ocasionadas.

Em relação aos teores de P e de K, quando a taxa de absorção desses nutrientes é maior que a da água, a concentração na rizosfera diminui. Isso cria um gradiente de concentração entre a superfície radicular e o solo, o que acarreta na difusão desses íons em

direção a raiz (GREGORY, 2006). Dessa forma, a fração do solo influenciada pelas raízes torna a disponibilidade dos nutrientes pouco móveis no solo elástica, como pode ser observado nos resultados obtidos na RV em relação a EL. A raiz da planta, ao absorver o P da solução, rompe o equilíbrio existente entre o P da solução do solo e o P da fase sólida do solo, promovendo o deslocamento do equilíbrio. Nesse sentido, os íons fosfato, em solução, movem-se por difusão em direção à raiz, atraídos por um gradiente negativo de concentração (FAGERIA et al., 2009). O K fixado é liberado com o decréscimo do K na solução: quando a raiz da planta decresce a concentração de K na rizosfera, cria-se um gradiente de concentração pelo qual aumenta o fluxo de K da reserva trocável, bem como da reserva não-trocável das entrecamadas da ilita (CURI et al., 2004). Hinsinger & Jaillard (1993) verificaram a formação de vermiculita, em detrimento de ilita, no material do solo da rizosfera de *Lolium* sp. em apenas 32 dias de cultivo. Nessas condições, a liberação de K das entrecamadas da ilita, induzida pela ação das raízes das plantas, foi quase completa. Dessa forma, a zona de depleção de P e K criada no entorno das raízes de videira decorrente da absorção pelas plantas, provoca um reabastecimento a partir da fase sólida, seja ela por difusão, seja ela pela solubilização dos minerais através da liberação de ácidos orgânicos pelas raízes, promovendo assim, o acúmulo de frações disponíveis na rizosfera em relação às áreas adjacentes.

Os teores de P e de K extraídos por RTA e RTC foram em média 2 e 2,6 vezes menores, respectivamente, que a extração através do método Mehlich-1. Os teores de Cu extraídos por RTC foram 48, 50 e 21 vezes menores para RV, EL e MN, respectivamente, aos

teores obtidos por Mehlich-1. As condições de troca estabelecidas pelo método da resina são insuficientes para romper a energia de ligação do Cu com os colóides do solo, sendo que pequena fração é dessorvida e o solo cessa a liberação de Cu para a solução. No entanto, a estimativa do potencial de dessorção revela que tanto P quanto o K, e, em especial o Cu, tem alta capacidade de dessorver esses elementos, principalmente na rizosfera, devido ao maior acúmulo e influência das raízes na disponibilidade desses íons.

4.5 Considerações finais

O cultivo de videiras na região da serra gaúcha foi trazido no século XIX pelos imigrantes e se firmou como importante fonte de renda para os agricultores. No entanto, por se tratar de uma região com clima subtropical úmido, o aumento na incidência de doenças fúngicas nas videiras é favorecido, sendo necessário um intenso programa de defesa fitossanitária. Nesse contexto, a aplicação de fungicidas cúpricos, como a calda bordalesa, é uma prática comum durante o ciclo de produção da videira, podendo aportar até 30 kg ha⁻¹ ano⁻¹ de Cu no agroecossistema, potencializando os riscos de contaminação ambiental, entre outros problemas.

No presente estudo, a área sob videira possui longo histórico de cultivo, sendo que o parreiral foi implantado em 1890, recebendo, desde então, sucessivas aplicações de calda bordalesa. A concentração média de Cu extraída pelo método Mehlich-1 nesse solo foi de 1.090,9 mg kg⁻¹ na camada 0-50 cm, representando elevada capacidade de transferência para as plantas, potencializando a

probabilidade de fitotoxidez. Esse resultado é cerca de 48 vezes maior que os teores observados no solo sob mata e cerca de 5 vezes maior que as normas estabelecidas pelo CONAMA (2009) para o valor de investigação, ou seja, a concentração acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

Apesar do solo sob videira apresentar pH e teores de MO relativamente altos, condições estas que desfavorecem a movimentação de Cu no solo, a aplicação de calda bordalesa ao longo dos 123 anos de cultivo provocou a migração de Cu no perfil analisado. Os ensaios de dessorção mostraram que os teores de Cu extraídos pela resina trocadora de cátions representam apenas uma fração dos teores obtidos pelo extrator Mehlich-1, no entanto, a estimativa do potencial de dessorção é alta, principalmente nas primeiras camadas, potencializando a transferência em profundidade e os riscos de contaminação pela água escoada superficialmente ou percolada do solo.

Além dos tratamentos fitossanitários, a aplicação de fertilizantes e corretivos de acidez também se constitui como prática comum em solos cultivados com videira. Geralmente, a aplicação de fertilizantes minerais e orgânicos, realizada em superfície, e muitas vezes feita nas pequenas propriedades sem um diagnóstico através de análises químicas foliares ou de solo, visa apenas à manutenção da produtividade, desconsiderando os teores no solo e a exportação do nutriente via colheita dos frutos. Isso explica o aumento nos teores de P no solo sob videira para além da capacidade de adsorção do solo e da necessidade das videiras, aumentando as frações disponíveis em

todo o perfil analisado. Em contrapartida, a diminuição dos teores de K no solo sob videira é explicada pela alta exportação do nutriente via colheita dos cachos de uva durante 123 anos de cultivo e pelas quantidades e formas de adubo potássico utilizadas.

Em relação aos gradientes de concentração de íons entre a rizosfera da videira e o solo coletado na entrelinha, observa-se que a fração do solo influenciada pelas raízes apresenta maior concentração de cobre, de fósforo e de potássio, dentre outras alterações nas propriedades químicas do solo. Apesar das coletas terem sido realizadas durante o período de dormência das plantas, ou seja, época em que ocorre uma baixa atividade de absorção de água e de nutrientes pelas raízes de videira, observa-se um grande potencial de dessorção, suprimento e acúmulo de elementos na região rizosférica. Isso pode estar atrelado à deposição de produtos na região próxima às raízes, como também a própria atividades das raízes na disponibilidade dos elementos.

Por fim, analisando os resultados aqui apresentados em um contexto geral, surgem novas linhas de pesquisa para o esclarecimento das seguintes dúvidas: Qual a porcentagem do Cu presente no solo sob videira estaria sendo transferida para os sistemas aquáticos? Onde está ligado o Cu acumulado durante mais de cem anos de aplicações de fungicidas cúpricos nas videiras? Poderia estar ocorrendo uma possível neoformação de argilominerais contendo Cu em sua estrutura?

5 CONCLUSÕES

A aplicação de insumos na cultura da videira durante mais de cem anos, aumentou os teores disponíveis de cobre e de fósforo no solo, exceto de potássio, sendo esse efeito observado ao longo do perfil analisado (0-50 cm).

No solo sob videira, a maior disponibilidade de cobre e de fósforo é verificada na camada 0-20 cm, diminuindo gradativamente com o aumento da profundidade.

A maior capacidade de dessorção de cobre e de fósforo no solo sob videira e de potássio no solo sob mata ocorre na camada superficial, e devido à baixa energia de ligação desses íons nos sítios de troca, resulta na migração desses elementos no perfil do solo.

A rizosfera da videira acumula e, por conseguinte, disponibiliza maiores teores de cobre, de fósforo e de potássio, em relação ao solo coletado na entre linha de plantio.

6 REFERÊNCIAS

ARAÚJO, W. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; GOMES, P. C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 26, n. 1, p. 17-27, 2002.

ARIAS, M.; LOPEZ, E.; FERNANDEZ, D.; SOTO, B. Copper distribution and dynamics in acid vineyard soils treated with copper-based fungicides. *Soil Science*, Baltimore, v. 169, n. 11, p. 796-805, 2004.

BALLIF, J. L. Leseaux de ruissellement et d'infiltration d'un sol viticole champenois. Résultats de couverture de composturbain et d'écorcesbroyées (1985-1994). *Progrès Agricoleet Viticole*, Paris, v. 112, n.1, p. 534-544, 1995.

BARROW, N. J. Comparing the effectiveness of fertilizers. *Fertilizer Research*, Dordrecht, v. 8, n. 1, p. 85-90, 1985.

BORKERT, C. M.; SFREDO, G. J.; SILVA, D. N. Calibração de potássio trocável para soja em Latossolo Roxo distrófico. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 17, p. 223-226, 1993.

BORTOLUZZI, E. C.; MOTERLE, D. F.; RHEINHEIMER, D. dos S.; CASALI, C. A.; MELO, G. W. B. de; BRUNETTO, G. Mineralogical changes caused by grape production in a regosol from subtropical Brazilian climate. *Journal of Soils and Sediments*, Berlin, v. 12, n. 6, p. 854-862, 2012.

BORTOLUZZI, E. C.; SANTOS, D. R. dos; KAMINSKI, J.; GATIBONI, L. C.; TESSIER, D. Alterações na mineralogia de um argissolo do Rio Grande do Sul submetido à fertilização potássica. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 29, n. 3, p. 327-335, 2005.

BORTOLUZZI, E. C.; SANTOS, D. R. dos; SANTANNA, M. A.; CANER, L. Mineralogy and nutrient desorption of suspended sediments during a storm event. *Journal of Soils and Sediments*, Berlin, v. 13, n. 6, p. 1093-1105, 2013.

BRUN, L. A.; MAILLET, J.; HINSINGER, P.; PÉPIN, M. Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils. *Environmental Pollution*, Oxon, v. 111, n. 2, p. 293-302, 2001.

BRUN, L. A.; MAILLET, J.; HINSINGER, P.; PÉPIN, M. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environmental Pollution*, Oxon, v. 102, n. 2-3, p. 151-161, 1998.

BRUNETTO, G.; KAMINSKI, J.; MELO, G. W. Recuperação e distribuição do nitrogênio fornecido a videiras jovens. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 41, n. 8, p. 1299-1304, 2006.

BRUNETTO, G.; MIOTTO, A.; CERETTA, C. A.; SCHMITT, D. E.; HEINZEN, J.; MORAES, M. P. de; CANTON, L.; TIECHER, T. L.; COMIN, J. J.; GIROTTO, E. Mobility of copper and zinc fractions in fungicide-amended vineyard sandy soils. *Archives of Agronomy and Soil Science*, London, v. 60, n. 5, p. 609-624, 2014.

CASALI, C. A.; MOTERLE, D. F.; RHEINHEIMER, D. dos S.; BRUNETTO, G.; CORCINI, A. L. M.; KAMINSKI, J.; MELO, G. W. B. de. Formas e dessorção de cobre em solos cultivados com videira na Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 32, n. 4, p. 1479-1487, 2008.

CATARINO, S.; CURVELO-GARCIA, A. S.; SOUSA, R. B. de. Revisão: elementos contaminantes nos vinhos. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, Dois Portos, v. 23, n. 1, p. 3-19, 2008.

CQFS (COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO) – RS/SC. *Manual de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina*. 10. ed. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Núcleo Regional Sul, 2004. 394 p.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) (2009) Resolução 420, de 28/12/2009 Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades

antrópicas. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, n.249, p. 81-84, 30 dez. 2009.

CURI, N.; KÄMPF, N.; MARQUES, J. J. Mineralogia e formas de potássio em solos brasileiros. In: YAMADA, T.; ROBERTS, T. L. (Org.). *Potássio na agricultura brasileira*. 1. ed. Piracicaba: Potafós, 2004. p. 71-91.

ERNANI, P. R.; ALMEIDA, J. A.; SANTOS, F. C. Potássio. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Org.). *Fertilidade do solo*. 1.ed. Viçosa: SBCS, 2007. p. 551-594.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Manual de métodos de análise de solo*. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212 p.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2006. 306p.

FAGERIA, N. K.; ARAÚJO, A. P.; STONE, L. F. Mudanças químicas na rizosfera. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. *Química e mineralogia do solo*. 1. ed. Viçosa: SBCS, 2009. p. 161-186.

FLORES-VÉLES, L. M.; DUCAROIR, J.; JAUNET, A. M.; ROBERT, M. Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods. *European Journal of Soil Science*, Oxon, v. 47, n.4, p. 523–532, 1996.

GATIBONI, L. C.; KAMINSKI, J.; SANTOS, D. R. dos. Modificações nas formas de fósforo do solo após extrações sucessivas com Mehlich-1, Mehlich-3 e resina trocadora de ânions. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 29, n. 3, p. 363-371, 2005.

GREGORY, P. J. *Plant roots: Growth, activity and interaction with soils*. 1. ed. Oxford: Blackwell, 2006. 318 p.

HINSINGER, P. How do plant roots acquire mineral nutrients? Chemical processes involved in the rhizosphere. *Advances in Agronomy*, New York, v. 64, n.1, p. 225-265, 1998.

HINSINGER, P.; JAILLARD, B. Root-induced release of interlayer potassium and vermiculitization of phlogopite as related to potassium depletion in the rhizosphere of ryegrass. *European Journal of Soil Science*, Oxon, v. 44, n. 3, p. 525-534, 1993.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. *Levantamento sistemático da produção agrícola: pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil, 2012*. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201202.pdf>. Acesso em: 17 dez. 2013.

JONES, D.L. Organic acids in the rhizosphere – A critical review. *Plant Soil*, Crawley, v. 205, n.1, p. 25-44, 1998.

KHAN, M.; SCULLION, J. Effect of soil on microbial responses to metal contamination. *Environmental Pollution*, Oxon, v. 110, n.1, p. 115-125, 2000.

KOMÁREK, M.; CADKOVÁ, E.; CHRASTNÝ, V.; BORDAS, F.; BOLLUNGER, J.C. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environment International*, Amsterdam, v. 36, n. 1, p. 138-151, 2010.

MALAVOLTA, E. *Fertilizantes e seu impacto ambiental: metais pesados, mitos, mistificações e fatos*. 1. ed. São Paulo: Produquímica, 1994. 153 p.

MANTOVANI, A. *Composição química de solos contaminados por cobre: formas, sorção e efeito no desenvolvimento de espécies vegetais*. 2009. 165 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MARSCHNER, H. *Mineral nutrition of higher plants*. London: Academic Press, 1995. 889 p.

MATHIEU, C.; PIELTAIN, F. *Analyse physique des sols: Méthodes choisies*. 3. ed. Paris: Tec & Doc Lavoisier, 1998. 275 p.

McBRIDE, M.; MARTÍNEZ, C. E.; SAUVÉ, S. Copper (II) activity in aged suspensions of goethite and organic mater. *Soil Science Society America Journal*, Madison, v. 62, n.6, p. 1542-1548, 1998.

McKEAN, S. J.; WARREN, G. P. Determination of phosphate desorption characteristics in soils using successive resin extractions. *Communications in soil Science and Plant Analysis*, New York, v. 27, n. 9-10, p. 2397-2417, 1996.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: CLAYS & CLAY MINERAL CONFERENCE, 7., 1960, London, *Proceedings...* London, 1960. p. 707-709.

MELO, G. W. *Adubação e manejo do solo para a cultura da videira*. Disponível em:
<<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/sprod/viticultura/adubvid.html>>. Acesso em: 21 de out. 2013.

MENCH, M. Transfert dès oligo-elements Du soil laracine et absorption. *Comptes Rendus d'Agriculture*, Laon, v. 76, n. 2, p. 17-30, 1990.

MEURER, E. J. *Fundamentos de química do solo*. 3.ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006. 285 p.

MEURER, E. J.; ANGHINONI, I. Disponibilidade de potássio e sua relação com parâmetros de solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 17, n.2, p. 375-382, 1993.

MICHAUD, A. M.; CHAPPELLAZ, C.; HINSINGER, P. Copper phytotoxicity affects root elongation and iron nutrition in durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.). *Plant and Soil*, Dordrecht, v. 310, n. 1-2, p. 151-165, 2008.

MICHEREFF, S. J. *Controle químico de doenças de plantas*. Disponível em: <<http://www.ufrpe.br:6789/fitopatologia/teóricas/T19.pdf>>. Acesso em: 17 de nov. 2013.

MIOTTO, A. *Cobre em solos arenosos sob vinhedos e resposta bioquímica-fisiológica de videiras em produção*. 2012. 96 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

MIOTTO, A.; CERETTA, C. A.; BRUNETTO, G.; NICOLOSO, F. T.; GIROTTI, E.; FARIAS, J. G.; TIECHER, T. L.; De CONTI, L.; TRENTIN, G. Copper uptake, accumulation and physiological changes in adult grapevines in response to excess copper in soil. *Plant and Soil*, Dordrecht, v. 374, n. 1-2, p. 593-610, 2014.

MIRLEAN, N.; ROISENBERG, A.; CHIES, J. O. Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (Southern Brazil). *Environmental Pollution*, Oxon, v. 149, n. 1, p. 10-17, 2007.

MOOLENAAR, S. W.; BELTRAMI, P. Heavy metals in the environmental. Heavy metal balances of an Italian soil as affect by sewage sludge and Bordeaux mixture applications. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 27, n.4, p. 828-835, 1998.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v. 27, n.1, p. 31-36. 1962.

NARDY, A. J. R.; OLIVEIRA, M. A. F.; BETANCOURT, R. H. S.; VERDUGO, D. R. H.; MACHADO, F. B. Geologia e estratigrafia da Formação Serra Geral. *Geociências*, Rio Claro, v. 21, n. 1-2, p. 15-32, 2002.

NOGUEIROL, R. C.; NACHTIGALL, G. R.; LOPES, C. M.; CAMBRI, M. A.; ALLEONI, L. R. F. Cooper and zinc in the organic fraction of vineyard soils as a function of pH variation. In: INTERNATIONAL MEETING OF THE INTERNATIONAL

HUMIC SUBSTANCES SOCIETY, 12., 2004, São Pedro. *Proceedings...* São Pedro, 2004. p. 707-709.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J.; NUNES, F. N. Fósforo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Org.). *Fertilidade do solo*. 1.ed. Viçosa: SBCS, 2007. p. 276-374.

PARAT, C.; CHAUSSOD, R.; LEVEQUE, J.; DOUSSET, S.; ANDREUX, F. The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron. *European Journal of Soil Science*, Oxon, v. 53, n. 4, p. 663-669, 2002.

RAIJ, B. van. *Fertilidade do solo e manejo de nutrientes*. 1. ed. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2011. 420 p.

RHEINHEIMER, D. dos S.; CAMPOS, B. H. C. de; GIACOMINI, S. J.; CONCEIÇÃO, P. C.; BORTOLUZZI, E. C. Comparação de métodos de determinação de carbono orgânico total no solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 32, n.1, p. 435-440, 2008.

RIBEIRO, L. A. O.; RODRIGUES, N. C.; SMIDERLE, W. A. *Intoxicação crônica por cobre em ovelhas pastoreadas em pomar de videiras adubado com cama aviária*, 2007. Disponível em: <<http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=LILACS&lang=p&nextAction=lnk&exprSearch=490922&indexSearch=ID>>. Acesso em: 16 ago. 2013.

SILVA, I. R. da; MENDONÇA, E. de S. Matéria Orgânica do Solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Org.). *Fertilidade do solo*. 1.ed. Viçosa: SBCS, 2007. p. 275-374.

SHOEMAKER, H. E.; McLEAN, E. O.; PRATT, P. F. Buffer methods for determining lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable aluminum. *Soil Science Society America Journal*, Madison, v. 25, n.4, p. 274-277, 1961.

SONN, Y.K.; MILLER, M.H. Changes in the rhizosphere due to NH_4^+ and NO_3^- fertilization and phosphorus uptake by corn seedlings (*Zea mays* L.) *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 41, n.1, p. 77-80, 1977.

SOUSA, D. M. G.; MIRANDA, L. N.; OLIVEIRA, S. A. Acidez do solo e sua correção. In: In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Org.). *Fertilidade do solo*. 1.ed. Viçosa: SBCS, 2007. p. 205-274.

SPARKS, D.L. Bioavailability of soil potassium. In: SUMMER, M.E. (Org.) *Handbook of soil science*. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2000, p. 48.

SPARKS, D. L. *Environmental soil chemistry*. San Diego: Academic Press, 1995. 276 p.

STRECK, E. V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R. S. D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P. C. do; SCHNEIDER, P.; GIASSON, E.; PINTO, L. F. S. *Solos do Rio Grande do Sul*. 2. ed. Porto Alegre: Emater-RS, 2008. 222 p.

TEDESCO, M. J.; GIANCELO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. *Análise de solo, plantas e outros materiais*. 2. ed. Porto Alegre: Departamento de Solos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. (Boletim Técnico, 5).

TOSELLI, M.; BALDI, E.; MARCOLINI, G.; MALAGUTI, D.; QUARTIERI, M.; SORRENTI, G.; MARANGONI, B. Response of potted grapevines to increasing soil concentration. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, Plumpton, v. 15, n. 1, p. 85-92, 2009.

VILLA, M. R.; FERNANDES, L. A.; FAQUIN, V. Formas de potássio em solos de várzea e sua disponibilidade para o feijoeiro. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 28, n. 4, p. 649-658, 2004.

VITI, C.; QUARANTA D.; PHILIPPIS, R. de; CORTI, G.; AGNELLI, A.; CUNIGLIO, R.; GIOVANNETTI, L. Characterizing cultivable soil microbial communities from copper fungicide-amended olive orchard and vineyard soils. *World Journal of Microbiology Biotechnology*, Dordrecht, v. 24, n. 3, p. 309-318, 2008.

APÊNDICES

Apêndice I - Valores de pH do solo após sucessivas extrações com resina trocadora de cátions e ânions (RTCA) em diferentes camadas de um Neossolo sob cultivo de videira e sob mata nativa, Pinto Bandeira, RS

| Tratamentos | Tempo (h) | | | | | | | Média |
|-----------------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|
| | 16 | 32 | 48 | 64 | 80 | 96 | 112 | |
| | -----pH----- | | | | | | | |
| 0-10 videira | 7,4 | 7,4 | 7,5 | 7,5 | 7,3 | 7,8 | 7,5 | 7,5 |
| 10-20 videira | 7,1 | 7,7 | 7,4 | 7,4 | 7,3 | 7,7 | 7,4 | 7,4 |
| 20-30 videira | 6,9 | 7,5 | 7,5 | 7,2 | 7,2 | 7,7 | 7,3 | 7,3 |
| 30-40 videira | 6,8 | 6,9 | 7,3 | 7,1 | 7,0 | 7,4 | 7,0 | 7,1 |
| 40-50 videira | 7,0 | 7,2 | 7,2 | 7,3 | 7,5 | 7,5 | 7,2 | 7,3 |
| 0-10 mata | 6,7 | 7,1 | 7,0 | 7,2 | 7,3 | 7,1 | 7,1 | 7,1 |
| 10-20 mata | 6,2 | 7,2 | 7,2 | 7,0 | 6,9 | 7,3 | 7,0 | 7,0 |
| 20-30 mata | 5,9 | 7,2 | 7,1 | 7,1 | 7,0 | 7,3 | 7,1 | 6,9 |
| 30-40 mata | 5,9 | 7,2 | 7,0 | 6,9 | 7,0 | 7,5 | 7,1 | 7,0 |
| 40-50 mata | 6,8 | 7,1 | 6,9 | 6,8 | 7,1 | 7,1 | 7,0 | 7,0 |
| RV ¹ | 7,5 | 7,5 | 6,8 | 7,6 | 7,6 | 7,6 | 7,6 | 7,5 |
| EL ² | 7,1 | 7,1 | 7,4 | 7,4 | 7,6 | 7,5 | 7,5 | 7,4 |
| MN ³ | 6,8 | 6,7 | 7,1 | 7,2 | 7,3 | 6,2 | 7,1 | 6,9 |
| Média | 6,8 | 7,2 | 7,2 | 7,2 | 7,2 | 7,4 | 7,2 | 7,2 |

RV¹ = solo coletado na rizosfera da videira; EL² = solo coletado na entre linha, à 1,5 m de distância das plantas de videira; MN³ = solo coletado na mata nativa.