

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

**COBRE E ZINCO EM LATOSSOLO ADUBADO COM
DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNO E CULTIVADO COM
GRAMA-MISSIONEIRA-GIGANTE**

JEONICE WERLE TECHIO

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

Passo Fundo, maio de 2013.

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

**COBRE E ZINCO EM LATOSSOLO ADUBADO COM
DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNO E CULTIVADO COM
GRAMA-MISSIONEIRA-GIGANTE**

JEONICE WERLE TECHIO

Orientador: Prof. Ph.D. Pedro Alexandre Varella Escosteguy

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

Passo Fundo, maio de 2013



A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a tese

"Cobre e zinco em Latossolo adubado com dejetos líquido
de suíno e cultivado com grama-missioneira gigante"

Elaborada por

JEONICE WERLE TECHIO

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
"Doutor em Agronomia – Área de Produção Vegetal"

Aprovada em: 13/05/2013
Pela Comissão Examinadora



Dr. Pedro Alexandre Varella Escosteguy
Presidente da Comissão Examinadora
Orientador



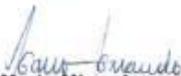
Dra. Simone Meredith Scheffer Basso
Coordenadora PPGAgro



Dr. Eduardo Giroto
Instituto Federal de Ciência e Tecnologia



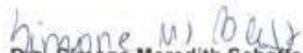
Dr. Hélio Carlos Rocha
Diretor FAMV



Dr. Mario Miranda
Epagri



Dr. Eloi Erhard Scheffer
Epagri



Dra. Simone Meredith Scheffer Basso
ICB/UPF

CIP – Catalogação na Publicação

-
- T255c Techio, Jeonice Werle
Cobre e zinco em Latossolo adubado com dejetos líquidos de suíno e cultivado com grama-missioneira-gigante / Jeonice Werle Techio. – 2013.
179 f. : il. ; 30 cm.
- Orientador: Prof. Ph.D. Pedro Alexandre Varella Escosteguy.
Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade de Passo Fundo, 2013.
1. Axonopus jesuiticus. 2. Axonopus scoparius. 3. Latossolo. 4. Adubos e fertilizantes. 5. Gramínea. I. Escosteguy, Pedro Alexandre Varella, orientador. II. Título.

CDU: 633.2

BIOGRAFIA DO AUTOR

JEONICE WERLE TECHIO nasceu em 10 de abril, no município de Fortaleza dos Valos - RS. Coursou o ensino fundamental na Escola Estadual de Educação Básica Leopoldo Meinen em Fortaleza dos Valos – RS. Coursou o ensino médio e Magistério com habilitação profissional a séries iniciais do ensino fundamental, no Colégio Franciscano Santíssima Trindade em Cruz Alta – RS. Em 1993 foi nomeada professora estadual, na qual desempenhou suas funções na Escola Estadual de Ensino Fundamental Coronel Lúcio Annes Dias em Fortaleza dos Valos – RS. Em 1998 concluiu o curso de Ciências Biológicas pela Universidade de Cruz Alta – UNICRUZ. Em 2004 conclui o curso de Especialização em Educação Ambiental pela mesma universidade em Cruz Alta - RS. Em dezembro de 2008 foi nomeada professora do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico do Instituto Federal do Rio Grande do Sul, campus Sertão – RS. Em 2009 conclui o curso de mestrado em Agronomia, na área de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, na UFP em Passo Fundo – RS. Nesse mesmo ano ingressou no Programa de Pós-graduação em Agronomia da Universidade de Passo Fundo – RS, realizando estudos sobre poluição em solo adubado com dejetos líquidos de suíno para a obtenção do título de Doutora em Agronomia.

Dedico este trabalho

Aos meus pais Ivalino e Gerssi.

Às minhas irmãs Clarice e Jane, ao meu cunhado Sidnei e ao meu sobrinho Matheus.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Pedro Alexandre Varella Escosteguy pela orientação, paciência, ensinamentos e amizade durante a realização desse trabalho.

Ao pesquisador da Epagri/SC Mario Miranda pelo apoio, incentivo, amizade e colaboração na coleta dos dados desse trabalho.

Aos amigos do Programa de Pós-Graduação que, de alguma forma, ajudaram com comentários, críticas, sugestões e amizade, em especial ao Adilar Chaves, Ana Claudia Pederson, Ana Paula Cecatto, Angélica Reolon da Costa, Bernardo Tisot, Claudia Klein, Daiane, Greice Mattei, Jackson Korchagin, Jonatas Galvan, Marília da Silva, Rosiani Castoldi da Costa, Sandra Agne e Valdirene Zobot.

Aos estagiários e colegas do Laboratório de Química do Solo e Resíduos Sólidos, Aline Gerevini, Andressa Scharlau, Ariel, Bruno, Cristiano, Daniel, Diego Berres, Greice Mattei, Guilherme, Luana, Maikiele, Silas Zanela, Tobias e Vagner pelo auxílio e amizade.

Aos funcionários e aos estagiários do Laboratório de Análise de Solos Cátia, Cenilda, Maria Helena, Maria Tubias, Suelen, Jana, Jonas, Juliano, Marcelo, Rogério, Tobias e Volnei pela colaboração e ensinamentos.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Agronomia e aos professores do curso pela colaboração e apoio.

À Mari pela eficiência e paciência.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Edital MCT/CNPq-Agro nº 43/2008, pelos recursos financeiros disponibilizados para execução desta pesquisa.

A todas as pessoas que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

A DEUS

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	26
2.1 Dejeito líquido de suíno.....	26
2.1.1 Conceito e características do dejeito líquido de suíno.....	26
2.1.2 Dejeito líquido de suíno como adubação orgânica	29
2.1.3 Dejeito líquido de suíno como poluente ambiental.....	31
2.2 Metais	32
2.2.1 Metais no solo.....	32
2.2.2 Metais em plantas.....	41
2.3 Métodos de avaliação de metais em solo	46
2.3.1 Extração sequencial de metais.....	46
2.3.2 Método 3050 B	51
2.4 Grama-missioneira-gigante	51
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	53
3.1 Caracterização da área e histórico do experimento	53
3.2 Condução do experimento	57
3.2.1 Aplicação do dejeito líquido de suíno	57
3.2.2 Tratamentos	61
3.2.3 Amostragem de solo	62
3.2.4 Corte da grama-missioneira-gigante	64
3.3 Avaliações.....	67
3.3.1 Análise físico-química de solo.....	67
3.3.2 Análise de óxido de ferro e manganês	67
3.3.3 Análise de metais do solo e do dejeito líquido de suíno.....	69
3.3.3.1 Extração sequencial de cobre e de zinco	69
3.3.3.2 Teores pseudototais de cobre e de zinco	74
3.3.3.3 Teores totais de cobre e de zinco	74
3.3.4 Análise de cobre e de zinco da parte aérea da grama- missioneira-gigante.....	74

3.4 Análise estatística	75
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1 Atributos físico-químicos do solo	77
4.1.1 Teores de óxido de ferro e manganês.....	92
4.2.1 Quantidade aplicada de cobre e de zinco	94
4.2.2 Acúmulo de cobre e de zinco no solo	96
4.2.3 Correlação entre os métodos de extração de cobre e de zinco do solo	105
4.2.4 Extração sequencial de cobre e zinco	107
4.2.4.1 Dejeito líquido de suíno	107
4.2.4.2 Teores de cobre do solo	112
4.2.4.2.1 Comparação entre os tratamentos com e sem dejeito ...	120
4.2.4.2.2 Distribuição relativa dos teores de cobre	123
4.2.4.3.1 Comparação entre os tratamentos com e sem dejeito ...	132
4.2.4.3.2 Distribuição relativa dos teores de zinco	136
4.2.4.3.3 Distribuição relativa de zinco comparando as frações desse metal, além do efeito do dejeito e das camadas de solo	139
4.3 Cobre e zinco absorvidos pela grama-missioneira-gigante ..	144
4.3.1 Teores e quantidades de cobre da parte aérea.....	144
4.3.3 Correlação entre os teores e as quantidades de cobre e zinco da parte aérea da pastagem com os métodos de extração simples e sequencial de cobre e zinco	157
5 CONCLUSÕES	160
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	161
REFERÊNCIAS	162

LISTA DE TABELAS

Tabela		Página
1	Atributos físico-químicos de solo após dois anos de cultivo com grama-missioneira-gigante, em Latossolo sem e com aplicação de dejetos líquidos de suíno (sDLS e cDLS, respectivamente). Chapecó, SC, 2009.....	56
2	Atributos físico-químicos do dejetos líquidos de suíno aplicado em experimento com grama-missioneira-gigante durante quatro anos consecutivos. Chapecó, SC, 2011.....	59
3	Quantidade de dejetos líquidos de suíno (DLS) aplicado, correspondente à dose de nitrogênio (N) testada, durante os quatro anos de crescimento da pastagem. Chapecó, SC, 2011.....	61
4	Datas da aplicação do dejetos líquidos de suíno durante os quatro anos de crescimento da pastagem. Chapecó, SC, 2011.....	62
5	Datas dos cortes da pastagem com grama-missioneira-gigante, durante out/2009 a nov/2011 de crescimento da pastagem. Chapecó, SC, 2011.....	65
6	Produção de matéria seca da parte aérea da grama-missioneira-gigante obtida nos cortes efetuados entre outubro/2009 a novembro/2011, em função da aplicação de doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Chapecó, SC, 2011.....	66
7	Teores de matéria orgânica (MO) e de carbono (g kg^{-1}) e massa (t ha^{-1}) desse elemento, em solo com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação de diferentes doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Média das camadas de 0 a 30 cm. Chapecó, SC, 2011.....	82

8	Densidade do solo, teor (%) e massa de carbono ($t\ ha^{-1}$) em solo com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação de diferentes doses de dejetos líquidos de suíno. Média das doses. Chapecó, SC, 2011.....	84
9	Atributos físico-químicos de camadas de solo, cultivado com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação de diferentes doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Média das doses. Chapecó, SC, 2011.....	86
10	Teor de óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de manganês (MnO) em solo com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação de diferentes doses de dejetos líquidos de suíno. Média das doses. Chapecó, SC, 2011.....	92
11	Teor de óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de manganês (MnO) em solo com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação de diferentes doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Média das camadas amostradas. Chapecó, SC, 2011.....	93
12	Quantidade de cobre (Cu) e de zinco (Zn) aplicados com diferentes doses de dejetos líquidos de suíno (DLS), nos quatro anos do experimento. Chapecó, SC, 2011.....	95
13	Teores de cobre (Cu) e de zinco (Zn), extraídos com ácido clorídrico ($HCl\ 0,1\ mol\ L^{-1}$), de camadas de um Latossolo cultivado com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação anuais de diferentes doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Chapecó, SC, 2011.....	97
14	Teores de cobre (Cu) e de zinco (Zn), extraídos com o método 3050 B, de camadas de um Latossolo cultivado com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação anuais de diferentes doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Chapecó, SC, 2011.....	103

15	Correlações lineares (Pearson) entre os teores de cobre e de zinco, extraídos com ácido clorídrico 0,1 mol L ⁻¹ e o método 3050 B, de um Latossolo cultivado com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação anuais de doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Média das três camadas de solo. Chapecó, SC, 2011.....	106
16	Teor de cobre (Cu) em diferentes frações, determinadas com a extração sequencial de amostras de dejetos líquidos de suíno, aplicados em Latossolo com grama-missioneira-gigante. Média de quatro repetições. Chapecó, SC, 2011.....	109
17	Teor de zinco em diferentes frações, determinadas com a extração sequencial, e em formas totais, de amostras de dejetos líquidos de suíno, aplicados em Latossolo com grama-missioneira-gigante. Média de quatro repetições. Chapecó, SC, 2011.....	111
18	Fracionamento químico, teores pseudototais e totais de cobre (mg kg ⁻¹) em diferentes camadas de um Latossolo adubado com doses de dejetos líquidos de suíno (DLS), após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Chapecó, SC, 2011.....	114
19	Teor de cobre em diferentes formas e camadas de um Latossolo em função da aplicação de dejetos líquidos de suíno (DLS), após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Chapecó, SC, 2011.....	121
20	Fracionamento químico, teores pseudototais e totais de zinco (mg kg ⁻¹) em diferentes camadas de um Latossolo adubado com doses de dejetos líquidos de suíno (DLS), após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Chapecó, SC, 2011.....	131
21	Teor de zinco obtido com o método de extração sequencial em função de camadas de um Latossolo em função da aplicação de dejetos líquidos de suíno (DLS), após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Chapecó, SC, 2011.....	134

- 22 Correlações lineares (Pearson) entre os teores de cobre e de zinco extraídos com ácido clorídrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e o procedimento de extração sequencial, de um Latossolo cultivado com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação anuais de doses de dejetos líquido de suíno. Chapecó, SC, 2011..... 142
- 23 Correlações lineares (Pearson) entre os teores de cobre e de zinco extraídos com método 3050 B e as frações extraídas pela extração sequencial de um Latossolo cultivado com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação anuais de doses de dejetos líquido de suíno (DLS). Chapecó, SC, 2011..... 143
- 24 Correlações lineares (Pearson) dos teores de cobre (Cu) e de zinco (Zn) extraídos com ácido clorídrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e o procedimento de extração sequencial com o teor e a quantidade de Cu e de Zn da parte aérea da grama-missioneira-gigante, acumulado no período de out/2009 a nov/2011, cultivado em um Latossolo sem e com aplicação anuais de doses de dejetos líquido de suíno (DLS). Chapecó, SC, 2011..... 158

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Temperaturas médias e precipitação pluvial mensal, no período de setembro/2009 a novembro/2011. (TO, temperatura média ocorrida; PO, precipitação pluviométrica ocorrida; TN, temperatura média normal regional e PN, precipitação pluviométrica normal regional). Fonte: EPAGRI-CEPAF, Chapecó, SC, 2011.....	53
2	Teor de fósforo (P) disponível em camadas de um Latossolo, cultivado com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação de diferentes doses de dejetos líquido de suíno. Chapecó, SC, 2011.....	79
3	Teor de cobre (Cu) extraído com ácido clorídrico (HCl 0,1 mol L ⁻¹) de camadas de um Latossolo cultivado com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação anuais de diferentes doses de dejetos líquido de suíno (DLS). Média das camadas analisadas de 0 a 20 cm e das doses anuais de DLS. Chapecó, SC, 2011.....	100
4	Teor de cobre (Cu) na fração orgânica em camadas de um Latossolo adubado com doses de dejetos líquido de suíno (DLS), após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Chapecó, SC, 2011.....	118
5	Distribuição relativa das frações de cobre em camadas de um Latossolo adubado com doses de dejetos líquido de suíno, após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Média das doses anuais de 48, 96, 144, 192 e 240 m ³ DLS ha ⁻¹ ano. Chapecó, SC, 2011.....	124
6	Distribuição relativa de cobre (Cu) da fração orgânica (a) e da fração residual (b) de um Latossolo adubado com doses de dejetos líquido de suíno (DLS), após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Média das camadas de 0 a 20 cm e das doses anuais de 48, 96, 144, 192 e 240 m ³ DLS ha ⁻¹ ano. Chapecó, SC, 2011.....	126

7	Distribuição relativa de formas de cobre (Cu), em frações obtidas com a extração sequencial em Latossolo sem e com adubação de dejetos líquidos de suíno (DLS), após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Média das camadas de 0 a 20 cm e das doses anuais de 48, 96, 144, 192 e 240 m ³ DLS ha ⁻¹ ano. Chapecó, SC, 2011.....	127
8	Distribuição relativa das frações de zinco em camadas de um Latossolo adubado com doses de dejetos líquidos de suíno, após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Média das doses. Chapecó, SC, 2011.....	138
9	Distribuição relativa de formas de zinco (Zn) obtidas com a extração sequencial em Latossolo sem e com adubação de dejetos líquidos de suíno (DLS), após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Média das camadas de 0 a 20 cm e das doses anuais de 48, 96, 144, 192 e 240 m ³ DLS ha ⁻¹ ano. Chapecó, SC, 2011.....	140
10	Teor de cobre (Cu) da parte aérea da grama-missioneira-gigante cultivada em Latossolo adubado com doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Resultados obtidos da soma dos cortes efetuados no período de out/2009 a out/2010 e out/2010 a nov/2011 e do acumulado até esse último corte. Médias das doses de DLS. Chapecó, SC, 2011.....	144
11	Teor de cobre (Cu) da parte aérea da grama-missioneira-gigante cultivada em Latossolo adubado com doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Resultado do terceiro corte efetuado no período de out/2009 a out/2010. Médias das doses de DLS. Chapecó, SC, 2011.....	146
12	Quantidade de cobre (Cu) da parte aérea da grama-missioneira-gigante em função de doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Resultados obtidos da soma dos cortes efetuados nos períodos de out/2009 a out/2010 e out/2010 a nov/2011 e do acumulado até esse último corte. Chapecó, SC, 2011.....	147

13	Quantidade de cobre (Cu) da parte aérea da grama-missioneira-gigante em função de doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Resultados do segundo corte (a) e terceiro corte (b) efetuados no período de out/2009 a out/2010. Médias das doses de DLS. Chapecó, SC, 2011.....	148
14	Quantidade de cobre (Cu) da parte aérea da grama-missioneira-gigante em função de doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Resultados do segundo corte (a) e quarto corte (b) efetuados no período de out/2010 a nov/2011. Médias das doses de DLS. Chapecó, SC, 2011.....	149
15	Teor de zinco (Zn) da parte aérea da grama-missioneira-gigante em função de doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Resultados obtidos da soma dos cortes efetuados nos períodos de out/2009 a out/2010 e out/2010 a nov/2011 e do acumulado até esse último corte. Chapecó, SC, 2011.....	150
16	Teor de zinco (Zn) da parte aérea da grama-missioneira-gigante em função de doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Resultados do primeiro corte (a), segundo corte (b), terceiro corte (c), quarto corte (d), quinto corte (e) e sexto corte (f) efetuados no período de out/2009 a out/2010. Médias das doses de DLS. Chapecó, SC, 2011.....	151
17	Teor de zinco (Zn) da parte aérea da grama-missioneira-gigante em função de doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Resultados do terceiro corte (a) e sexto corte (b), efetuados no período de out/2010 a nov/2011. Médias das doses de DLS. Chapecó, SC, 2011.....	152
18	Quantidade de zinco (Zn) da parte aérea da grama-missioneira-gigante em função de doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Resultados obtidos da soma dos cortes efetuados nos períodos de out/2009 a out/2010 e out/2010 a nov/2011 e do acumulado até esse último corte. Chapecó, SC, 2011.....	154

19	Quantidade de zinco (Zn) da parte aérea da grama-missioneira-gigante em função de doses de dejetos líquido de suíno (DLS). Resultados do primeiro corte (a), segundo corte (b), terceiro corte (c) e quarto corte (d) efetuados no período de out/2009 a out/2010. Médias das doses de DLS. Chapecó, SC, 2011.....	155
20	Quantidade de zinco (Zn) da parte aérea da grama-missioneira-gigante em função de doses de dejetos líquido de suíno (DLS). Resultados do segundo corte (a) e quinto corte (b) efetuados no período de out/2010 a nov/2011. Médias das doses de DLS. Chapecó, SC, 2011.....	156

COBRE E ZINCO EM LATOSSOLO ADUBADO COM DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNO E CULTIVADO COM GRAMA-MISSIONEIRA-GIGANTE

Resumo – Os efeitos da aplicação de dejetos líquidos de suíno (DLS) na disponibilidade de cobre (Cu) e de zinco (Zn) do solo são poucos conhecidos, embora esses metais sejam importantes para a nutrição vegetal e, quando em excesso, podem contaminar o ambiente. O objetivo do trabalho foi o de avaliar o efeito de doses de DLS na disponibilidade de Cu e de Zn em um Latossolo cultivado com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de adubação com este resíduo. O experimento foi efetuado no Centro de Pesquisas da EPAGRI – CEPAF, em Chapecó, na região Oeste de Santa Catarina, Brasil. O delineamento experimental foi o de blocos completos casualizados. Os tratamentos consistiram em doses de DLS (média de quatro anos de aplicação: 0, 48, 96, 144, 192 e 240 m³ DLS ha⁻¹ ano⁻¹), aplicadas na superfície do solo, após os cortes da pastagem. Após quatro anos de aplicação das doses de DLS e do cultivo da pastagem, avaliou-se a disponibilidade de Cu e de Zn e os valores de outros atributos químicos das camadas de 0-5, 5-10, 10-20, 20-30 e 30-40 cm do solo. Os teores de Cu e de Zn do solo foram avaliados com os seguintes métodos de extração química: extração sequencial, utilizada para estimar as frações: solúvel, trocável, mineral, orgânica e residual; extração com ácido clorídrico, utilizada para estimar o teor disponível às plantas; extração com o método 3050 B da Agência Americana de Proteção Ambiental, utilizada para estimar a contaminação do solo; e

extração com os ácidos nítricos, fluorídricos e perclóricos, utilizada para estimar os teores totais. Os resultados foram correlacionados com os teores e as quantidades de Cu e de Zn da parte aérea da pastagem. As doses de DLS aumentaram os teores de fósforo e de matéria orgânica, até a profundidade de 0-10 cm. Independente de doses, a aplicação de DLS aumentou os teores de Cu e de Zn (extraído com HCl) e decresceu o valor de potássio, da camada de 0 a 5 cm do solo. A aplicação dos DLS não contaminou o solo com Cu e Zn (extraídos com o método 3050 B) e aumentou o teor de Cu da fração orgânica (resposta linear a doses) e o teor de Zn da fração mineral (sem resposta a doses), na camada de 0 a 5 cm, não influenciando as outras frações desses metais. Contudo, recomenda-se monitoramento desses metais em solos com aplicação continuada e doses elevadas de DLS. O aumento do teor de Cu extraído com HCl e desse metal na fração orgânica do solo (0-5 cm) proporcionou maior extração de Cu pela parte aérea da pastagem. Isto também foi observado com o teor e a quantidade de Zn da parte aérea da grama, que aumentou com o acréscimo dos teores desse metal nas frações trocável, mineral e orgânica do solo (0 a 5 cm).

Palavras chave: *Axonopus jesuiticus* x *Axonopus scoparius*, adubação orgânica, extração sequencial, metais tóxicos.

COPPER AND ZINC OF AN OXISOL FERTILIZED WITH PIG SLURRY AND UNDER GIANT- MISSIONARY GRASS PASTURE

Abstract – The effects of pig slurry (PS) application on copper (Cu) and zinc (Zn) availability on soil are poorly understood, although such availability is important for plant nutrition and a concern related to environmental contamination. The aim of this work was to evaluate the affect of PS rates on Cu and Zn availability of an Oxisol cultivated with giant grass-missionary pasture, after four years of fertilization with PS. Field trials were located at the Research Center of EPAGRI – CEPAF, in Chapecó, in western Santa Catarina, Brasil. A randomized complete block design was used. The treatments were PS rates (average of four years of application: 0, 48, 96, 144, 192 and 240 PS m³ ha⁻¹ yr⁻¹), broadcast applied, after each pasture cutting. After four years of PS application and of pasture growth, we evaluated the effect of PS rates on the Cu and Zn availability, and on other chemical attributes of 0-5, 5-10, 10-20, 20-30 and 30-40 cm layers of the soil. The soil contents of Cu and Zn were evaluated by using the following approaches: sequential extraction, in order to estimate the soluble, exchangeable, mineral, organic and residual fractions; hydrochloric acid extraction, in order to estimate the available content; USEPA 3050 B method, in order to estimate the soil contamination; and extraction with nitric, fluoridric and perchloric acids, in order to estimate the total concentration. A correlation between the results and

the concentration and amount of Cu and Zn of pasture shoot was evaluated. The phosphorus and organic matter content, on 0-10 cm layer, increased with the doses of DLS. Independent of doses, the application of PS increased the content of Cu and Zn (extracted with HCl) and decreased the content of potassium, on 0-5 cm soil layer. Fertilization with PS did not contaminated the soil with Cu and Zn (extracted with method 3050B) and increased the Cu content of the organic fraction (linear response to doses) and the Zn content of the mineral fraction (no dose response), of the 0-5 cm soil layer 0-5 cm. It did not affect the other fractions of these metals. For soils with high doses and continued application of DLS, monitoring the content of these metals is recommended. The higher extraction of Cu from the the pasture shoot was related with the higher content of this metal extracted with HCl and from the organic fraction of the soil (0-5 cm). The content and the amount of Zn in the pasture increased with the contents of this metal in exchangeable, mineral, and organic fractions of the 0-5 cm soil layer.

Key words: *Axonopus jesuiticus* x *Axonopus scoparius*, organic manure, sequential extraction, toxic metals.

1 INTRODUÇÃO

A atividade suinícola é uma importante fonte de renda, especialmente para pequenos produtores da região sul do Brasil. Essa atividade tem aumentado ao longo do tempo, sem expansão das áreas das propriedades, resultando em maior geração de dejetos líquidos de suíno (DLS) (SCHERER et al., 2010). Uma das principais alternativas para a disposição desse resíduo tem sido a utilização em solos agrícolas, proporcionando a substituição total ou parcial de fertilizantes minerais, em culturas anuais ou pastagens, na própria unidade produtora de suíno (SEGANFREDO et al., 2003).

Geralmente, as doses aplicadas de DLS são elevadas e frequentes, se estendendo ao longo dos anos, resultando no acúmulo de alguns elementos químicos adicionados por esses resíduos ao solo. Há relatos que as quantidades acumuladas de fósforo (P), nitrogênio (N), cobre (Cu) e zinco (Zn) podem ultrapassar a capacidade de adsorção do solo e a necessidade das culturas (BERWANGER et al., 2008). Importantes estudos realizados em diversos países, incluindo o Brasil, mostram que a aplicação de doses elevadas de DLS no solo e por tempo prolongado pode ocasionar problemas ambientais (BAYO et al., 2012; BIAU et al., 2012). Contudo, mesmo nos países mais desenvolvidos, não há estudos suficientes sobre o efeito da utilização do DLS na fitodisponibilidade e disponibilidade ambiental dos metais no solo, principalmente, o Zn e Cu, adicionados nas rações dos suínos. Em adição, os órgãos governamentais de controle ambiental do Brasil, estão em fase inicial do processo de estabelecimento dos teores de referência de qualidade e dos teores máximos permitidos desses

elementos em solos naturais e com uso agrícola, sem terem ainda regulado, de forma específica, os valores de áreas com acúmulo de DLS (CONAMA, 2009).

Embora o Zn e o Cu sejam considerados essenciais para o desenvolvimento vegetal, em alta concentração, esses metais podem ser tóxicos às plantas. O excesso de Zn e Cu em solos cultivados pode causar outros problemas às plantas, como o antagonismo (exemplo, Cu e Ca), inibição competitiva (Cu e Zn, Zn e Mg e Zn e B) e inibição não competitiva (Zn e P) (MALAVOLTA, 2006). Contudo, ainda não foram estabelecidos os valores ou as faixas críticas desses metais no solo, associadas aos diferentes graus de fitotoxicidade e de antagonismo nutricional (SIMÃO e SIQUEIRA, 2001).

Dessa forma, sucessivas aplicações de DLS podem ser restringidas, para evitar o acúmulo excessivo de Zn e de Cu no solo, entre outros nutrientes. Além de ocasionar fitotoxicidade, o excesso desses metais no solo pode contaminar o ambiente, devido, principalmente, a possibilidade de transferência desses elementos por escoamento superficial e percolação, contaminando mananciais de águas superficiais e subsuperficiais (CERETTA et al., 2003).

Ao contrário dos fertilizantes minerais, o DLS possui composição química muito variável, em função, principalmente, da alimentação e do manejo da água empregados na suinocultura. Enquanto, os fertilizantes minerais são formulados para as condições específicas de cada cultura e solo, o DLS apresenta, simultaneamente, vários nutrientes que se encontram em quantidades desproporcionais em relação à capacidade de extração das plantas. Com isso, as

adubações contínuas com DLS poderão ocasionar desequilíbrios químicos, físicos e biológicos no solo, cuja gravidade dependerá da composição desse dejetos, da quantidade aplicada, da capacidade de extração das plantas, do tipo de solo e tempo de utilização desses resíduos (SEGANFREDO, 2007).

Aplicações sucessivas de DLS em solos têm sido questionadas devido aos riscos ambientais. Embora o Zn e o Cu adicionado pelos DLS possam ser complexados pela matéria orgânica (MO), ou formar complexos de superfície com óxidos, diminuindo sua mobilidade, podem também combinar com ligantes orgânicos de baixo peso molecular, aumentando a solubilidade (BIAU et al., 2012; GARRIDO et al., 2012). Em solos cultivados, as plantas absorvem esses metais, em quantidades maiores que as necessárias para os níveis considerados adequados, pois não possuem a capacidade de controlar totalmente a absorção de nutrientes (MARCHNER, 2002). Assim solos agrícolas adubados com DLS e cultivados com plantas forrageiras podem extrair o Cu e Zn adicionado por este resíduo ao solo e exportar com a remoção da parte aérea pelo pastoreio ou silagem (BACKES et al., 2010).

O grau de impacto de contaminação do solo com esses metais, quando adicionados com o DLS, deve ser avaliado não só pela concentração total ou extraível dos metais, mas principalmente pela sua biodisponibilidade ou disponibilidade ambiental, pois em solos cultivados a exportação desses metais pelas plantas pode ser expressiva. Assim, é importante avaliar as diferentes formas que estes metais acumulam em solos adubados com DLS, especialmente,

aquelas que podem ser transferida na cadeia trófica e no meio ambiente.

Dentre os vários métodos de extração química de metais do solo, utilizados para avaliar a disponibilidade destes no meio ambiente ou para as plantas, destacam-se os que utilizam o procedimento de extração sequencial (BORGES JÚNIOR et al., 2008). Esses métodos fornecem informações sobre as formas que o metal pode se encontrar no solo, geralmente subdividida em solúvel, trocável, ligada à matéria orgânica, a óxidos e aos filossilicatos. Esse método foi utilizado para avaliar as formas de Zn e Cu em solos com aplicação de DLS em trabalhos recentes (GIROTTI, 2007; DING et al., 2011; CHITOLINA et al., 2012; FERNÁNDEZ-CALVIÑO et al., 2012), indicando que o método de fracionamento fornece informações importantes sobre a disponibilidade ambiental e às plantas dos metais adicionados. Contudo, ainda não foram publicados estudos que avaliaram esses aspectos em solos argilosos, cultivados com pastagens naturais, situação típica do oeste de Santa Catarina, principal região suinícola deste estado, considerado o maior produtor de suínos do Brasil (ACCS, 2011).

As hipóteses avaliadas na pesquisa foram que a aplicação de doses crescentes de DLS, em um Latossolo Vermelho cultivado com grama-missioneira-gigante (*Axonopus jesuiticus* x *Axonopus scoparius*), por quatro anos consecutivos, proporciona os seguintes efeitos:

a) altera os valores dos atributos químicos do solo (pH, matéria orgânica, P, K, Cu e Zn extraíveis, saturação por bases e Al,

CTC potencial, Al, Ca e Mg trocáveis), aumentando a concentração de Zn e Cu extraíveis com ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, principalmente, das camadas superficiais ($< 10 \text{ cm}$);

b) aumenta os teores de Zn e de Cu extraídos com ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ devido ao aumento dos teores destes metais nas frações orgânica e mineral, o que resulta em maior absorção de Zn e Cu pela grama-missioneira-gigante.

O objetivo geral do trabalho foi o de gerar subsídios para auxiliar no esclarecimento dos mecanismos que afetam a disponibilidade de Cu e de Zn, em Latossolos cultivados com grama-missioneira-gigante.

Os objetivos específicos foram:

a) avaliar o efeito de doses crescentes de DLS em atributos físico-químicos relacionados com a acidez e a disponibilidade de nutrientes e nas formas de Cu e de Zn de diferentes camadas de um Latossolo cultivado com grama-missioneira-gigante, após quatro anos da adubação com esse resíduo;

b) avaliar a extração de nutrientes, principalmente de Cu e de Zn, pela grama-missioneira-gigante, em função da aplicação de doses de DLS, após quatro anos da adubação com esse resíduo;

c) avaliar a correlação entre os teores e as quantidades de Cu e de Zn absorvidos pela grama-missioneira-gigante com as diferentes formas desses metais, obtidas com o método de extração sequencial e o método de extração com ácido clorídrico.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Dejeito líquido de suíno

2.1.1 Conceito e características do dejeito líquido de suíno

O termo estrume parece mais adequado para designar as dejeções dos animais, pois as mesmas estão misturadas a restos de alimentos e palhas, ou a outro material usado como cama nas instalações (CASSOL et al., 2011). Entretanto, sem entrar no mérito, na literatura brasileira o termo “dejetos” tem sido usado com maior frequência, razão pela qual essa denominação será adotada ao longo do texto, salvo em alguma citação quando entendido como necessário para preservar a originalidade da mesma.

O amplo desenvolvimento da atividade suinícola contribui para a representatividade do país no cenário mundial. O Brasil ocupa a quarta posição entre os maiores produtores mundiais de carne suína, com 2,9% do total, ficando atrás apenas da China, União Europeia e Estados Unidos. A região sul do país é a maior produtora, representando 82% dos estabelecimentos brasileiros com criação de suínos, sendo que estado de Santa Catarina detém 25% da produção do Brasil (ACCS, 2011). Nesse estado, a intensificação da produção em pequena área territorial gera um grande aporte anual de dejetos de suínos por unidade de área agrícola. Isso se deve ao fato de que a alternativa mais utilizada para descarte desses resíduos é a sua aplicação como fertilizante agrícola, prática que tem gerado um dos maiores problemas de poluição ambiental.

Porém, grande desafio dos produtores de suínos, atualmente, é a sustentabilidade ambiental das regiões de produção intensiva, pois a atividade é considerada muito poluidora pelos órgãos de fiscalização e proteção ambiental (SEGANFREDO et al., 2003). De um lado, existe a pressão pela concentração de animais, em pequenas áreas de produção e aumento da produtividade e, do outro, que esse aumento não afete o meio ambiente. Contudo, esses dois desafios são antagônicos, ou seja, de um lado o aumento dos plantéis, gerando um maior volume de resíduos excedentes em pequenas áreas, a serem manejadas e, de outro, o conseqüente agravamento dos riscos de degradação do meio ambiente (PEREIRA, 2006).

O sistema de produção utilizado em cada granja é que define o grau de diluição dos dejetos e suas características físico-químicas. A forma de arraçoamento, tipo de bebedouro, manejo e sistema de limpeza determina as características e o volume total do dejetos produzido, que variam de acordo com o tipo de granja (ciclo completo, unidade produtora de leitões e de terminação) (SEGANFREDO, 2007). Portanto, é difícil a caracterização dos dejetos de suínos uma vez que as diferentes formas desse, sólida, líquida ou pastosa, podem variar consideravelmente, em concentração e biodegradabilidade em função do tipo de exploração e do plano de alimentação (CAZARRÉ, 2001).

Por outro lado, quando adequadamente armazenados e corretamente utilizados, os dejetos podem fornecer nutrientes para as plantas e ainda, melhorar consideravelmente as condições físico-químicas e biológicas do solo. Essa é uma das alternativas de maior

receptividade pelos agricultores por ser de fácil operacionalidade na propriedade (SEGANFREDO, 2003). Assim, o uso do DLS em locais próximos às unidades de criação pode ser uma forma de aumentar a produção das pastagens e grãos, além de agregar nutrientes (N, P, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Zn e Cu) e matéria orgânica (MO) no solo (DIESEL et al., 2002).

A matéria orgânica, encontrada no DLS, melhora a estrutura do solo, aumentando a capacidade de retenção de umidade, infiltração da água da chuva, atividade microbiana e capacidade de troca de cátions, solubilizando ou complexando alguns metais tóxicos ou essenciais às plantas, como Co, Cu, Fe, Mn e Zn. O rendimento das culturas, no entanto, depende da origem dos dejetos e da dose utilizada, de modo que a adubação com esses resíduos têm efeito imediato superior ao dos dejetos de bovinos, em virtude de seu potencial fertilizante, especialmente em relação aos teores de N e P (SCHEFFER-BASSO et al., 2008).

Além dos macronutrientes essenciais, o DLS, devido à suplementação mineral oferecida aos animais, contém micronutrientes, como o Zn, Mn, Cu e Fe que, em doses elevadas, também, podem ser tóxicos às plantas. A indústria de ração costuma usar doses elevadas de Zn (3.000 mg kg^{-1}) e de Cu (250 mg kg^{-1}) na ração de leitões para a prevenção de diarreias e como estimulante do crescimento, respectivamente (PERDOMO et al., 2001; SEGANFREDO, 2007).

A alimentação ocupa um papel de destaque na determinação das características do DLS. Por exemplo, um pequeno

aumento na digestibilidade da matéria seca da dieta, de 85% para 90%, reduz em torno de 30% a excreção de matéria seca nas fezes. Além disso, biodisponibilidade dos nutrientes da dieta afeta diretamente a composição da excreta. Assim, suínos, alimentados com dieta à base de milho e farelo de soja e suplementados com Cu na forma quelatada, apresentam redução na excreção desses minerais nas fezes superior a 30%, quando comparados com suínos alimentados com a mesma dieta, mas suplementados com Cu na forma convencional. Desse modo, o impacto ambiental da suinocultura pode ser reduzido tanto pela digestibilidade, bem como, a biodisponibilidade dos nutrientes constituintes dessa dieta (DAI PRÁ, et al., 2009). De acordo com Perdomo et al. (2001), a quantidade de metais nos DLS expresso por 1.000 kg de peso vivo, são de 1,2 (Cu) e 5,0 (Zn) miligramas.

2.1.2 Dejeito líquido de suíno como adubação orgânica

O DLS pode ser utilizado como fertilizante, pois ocorre o fornecimento de nutrientes, desde que aplicados em quantidades proporcionais à demanda de nutrientes das plantas (CQFS-RS/SC, 2004).

Esse tipo de resíduo melhora a estabilidade de agregados, a porosidade total, a microporosidade e a aeração do solo (TRANNIN, 2008). Um exemplo disso foi concluído por Arruda et al. (2010), onde a aplicação de DLS nas doses de 50 e 100 m³ ha⁻¹ reduziu a estabilidade de agregados do solo, em relação ao tratamento testemunha sem adubação. Ainda, conforme Barros et al. (2011), o

DLS pode proporcionar a redução da coesão e plasticidade do solo que melhora a capacidade de retenção de umidade e a infiltração da água da chuva, ocorrendo à redução da densidade como consequência do aumento dos vazios, o que facilita a penetração das raízes e conseqüentemente a absorção de água e nutrientes. Essas alterações variam conforme o solo e atuam conjuntamente com atributos biológicos e químicos na determinação do impacto do DLS no meio ambiente (SEGANFREDO, 2007).

A quantidade de nutrientes contida no DLS e que é disponibilizada no primeiro cultivo após a aplicação, pode ser calculada pelo índice de eficiência dos nutrientes no solo indicado pela CQFS-RS/SC (2004). Esse índice indica 80% do teor total (fração mineral + orgânica) de N e em 90% do P do DLS será disponibilizado, após a aplicação no solo. Considera ainda que o K torna-se inteiramente disponível no primeiro cultivo.

A utilização do DLS, como fonte de nutrientes para as plantas e de melhoria das condições físicas, químicas e biológicas do solo exige conhecimentos e planos de utilização específicos para cada situação e razoáveis investimentos em captação, armazenagem, transporte e distribuição, nem sempre disponíveis para os pequenos e médios produtores. O conhecimento do volume e da composição química dos dejetos é fundamental para o estabelecimento de um programa de manejo, armazenagem, tratamento, distribuição e utilização, visando o controle da poluição e a valorização agrônômica. O DLS pode ser usado na fertilização das lavouras, trazendo ganhos econômicos ao produtor rural, sem comprometer a qualidade do solo e

do meio ambiente (TELLA et al., 2012). Para isso, é fundamental a elaboração de um plano técnico de manejo e adubação considerando, ainda, a área a ser utilizada, a fertilidade e o tipo de solo e as exigências nutricionais da cultura a ser implantada.

2.1.3 Dejeito líquido de suíno como poluente ambiental

A poluição ambiental em áreas adubadas com DLS é um problema que vem se agravando na suinocultura moderna. Diagnósticos têm demonstrado um alto nível de contaminação dos rios e lençóis de água superficiais que abastecem tanto o meio rural, como o urbano (DIESEL et al., 2002).

A suinocultura é considerada pelos órgãos de fiscalização e proteção ambiental, como atividade de grande potencial poluidor, face ao elevado número de contaminantes contido nos seus efluentes, cuja ação individual ou combinada, representam uma fonte potencial de contaminação e degradação do ar, dos recursos hídricos e do solo (SCHERER et al., 2010).

A preocupação com o meio ambiente e a qualidade da água tem sido muito discutida em diversas regiões do mundo e a agricultura vem sendo indicada como tendo uma importante parcela de contribuição para esse problema, principalmente, devido à produção animal ser fonte de contaminação ambiental. Essa atividade agrícola pode contribuir de três maneiras para a contaminação: a) pela poluição das águas, devido escoamento superficial e lixiviação de nutrientes, em áreas adubadas com aplicações sucessivas de DLS; b) pela poluição do ar, em função da liberação de gases e odores,

decorrente da decomposição do dejetos durante a fase de armazenamento e após a aplicação desses no campo; c) pela poluição do solo, decorrente de repetidas aplicações, gerando um desbalanço e mesmo o excesso de alguns nutrientes, com reflexos negativos para o crescimento e desenvolvimento das culturas (CORRÊA et al., 2011).

No estado de Santa Catarina, deve-se destacar que a Instrução Normativa nº 11 (FATMA, 2009) determina a dose de DLS que pode ser aplicado anualmente ao solo ($50 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$). Em contrapartida, essa não considera o tipo de solo, o teor de argila e de óxidos de ferro, os valores de pH, a profundidade do solo, a cultura que vai ser adubada e nem a produtividade dessa. Contudo, mesmo já existindo alertas sobre os riscos ambientais do uso excessivo e/ou continuado de dejetos de animais como fertilizantes do solo e embora a literatura internacional tenha um aporte maior de estudos, no Brasil esses ainda são incipientes (SCHERER et al., 2010).

Diante desse contexto, novos estudos devem ser conduzidos com o intuito de buscar alternativas tecnológicas e definir indicadores ambientais e de solo que possibilitem a utilização mais eficiente desses insumos em diferentes sistemas de cultivo e preparo do solo, considerando a capacidade de suporte de cada tipo de solo, sem comprometer a qualidade ambiental.

2.2 Metais

2.2.1 Metais no solo

Metais são definidos como sendo os elementos químicos dotados de alta condutividade térmica e elétrica, apresentando ainda brilho característico (CANTO, 1996). Na química, o termo metal é utilizado com base no tipo de distribuição eletrônica, ou a configuração eletrônica, dos elementos químicos. Essa configuração eletrônica indica a predisposição de um elemento em participar de um mesmo tipo de ligação química, o que significa que eles apresentam propriedades físicas e químicas semelhantes (ESCOSTEGUY, 2004).

A maioria dos trabalhos publicados em ciência do solo define metais pesados como sendo elementos com densidade atômica maior do que 5 g cm^{-3} e ocorrem no meio ambiente (crosta terrestre, solo, água, plantas, animais) em concentrações relativamente baixas (<0,1%) e por isso podem ser chamados de “elementos traços” (PAIS & JONES, 2000). Alguns são essenciais para as plantas (Cu, Mo, Fe, Zn, e Ni), para a bactéria *Rhizobium* (Co) e para os animais (As, Co, Cr, Mo, Cu, Se, Zn) (KING, 1996). Os metais identificados como essenciais para as plantas e/ou animais, e mesmo aqueles não essenciais (Cd, Pb, Hg), podem ser tóxicos em elevadas concentrações.

Algumas vezes, usam-se como sinônimos termos como “elementos traços” ou “metais traços”, os quais não são adequados, visto que o qualificativo “traço” na química analítica quantitativa é reservado para designar concentrações de qualquer elemento que não podem, por ser muito baixos, ser quantificados pelo método empregado na sua determinação (MALAVOLTA, 2006).

Os metais que são perigosos nas suas formas catiônicas e também quando ligados a cadeias curtas de átomos de carbono são denominados metais tóxicos. Essa definição e esse termo evitam confusões, pois impedem que metais com densidades elevadas ou elementos traços, como alguns nutrientes vegetais ou animais, sejam confundidos com aqueles essencialmente tóxicos e que não desempenham papel nutricional. Os metais tóxicos apresentam em comum, não só as propriedades químicas dos metais, mas mecanismos de ação toxicológica. Esses mecanismos estão relacionados com a forte afinidade de forma catiônica desses elementos pelo enxofre presente no grupo sulfidrila, os quais ocorrem em enzimas que participam do metabolismo dos seres humanos (ESCOSTEGUY, 2004).

Há pesquisadores que preferem utilizar o termo “metais tóxicos” ou “com potencial tóxico” e alegam que se desenvolveu uma conotação negativa para o termo “metais pesados”, que estaria sempre associada à ideia de contaminação e poluição. Da mesma forma, faz-se necessário distinguir os termos “contaminação” e “poluição” utilizados na ciência do solo. Utiliza-se o termo “contaminação” por metais quando ocorre o aumento de suas concentrações em relação às concentrações naturais, enquanto que se utiliza o termo “poluição”, quando esses aumentos de concentrações prejudicam o meio ambiente (ALLOWAY, 1995).

Sem a interferência humana, as concentrações naturais dos metais no solo são muito variáveis e dependem do seu conteúdo no material de origem e do grau de intemperismo do solo (KING, 1996).

O acúmulo dos metais no solo deve-se a utilização de resíduos urbanos e industriais, água de irrigação, deposição atmosférica e pelos usos contínuos de fertilizantes, corretivos e agrotóxicos (AMARAL SOBRINHO et al., 1998). Estima-se que as adições anuais (1.000 t) na biosfera são de 120 de As, 30 (22) de Cd, 150 de Cu, 11 (8,3) de Hg, 470 (325) de Ni, 1.160 (796) de Pb, 72 de Sb, 79 de Se, 71 de V e 2.340 (1.372) de Zn (os valores entre parênteses indicam as quantidades que atingem o solo) (ALLOWAY, 1995).

A definição das concentrações críticas de metais no solo varia muito entre países. No Brasil não existia estudos específicos para a determinação desses limites e, até dezembro de 2009, era comum a adoção das normas norte americanas da United States Environmental Protection Agency (USEPA). As quantidades acumulativas ou concentrações máximas permitidas no solo nos EUA segundo a USEPA (1993) são de 39 (Cd), 3.000 (Cr), 1.500 (Cu), 17 (Hg), 420 (Ni), 300 (Pb), 100 (Se) e 2.800 (Zn) kg ha⁻¹. No Brasil, segundo a Resolução 420/2009 do COMANA, as quantidades de investigação para solos agrícolas são de 3 (Cd), 180 (Pb), 200 (Cu), 150 (Cr), 70 (Ni), 12 (Hg) e 450 (Zn) mg kg⁻¹.

Um dos maiores problemas da utilização continuada de resíduos no solo é o acúmulo de metais com potencial tóxico, como Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Cr e Hg. Esses metais podem persistir por longos períodos na camada superficial do solo (PAIS & JONES, 2000).

O solo apresenta uma grande capacidade de decompor ou inativar materiais potencialmente prejudiciais ao meio ambiente. Alguns solos possuem uma grande capacidade de retenção desses

metais, mas se essa capacidade for ultrapassada, os metais presentes no meio tanto podem ser lixiviados, colocando em risco a qualidade das águas subterrâneas e superficiais, como entrar na cadeia alimentar dos organismos vivos. Da mesma forma, uma vez aplicados ao solo, os metais podem sofrer transformações químicas, que podem resultar na biodisponibilização de formas anteriormente não disponíveis (SIMÃO et al., 2001).

As principais formas em que os metais tóxicos podem estar nos solos são (ALLOWAY, 1995): a) solúveis: íons livres, complexos solúveis com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos (biomoléculas e ácidos fúlvicos). Nesta forma os metais são absorvidos pelas plantas e/ou lixiviados no solo; b) trocáveis: adsorvidos por forças eletrostáticas em sítios carregados negativamente presentes na MO ou em minerais. Geralmente a energia de ligação envolvida é baixa, possibilitando uma troca rápida com a fração presente na solução do solo. A CTC é um indicativo do potencial do solo em apresentar metais na forma trocável, entretanto, devem ser considerados fatores como seletividade do metal, pH, atividade iônica da solução e concentração de outros cátions; c) adsorvidos especificamente (quimiossorvidos): adsorvidos covalentemente (complexos de esfera-interna) a sítios específicos de filossilicatos, óxidos e MO. A reação envolve alta energia de ligação, sendo que os metais são liberados de forma muito mais lenta do que na trocável; d) ligados a materiais orgânicos insolúveis: metais complexados por materiais orgânicos resistentes à degradação microbiana ou presentes em células recentemente mortas; e)

precipitados: na forma de carbonatos, sulfatos, fosfatos, hidróxidos, entre outros. Os metais podem formar os precipitados diretamente com os ânions, ou ainda podem ser coprecipitados junto a componentes pouco solúveis de Ca, Mg, Fe e Al, conforme estes vão sendo formados. As reações de precipitação são previstas pela constante do produto de solubilidade.

É oportuno lembrar que a dinâmica das reações no meio ambiente é muito grande, de maneira que, provavelmente, ocorra no sistema uma coexistência entre as formas de metais tóxicos, bem como alterações constantes nessas. Os metais tóxicos mudam a forma química no solo por diferentes vias, resultando em maior ou menor reversibilidade de reações e, conseqüentemente, com maior ou menor facilidade de alteração da espécie química apresentada (SIMÃO et al., 2001).

Silva & Vitti (2008) estudaram um solo que foi coletado próximo a uma fábrica, no município de Paulínia, SP, a qual utilizava resíduos para fabricação de seus produtos e cuja contaminação ocorreu por via eólica. Esse solo tinha as seguintes quantidades de metais (mg kg^{-1}): Cd = 24,1; Cu = 272,1; Pb = 332,9 e Zn = 553,6. Foi feita a análise de fracionamento após o cultivo do arroz que demonstrou influência das raízes das plantas sobre as frações nas quais os metais estavam ligados, sobretudo nas frações residuais e a óxidos. Os maiores teores de Cd, Cu, Mn e Zn no solo encontram-se nas frações com ligações químicas mais estáveis (ligados a óxidos e residual), sendo as frações trocável, solúvel e orgânica de menor representatividade, em relação ao total encontrado. O Pb, apesar de

predominar nas frações ligadas a óxidos e residual, oferece grande potencial de contaminação ambiental por, também, se apresentar nas frações trocável, solúvel e orgânica em teores consideráveis. O mesmo ocorrendo para o Zn, onde os teores totais foram mais elevados.

De acordo com Sims et al. (1997), para limitar a transferência de parte dos metais tóxicos para a cadeia alimentar é necessário controlar as quantidades máximas que podem ser aplicadas ao solo e manter o pH em níveis relativamente elevados (6 a 6,5). A decomposição de uma parte da MO fresca e da MO previamente adicionada pode provocar grandes mudanças na ligação dos metais e nas suas formas químicas no solo. Por isso, é indispensável o conhecimento da dinâmica e das formas químicas dos metais, principalmente aqueles presentes na biomassa reciclável (AMARAL SOBRINHO, 1998).

McBride et al. (1997) alertaram que muitos trabalhos não evidenciam o movimento dos metais, basicamente, por três razões. São elas: a) os experimentos são de curta duração; b) não fazem o balanço de massa dos metais adicionados, na maioria das vezes por falta de informações ou c) concluem que não houve movimento dos metais, porque não ocorreu um aumento de concentração nas camadas subsuperficiais. Segundo esses autores, a saída dos metais pode ocorrer pela lixiviação de complexos organo-solúveis não-adsortivos, através de caminhos altamente condutivos, como rachaduras estruturais no solo, canais de raízes e de minhocas.

Os fatores que controlam o acúmulo e o transporte dos metais tóxicos em solos com descarte de resíduos sólidos incluem:

concentração e solubilidade do resíduo, quantidade aplicada, clima (precipitação pluvial e temperatura), condições de manejo do solo (irrigação, drenagem, adição de corretivos e fertilizantes) e interação com a fase sólida (orgânica e inorgânica) do solo (AMARAL SOBRINHO et al., 1998).

O processo de adsorção é considerado o mais importante para o controle da mobilidade dos metais tóxicos no solo, sendo definido como a retirada dos mesmos da fase líquida para a fase sólida, controlando a concentração dos metais livres e complexados em solução (ALLOWAY, 1995). Nesse sentido, Sposito (1989) propôs que os processos de adsorção sejam considerados como reações de complexação entre íons na solução e grupos funcionais de superfície (Teoria de complexação de superfície), produzindo um plano bidimensional na interface sólido-líquido, compreendendo: a) complexos de esfera interna (não há molécula de água entre os grupos funcionais de superfície e o íon); b) complexos de esfera externa (há molécula de água entre os grupos funcionais de superfície e o íon) e c) agrupamento de íons difusos (não há contato direto do íon solvatado com os grupos funcionais de superfície).

Os metais tóxicos que tendem a ser mais móveis e biodisponíveis são aqueles que formam complexos de esfera externa com a fase sólida do solo ou complexos não-adsortivos com ligantes em solução. Os metais que formam complexos de esfera interna, geralmente, apresentam baixa mobilidade no solo (PAIS & JONES, 2000).

Com base no potencial iônico (razão entre a unidade de valência e o raio iônico), o Cd, o Ni e o Zn podem ser classificados em termos gerais, como elementos com alguma mobilidade no solo, pois tendem a ser trocáveis, enquanto que o Cu e o Pb são menos móveis, sendo fortemente adsorvidos pela fase sólida do solo. E, solos com elevados teores de MO, óxidos e argilominerais possuem maior capacidade de retenção dos metais tóxicos (McBRIDE et al., 1997).

É importante ressaltar que o Cu é um elemento essencial para as plantas e animais. O teor total desse elemento no solo, varia entre 2 e 100 mg kg⁻¹, podendo ocorrer nas formas cúprica (Cu⁺²), cuprosa (Cu⁺) e metálica, sendo a primeira a mais importante (PAIS & JONES, 2000). No solo, esse metal pode ser encontrado na forma iônica ou complexado em solução, adsorvido a sítios de troca iônica, adsorvido especificamente, ocluso em óxidos, complexado à matéria orgânica ou nas redes cristalinas de minerais primários e secundários (PARDO et al., 2011). Segundo Kabata-Pendias & Pendias (2001), esse elemento tem tendência a associar-se com sulfetos formando compostos muito insolúveis. Todos os minerais do solo, como óxidos de Fe, Mn e Al, a argila e o húmus são capazes de adsorver de forma específica íons de Cu da solução, sendo que as maiores quantidades são encontradas em óxidos de Fe e Mn, hidróxidos de Fe e Al e argilas, as quais aumentam com a elevação do pH. O Cu, quando em elevada concentração no solo, pode precipitar com os ânions de sulfetos, carbonatos e hidróxidos, principalmente em pH acima de 6,0. Além disso, várias substâncias orgânicas formam complexos com o Cu.

Já, o Zn é um micronutriente essencial para as plantas, animais e humanos. No solo, o teor total desse elemento varia de 10 a 300 mg kg⁻¹ (PAIS & JONES, 2000). Nas rochas, o Zn ocorre principalmente como sulfetos, mas também pode aparecer em substituições isomórficas de silicatos, no lugar de Mg⁺², sendo que a solubilização pelo intemperismo produz o íon Zn⁺² (KABATA-PENDIAS & PENDIAS 2001). No solo, esse metal pode ser encontrado na solução, complexado a composto orgânico solúvel, na forma trocável, retido em sítios da matéria orgânica, ocluso em sesquióxidos hidratados, precipitado, imobilizado em restos orgânicos e inorgânicos e nas redes cristalinas de minerais primários e secundários (MALAVOLTA, 2006). Em solo ácido, este íon forma ligações eletrostáticas com minerais de argila e matéria orgânica, o que lhe confere solubilidade, entretanto, em solos com valores de pH mais elevado ocorre sua adsorção por óxidos e aluminossilicatos, além de complexação pela matéria orgânica, o que faz com que sua solubilidade diminua (McBRIDE et al., 1997).

Considerando que a mobilização do Cu e Zn é um problema potencial em solos com descarte de resíduos rurais, percebe-se a importância de estabelecer as relações entre o movimento desses metais e suas formas químicas no solo para regulamentar as aplicações no solo.

2.2.2 Metais em plantas

A exposição de plantas a metais tóxicos é uma das inúmeras condições de estresse que as plantas estão sujeitas no meio

ambiente. O estresse é definido, na maioria das vezes, como um desvio significativo das condições ótimas para a vida, que induz mudanças e respostas em todos os níveis funcionais do organismo, as quais são reversíveis a princípio, mas podem se tornar permanentes (LAMBERS et al., 1998). Quando o limite de capacidade de ajuste da planta é alcançado, os distúrbios que antes não se manifestavam (distúrbios latentes) aparecem na forma de doenças crônicas ou injúrias irreversíveis. O limite de ajuste é variável entre indivíduos e depende da idade, grau de adaptação e atividade sazonal, além de outros. A resposta ao estresse pode ser vista como uma situação de competição entre o esforço da planta para se adaptar e os processos potencialmente letais no protoplasma. Dessa forma, a dinâmica do estresse compreende a perda da estabilidade, um componente destrutivo e a promoção da resistência e do restabelecimento (LARCHER, 2000).

Os metais tóxicos podem alterar ou inibir completamente o desenvolvimento das plantas. Diferentemente do estresse salino, os metais tóxicos não afetam o crescimento das plantas pela diminuição do potencial osmótico, mas sim, pela sua própria toxicidade (BARCELÓ & POSCHENRIDER, 1990). Os efeitos tóxicos são dependentes das propriedades químicas desses elementos como: valência, raio iônico, potencial redox e capacidade de formação de complexos orgânicos (McBRIDE et al., 1997).

A absorção de metais do solo pelas plantas é dependente da sua quantidade biodisponível, em vez das concentrações totais e, para isso, a avaliação da transferência deve basear-se em

concentrações de metais extraíveis do solo (LÓPEZ-MOSQUERA et al., 2005). Essa transferência é um processo complexo e dinâmico, influenciado pelas condições do solo, fatores climáticos e do tipo de planta (CHEN et al., 2009). Embora alguns metais, tais como Cd e Pb, não serem elementos essenciais para as plantas, é possível a sua absorção do solo, acumulando-os em diferentes concentrações. Esses metais podem até entrar na cadeia alimentar que constituem um risco importante para a saúde humana (WANG et al., 2006, LI et al., 2010). A fim de limitar o acúmulo de metais tóxicos em plantas, uma boa compreensão das características de absorção desses metais pelas plantas se faz necessário.

Lopes et al. (2012) estudaram o comportamento de metais em solo adubado com dejetos bovinos e cultivo de pastagem, constataram que os valores médios dos teores de metais na planta foram dispostos na seguinte ordem: Fe > Mn > Zn > Cu > Cr > Ni > Co > Pb > Cd. Portanto, micronutrientes, tais como Fe, Mn, Zn e Cu foram mais facilmente absorvidos pela pastagem, uma vez que são essenciais para o crescimento das plantas.

O cobre é absorvido na forma Cu^{+2} e altas concentrações de P, Mo e Zn diminuem o processo que é considerado ativo (MALAVOLTA, 2006). Sua translocação dentro das plantas ocorre tanto no xilema quanto no floema, onde o metal está circundado por compostos orgânicos nitrogenados, tais como aminoácidos. Esse metal é relativamente imóvel nas plantas. Assim, folhas verdes podem acumular altas concentrações de Cu e subsequentemente não liberá-lo para folhas mais novas e outros tecidos, tais como inflorescências

(MARSCHNER, 2002). De acordo com Malavolta (2006), a redistribuição depende do nível de Cu no tecido, mas se dá quando há deficiência, podendo ocorrer quando o teor é alto. A concentração ótima de Cu, na maioria das plantas, encontra-se geralmente, entre 5 a 20 mg kg⁻¹ na matéria seca. Teores inferiores a 4 mg kg⁻¹ podem gerar deficiências para as culturas, como por exemplo, folhas novas inicialmente verde escuras e com aspecto flácido, com tamanho desproporcionalmente grande (PAIS & JONES, 2000).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (2001), dentre as funções bioquímicas do Cu podem ser citadas as seguintes: 1) é principalmente complexado com compostos orgânicos de baixo peso molecular e com proteínas; 2) ocorre em compostos sem funções conhecidas, assim como em enzimas, tendo funções vitais no metabolismo das plantas; 3) desempenha um papel significativo em muitos processos fisiológicos: fotossínteses, respiração, distribuição de carboidratos, fixação e redução do N, metabolismo de proteínas e paredes celulares; 4) influencia a permeabilidade à água dos vasos do xilema, e então controla as relações hídricas; 5) controla a produção de DNA e RNA, e sua deficiência inibe a reprodução das plantas; 6) está envolvido no mecanismo de resistência às doenças.

Por outro lado, de acordo com MALAVOLTA (2006), os teores excessivos desse elemento provocam nas plantas uma série de distúrbios, como: 1) danos no tecido e alongação de células radiculares; 2) alterações na permeabilidade de membrana, causando efluxo de íons e solutos, em geral, da raiz; 3) peroxidação dos lipídios nas membranas dos cloroplastos e inibição do transporte de elétrons

na fotossíntese; 4) imobilização de cobre em paredes celulares e em vacúolos; 5) atraso na germinação de sementes e redução do desenvolvimento de raízes e mudas. A toxidez desse elemento em poáceas se manifesta por clorose foliar que caminha da base para o ápice, ao longo da nervura principal; seguindo-se o aparecimento de manchas aquosas e amarelas na lâmina e depois queda das folhas que logo enegrecem nas regiões das manchas, resultando conseqüentemente, na redução da produção de biomassa.

O Zn, assim como o Cu, é um elemento essencial às plantas, sendo absorvido na forma de Zn^{+2} da solução do solo. Esse processo se dê ativamente, embora nas raízes cerca de 90% do elemento ocorram em sítios de troca ou absorvidos às paredes celulares das células do parênquima cortical (MARSCHNER, 2002). A mobilidade de Zn em plantas não é grande. Normalmente, as raízes contêm muito mais Zn que a parte aérea, principalmente se as plantas estiverem crescendo em solos ricos desse metal (MENGEL & KIRKBY, 1982). O Zn concentra-se em cloroplastos, especialmente em algumas plantas, no vacúolo e nas membranas celulares. Ele é essencial para a síntese do triptofano (precursor do AIA), além de ser ativador específico de muitas enzimas, participa do processo da respiração, fotossíntese e estimula a formação de gemas terminais (MARSCHNER, 2002). Esse elemento participa de vários processos metabólicos nas plantas, tais como: ativação enzimática, síntese de proteínas, metabolismo de carboidratos, lipídeos e ácidos nucleicos (LI et al., 2010). Entretanto, altas concentrações de Zn no solo podem causar inibição no crescimento vegetal, danos em raízes, necroses,

redução na taxa fotossintética e no conteúdo de clorofila nas folhas. Ainda, pode apresentar mancha pardo-avermelhado, talvez um fenol e, além disso, um excesso de Zn faz diminuir a absorção de P e Fe (MALAVOLTA, 2006).

2.3 Métodos de avaliação de metais em solo

2.3.1 Extração sequencial de metais

Os riscos ambientes relacionados aos metais tóxicos nos solos dependem basicamente dos teores mais disponíveis aos organismos vivos e da natureza química das associações com constituintes inorgânicos e orgânicos. Nesse contexto, para uma abordagem completa da dinâmica dos metais tóxicos no solo, é necessária a separação e identificação da natureza química dessas associações e dos compartimentos que estabelecem uma relação de equilíbrio químico entre si (D'AMORE et al., 2005). Os metais tóxicos lábeis são conceituados como aqueles em solução e adsorvidos/complexados que estão em equilíbrio direto com os metais dissolvidos. A utilização de extratores e reagentes tem como objetivo estimar esses dois compartimentos, considerados disponíveis às plantas (ABREU et al., 2002).

Métodos diretos e indiretos, ambos são usados para acessar as formas de associação entre metal e constituintes do solo (D'AMORE et al., 2005). Os métodos indiretos são baseados em extrações químicas seletivas ou sequenciais que são operacionalmente separadas em diferentes frações nos solos por extratores. Com as

extrações sequenciais, tem-se uma divisão de compartimentos em frações obtidas por uma sequência de extratores com crescente poder de extração, caracterizando assim, compartimentos de decrescente disponibilidade até aqueles indisponíveis aos organismos do solo (BURAK et al., 2008).

O extrator, para ser considerado adequado para o estudo da fitodisponibilidade, deve ser relativamente simples e de baixo custo, ser calibrado sobre condições de campo, ter a capacidade de prever a disponibilidade durante o desenvolvimento da cultura e ter melhor correlação dos teores no solo e na planta (ABREU et al., 2002).

Diversos trabalhos de extração sequencial têm sido realizados com base no método desenvolvido por Tessier et al. (1979), para identificar as formas químicas dos metais tóxicos no solo. Esses autores dividiram os metais nas frações: solúvel, trocável, orgânica, mineral (óxidos ou carbonatos) e residual. A fração solúvel em água, geralmente, é a primeira a ser quantificada, onde são utilizados solo e água deionizada, destilada ou purificada, em várias relações solo: solução e diferentes modos e tempos de agitação. Essa fração contém as espécies metálicas mais solúveis em água, sendo as mais móveis e, potencialmente, a mais biodisponível. A fração trocável caracteriza os metais fracamente retidos na superfície sólida, por fraca interação eletrostática, que pode ser liberados por processos de troca iônica e ser coprecipitados com carbonatos. Mudanças na forma iônica, reações de adsorção/dessorção, ou diminuição do pH pode causar a remobilização desses metais. Diversas soluções salinas tamponadas ou

não são utilizadas para extração de metais dos sítios de troca iônica do solo, os cátions mais empregados são Na^+ , K^+ , Ba^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} e NH_4^+ nas concentrações entre 0,5 e 1 mol L^{-1} e os ânions mais utilizados são Cl^- , NO_3^- e CH_3COO^- (DONER, 1978). A fração orgânica caracteriza os metais complexados com vários tipos de materiais orgânicos. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um reagente bastante utilizado para a extração de elementos ligados a esta fração (TESSIER et al., 1979). A fração oxidica pode caracterizar os óxidos de Mn ou de Fe. Para caracterizar os óxidos de Mn, os reagentes mais empregados são a hidroquinona e a hidroxilamina, já para os óxidos de Fe, são utilizados o oxalato de amônio a pH 3,0 e o cloridrato de hidroxilamina em meio de ácido acético é o mais utilizado (KRASNODEBSKA-OSTREGA et al., 2001). A fração carbonatada é extraída com os reagentes NaOAc 1 mol L^{-1} mais ácido acético até pH 5,0, que dissolvem calcita e dolomita, sem atacar os silicatos e também podem ser utilizados o EDTA e HCl 0,1 mol L^{-1} , sendo que o primeiro solubiliza até 91% da fração carbonatada (BRADLEY & COX, 1987). A fração residual é extraída com os ácidos HF, HNO_3 , HCl e HClO_4 , que são utilizados para solubilizar os silicatos e outros minerais resistentes. O HF digere os silicatos, liberando os metais ocluídos na sílica, porém, como esse reagente é de difícil manuseio, não é recomendado em rotinas de laboratório.

Gaivizzo (2001), estudando metais tóxicos em solo com descarte de lodo industrial, constatou que os teores de MO e a capacidade de troca de cátions (CTC) aumentaram com a adição do lodo. Os tratamentos com lodo apresentam pH baixo e nove anos após

o encerramento das aplicações verifica-se a redução da MO e do pH, e aumento da CTC. A mobilidade dos metais nesses tratamentos aumentou na seguinte ordem: Zn~Cd>Ni>Cu>Pb. O mecanismo responsável pela baixa mobilidade do Cu e do Pb nas colunas de solo foi a formação de complexos de esfera interna com a fase sólida do solo; a formação de complexos de esfera interna organo-solúveis favoreceu a mobilidade do Cu adicionado ao lodo na forma de sal, para as camadas subsuperficiais do solo; enquanto que a formação de complexos de esfera externa foi responsável pela mobilidade de Zn, Cd e Ni para essas camadas. O baixo pH dos tratamentos com lodo, especialmente na maior dose de lodo e sem a aplicação de calcário, não afetou o comportamento do Cu e do Pb, mas aumentou a solubilidade do Zn, Cd e Ni. Nas condições do experimento, o Zn, Cd e Ni mostraram potencial de contaminarem mananciais e afetar os ciclos naturais do solo.

Costa (2005), mediante extrações químicas sequenciais, avaliou a biodisponibilidade dos metais Cd, Pb, Cu, Ni e Zn em seis solos do Estado do Rio Grande do Sul e concluiu que as frações químicas em que os metais se encontravam no solo (solúvel, trocável, orgânica e residual) foram relacionadas com a mobilidade dos metais no perfil do solo e com as quantidades absorvida pelas plantas. As formas solúvel em água, trocável e ligada à fração orgânica relacionaram-se com a absorção por plantas e apresentaram maior mobilidade no perfil do solo.

Borges & Coutinho (2004) estudaram o efeito do pH e da aplicação de biossólido sobre a distribuição de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn

nas frações: trocável, orgânica, de óxidos de Fe e Al não-cristalinos, óxidos de Fe e Al cristalinos e residual de dois solos. O estudo de fracionamento dos metais mostrou que a maior parte dos metais encontrava-se nas frações com ligações mais estáveis (ligados a óxidos e residual), tendo as frações (trocável e orgânica) apresentadas menor representatividade, em relação ao total encontrado. No solo arenoso, maiores proporções dos metais foram encontradas nas frações mais fitodisponíveis (trocável e orgânica), quando comparado ao solo argiloso. A elevação do pH do solo provocou a redistribuição dos metais da forma trocável para a orgânica e, ou, de óxidos. Por meio de ajuste de regressões múltiplas, verificou-se que as frações, trocável e orgânica, foram as maiores responsáveis pelos teores dos metais extraídos do solo pelas soluções de DTPA, HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1 e Mehlich-3 e pelo acumulado na parte aérea do milho.

A concentração total de um elemento no solo tem utilidade limitada, contudo é importante conhecê-la para ter uma ideia do teor desses no meio ambiente. No entanto, se um elemento representar um perigo iminente de contaminação e poluição ambiental, é necessário conhecer em que forma ele se encontra no solo, uma vez que a mobilidade e a absorção pelas plantas e, conseqüentemente, a entrada na cadeia alimentar, irá depender dessas formas (KABALA & SINGH, 2001). Então, procedimentos de extração sequencial, os quais permitem o ataque gradual aos componentes do solo, foram desenvolvidos para avaliação da retenção de metais pelas plantas e nas últimas décadas têm sido aplicados para a avaliação da distribuição de metais no meio ambiente, principalmente em solos. Tal extração

possibilita a determinação da concentração de metais em diversas fases geoquímicas do solo, sendo utilizada para a previsão da mobilidade e da biodisponibilidade dos metais, de curto e longo prazo (GABAS, 2005). Portanto, a utilização de concentrações parciais, oriundas de extração sequencial, pode contribuir para a elaboração de projetos e estudos ambientais que representem de maneira mais próxima à realidade a distribuição/partição dos contaminantes no tempo e no meio.

2.3.2 Método 3050 B

Esse método foi desenvolvido para processos de digestão de sedimentos, resíduos e solo com a finalidade de determinação de metais como alumínio, antimônio, bário, berílio, cádmio, cálcio, cromo, cobalto, cobre, ferro, vanádio, magnésio, manganês, molibdênio, níquel, potássio, prata, sódio, tálio, zinco, selênio, arsênio e chumbo, ambientalmente disponíveis (USEPA, 1986). Segundo a Resolução 420, de 28 de dezembro de 2009 do CONAMA, é o método padrão que deverá ser usado no Brasil para a determinação desses metais.

2.4 Grama-missioneira-gigante

A grama-missioneira-gigante é um híbrido triploide oriundo do cruzamento natural entre a grama-missioneira (*Axonopus jesuiticus*) e o gramão (*A. scoparius*), proveniente de Santa Catarina em propriedades no Alto vale do Itajaí, onde foi originada. Foi descoberta em 1986 (VALLS, 2000).

Caracteriza-se por ser estival, estolonífera, alta resistência ao frio e boa palatabilidade, o que é desejável para uma planta forrageira com vistas ao uso sob pastejo contínuo. Propaga-se por mudas, pois as sementes são inviáveis. Em parcelas com alta fertilidade, foram obtidas 11,7 t ha⁻¹ de MS, mais que o dobro com baixa fertilidade, indicando a sua boa resposta à adubação (TCACENCO & SOPRANO, 1997).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Caracterização da área e histórico do experimento

O experimento foi instalado na área experimental da Epagri do Centro de Pesquisas para Agricultura Familiar (EPAGRI-CEPAF), em Chapecó, região oeste de Santa Catarina, em setembro/2007, por Miranda (2010). Essa área está situada a 679 m de altitude, com latitude de 27° 07'S e longitude de 52° 37'O.

O clima da região é o Cfa na classificação de Köppen, isto é, subtropical com chuvas bem distribuídas no verão (MOTA et al., 1970). Na figura 1, constam as temperaturas médias e a precipitação pluvial mensal do período experimental, bem como as normais regionais, que foram registradas na estação da EPAGRI.

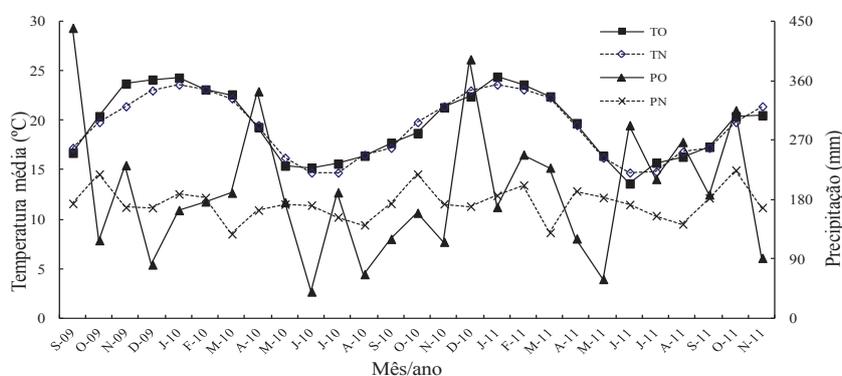


Figura 1 – Temperaturas médias e precipitação pluvial mensal, no período de setembro/2009 a novembro/2011. (TO, temperatura média ocorrida; PO, precipitação pluviométrica ocorrida; TN, temperatura média normal regional e PN, precipitação pluviométrica normal regional). Fonte: EPAGRI-CEPAF, Chapecó, SC, 2011.

O solo da área experimental é classificado como Latossolo Vermelho distroférico (EMBRAPA, 2006). Esse solo é muito argiloso, derivado de basalto, com 65 g kg^{-1} de areia, 265 g kg^{-1} de silte e 670 g kg^{-1} de argila. A fração argila é composta por caulinita e, em menor teor, por hematita e goethita (ARGENTON, 2000). Em outubro/2009, foi realizada a amostragem de solo com pá de corte, em cinco pontos aleatórios/repetição. Em cada ponto, foram coletadas cinco subamostras nas camadas: 0-5, 5-10, 10-20, 20-30 e 30-40 cm, totalizando 25 amostras/repetição. As análises de solo foram realizadas no Laboratório de Solos da UPF de Passo Fundo, de acordo com a metodologia de Tedesco et al. (1995). Os resultados médios das cinco camadas constam na Tabela 1.

A área do experimento é de 0,5 ha. Em 2002, o solo da área do experimento foi revolvido e, na safra de 2003/04, foi utilizada para o cultivo de milho, no sistema de plantio direto, tendo como cobertura de inverno (2003) a aveia preta. Após a colheita do milho, foi implantada a grama-missioneira-gigante (*Axonopus jesuiticus* x *Axonopus scoparius*), por muda, nas entrelinhas da cultura antecedente. De agosto/2004 a setembro/2005, foram realizados alguns pastejos com bovino de cria, visando à uniformização da área. A partir de setembro/2005, iniciou-se um ensaio visando avaliar o desempenho dessa gramínea, utilizando bovino de corte (MIRANDA, 2010). Em 2006, foi aplicado calcário na área do experimento, sendo este corretivo incorporado na camada de 0-20 cm

A pastagem foi utilizada a cada 35 dias, por no máximo dois dias em cada pastejo. Nesse período, foi realizada adubação

mineral em cobertura, conforme recomendações oficiais para gramíneas perenes de verão, ou seja: 60 kg ha⁻¹ de P₂O₅ (superfosfato triplo), 60 kg ha⁻¹ de K₂O (cloreto de potássio) e 100 kg ha⁻¹ de N (ureia), sendo que a dose de N era fracionada em três vezes e, geralmente, aplicada em setembro, novembro e fevereiro de cada ano. Esse ensaio foi conduzido até agosto/2007, quando, então, foi efetuado o último pastejo (MIRANDA, 2010).

Em setembro/2007, nos dias 18 a 19, com o objetivo de uniformizar a área de pastagem, a mesma foi cortada com roçadeira costal, deixando um resíduo médio inferior a 5 cm de altura do solo. O material roçado foi amontoado e retirado da área experimental.

A primeira avaliação da pastagem foi efetuada de setembro/2007 a outubro/2009, sendo realizada e relatada por Miranda (2010). A segunda avaliação da pastagem, incluindo, principalmente, os teores, a forma e a disponibilidade de cobre (Cu) e de zinco (Zn) no solo foi efetuada de outubro/2009 a novembro/2011, sendo relatada neste trabalho. Neste período, o experimento também foi coordenado e conduzido pelo pesquisador da EPAGRI-CEPAF, Mário Miranda.

Tabela 1 - Atributos físico-químicos de solo após dois anos de cultivo com grama-missioneira-gigante, em Latossolo sem e com aplicação de dejetos líquido de suíno (sDLS e cDLS, respectivamente). Chapecó, SC, 2009

Atributo	Unidade	Camada de solo (cm)														
		0-5			5-10			10-20			20-30			30-40		
		sDLS	cDLS	sDLS	cDLS	sDLS	cDLS	sDLS	cDLS	sDLS	cDLS	sDLS	cDLS	sDLS	cDLS	
pH H ₂ O		5,6	5,5	5,7	5,5	5,4	5,4	5,4	5,3	5,3	5,0	4,8	4,8	4,8		
Ind. SMP		5,8	5,7	5,7	5,6	5,6	5,5	5,4	5,4	5,2	5,1	5,0	5,0	5,0		
Argila	g kg ⁻¹	390	384	420	447	525	529	625	625	633	625	662	662	662		
MO		45,0	44,9	40,2	39,5	33,5	34,8	30,5	31,9	29,5	30,0	30,0	30,0	30,0		
P	mg kg ⁻¹	35,5	32,1	17,0	14,9	10,0	10,5	8,0	6,9	10,0	5,9	5,9	5,9	5,9		
K		344,0	293,6	292,0	229,4	199,0	152,4	163,0	120,5	95,5	82,0	82,0	82,0	82,0		
Al	cmol _c kg ⁻¹	0,0	0,1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,1	1,6	2,0	1,8	1,8	1,8	1,8		
Ca		6,9	6,7	6,7	5,9	5,7	5,1	4,1	3,5	2,6	2,4	2,4	2,4	2,4		
Mg		4,5	3,8	3,9	3,9	3,4	3,3	2,5	2,4	1,8	1,9	1,9	1,9	1,9		
H + Al		5,5	6,3	5,9	6,7	6,6	7,9	8,9	11,0	12,0	12,9	12,9	12,9	12,9		
CTC		17,9	17,6	17,3	17,1	16,2	16,7	16,1	17,3	16,7	17,4	17,4	17,4	17,4		
V	%	68,9	63,2	66,1	60,7	59,3	52,7	45,3	36,8	29,5	27,1	27,1	27,1	27,1		
% K		4,9	4,4	4,3	3,4	3,1	2,3	2,7	1,8	1,3	1,4	1,4	1,4	1,4		
% Al		0,0	0,1	0,0	1,5	2,1	4,6	1,4	23,1	29,4	31,1	31,1	31,1	31,1		
S	mg kg ⁻¹	13,6	17,0	11,8	13,2	13,3	15,4	17,1	17,7	20,1	18,2	18,2	18,2	18,2		
B		0,1	0,4	0,1	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3		
Mn		9,8	11,2	6,4	7,8	4,5	6,1	4,9	8,3	5,9	9,1	9,1	9,1	9,1		
Zn		2,3	6,7	2,0	3,3	1,3	1,8	0,1	2,0	0,1	1,3	1,3	1,3	1,3		
Cu		1,2	1,6	1,3	1,4	1,5	1,5	1,6	1,8	2,0	2,1	2,1	2,1	2,1		

sDLS: aplicação de P e de K em quantidades aplicadas na dose média de 0 m³ DLS ha⁻¹ ano⁻¹. cDLS: média das doses = 48, 96, 144, 192 e 240 m³ DLS ha⁻¹ ano⁻¹. P, K, S, B, Zn e Cu disponíveis. Al, Ca, Mn e Mg trocáveis. H + Al estimado a partir do Ind. SMP. CTC: Capacidade de troca de cátions, a pH 7,0. V: % K: Saturação por cátions de reação básica e por potássio na CTC a pH 7,0, respectivamente. % Al: Saturação por alumínio na CTC efetiva. S: Soma de cátions de reação básica.

3.2 Condução do experimento

3.2.1 Aplicação do dejetos líquido de suíno

As doses de DLS e do fertilizante mineral foram fracionadas em quatro vezes, tanto nos dois primeiros anos de crescimento da pastagem (setembro/2007 a outubro/2009), trabalho realizado e descrito por Miranda (2010), como nos dois últimos anos de crescimento outubro/2009 a outubro/2010 e outubro/2010 a novembro/2011. Nestes dois últimos anos, a coleta e aplicação dos DLS foram realizadas pelo pesquisador da EPAGRI-CHAPECÓ Mário Miranda e os resultados discutidos neste trabalho.

O DLS foi obtido da propriedade do Sr. Bruno Bodanesse, situada na linha Simonetto, localizada próxima da área experimental, em Chapecó-SC. A retirada e o transporte do DLS da esterqueira foram efetuados com trator e tanque com capacidade para m^3 , acoplado a uma bomba de sucção. Antes da retirada do DLS da esterqueira, foi feita a homogeneização prévia do mesmo, succionando da esterqueira para o tanque de transporte e devolvido para a esterqueira. Repetia-se essa operação por duas a três vezes consecutivas, e somente então era retirado o DLS para ser utilizado no experimento (MIRANDA, 2010).

O DLS, devidamente homogeneizado, foi transportado e depositado próximo da área experimental, em quatro reservatórios de $1 m^3$ cada, contendo, em cada um, 0,50 m de tubulação PVC, de 2 polegadas de diâmetro, e um registro, na parte inferior, para facilitar a retirada desse (MIRANDA, 2010).

Nos reservatórios, o DLS foi novamente homogeneizado com agitação mecânica e, em seguida, foram retiradas quatro subamostras, para análise dos atributos físico-químicos. Nos quatro anos de crescimento da pastagem, as análises dos DLS foram realizadas no Laboratório de Solos da Epagri de Chapecó, conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995) (Tabela 2).

De posse dos dados das análises de N, foram calculadas e efetuadas as aplicações das doses testadas no trabalho (Tabela 3). Para tanto, foram utilizados baldes plásticos graduados até 20 L. Durante a aplicação, o DLS dos reservatórios foi continuamente agitado com pá, visando uma melhor homogeneização. O DLS dos quatro reservatórios foi aplicado aleatoriamente nos blocos experimentais.

A aplicação das doses de DLS e dos fertilizantes minerais foi fracionada em quatro vezes, nas datas que constam na Tabela 4.

Tabela 2 - Atributos físico-químicos do dejetto líquido de suíno aplicado em experimento com grama-missioneira-gigante durante quatro anos consecutivos. Chapecó, SC, 2011

Atributo	Set/2007 a Out/2008 ¹				Out/2008 a Out/2009 ¹			
	Set/07	Dez/07	Fev/08	Abr/08	Set/08	Dez/08	Fev/09	Mar/09
pH (H ₂ O)	6,9	7,1	7,3	7,3	6,9	7,5	7,0	7,5
.....kg m ⁻³								
Matéria seca	7,7	4,6	6,8	5,8	7,0	8,9	6,1	11,4
N _t	2,1	1,2	1,1	3,7	2,4	2,0	1,7	2,5
N _m	1,8	1,0	0,9	1,3	1,3	1,2	1,2	1,2
P _t	0,4	0,2	0,2	0,8	0,4	0,4	0,4	0,5
K _t	0,7	0,4	0,5	0,6	0,9	0,8	0,6	0,9
Ca _t	0,3	0,1	0,4	14,6	0,9	1,2	0,2	0,4
Mg _t	0,1	0,1	0,2	7,2	0,2	1,2	0,2	0,2
.....g m ⁻³								
Fe _t	1,0	2,5	116,3	457,3	209,9	460,2	43,6	86,0
Cu _t	3,9	5,4	9,9	36,5	4,9	8,2	5,6	17,2
Zn _t	12,0	51,0	14,6	71,2	12,2	75,1	8,8	19,4
Mn _t	2,0	6,2	6,6	34,2	7,4	42,5	8,2	9,9

¹Fonte Adaptado de Miranda (2010). ^t total e ^m mineral.

Continuação

Tabela 2 - Atributos físico-químicos do dejetto líquido de suíno aplicado em experimento com grama-missioneira-gigante durante quatro anos consecutivos. Chapecó, SC, 2011

AtributoOut/2009 a Out/2010.....			Out/2010 a Nov/2011.....			
	Out/09	Dez/09	Jan/10	Mar/10	Out/10	Dez/10	Jan/11	Fev/11
pH (H ₂ O)	7,1	7,7	7,6	7,4	6,3	7,1	6,9	7,5
.....kg m ⁻³								
Matéria seca	19,4	8,9	14,6	21,1	30,8	29,4	35,3	6,0
N _t	2,5	2,4	1,8	2,8	2,6	3,2	3,5	1,7
N _m	1,3	1,4	1,3	1,4	1,2	1,4	1,7	0,9
P _t	0,7	0,8	0,4	0,7	0,6	0,8	0,5	0,3
K _t	0,8	0,7	0,5	0,5	0,4	0,6	0,6	0,5
Ca _t	0,5	0,4	0,5	0,4	0,6	0,4	0,4	0,1
Mg _t	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,5	0,4	0,1
.....g m ⁻³								
Fe _t	206,5	336,5	160,1	136,0	37,3	194,6	209,2	66,1
Cu _t	31,9	99,7	21,4	19,1	26,9	33,4	41,1	14,3
Zn _t	44,7	16,2	30,0	19,2	30,9	40,5	45,9	15,7
Mn _t	18,8	6,7	12,1	11,2	12,0	16,1	22,3	8,6

t: total e m: mineral.

3.2.2 Tratamentos

Os tratamentos consistiram da ausência de adubação nitrogenada e de doses de DLS, calculadas para fornecer 100, 200, 300, 400 e 500 kg de N total $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ (Tabela 3). As médias das doses de DLS aplicadas em quatro anos foram: 48, 96, 144, 192 e 240 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$. Como as amostras de solo e de plantas avaliadas foram coletadas após os quatro primeiros anos de crescimento da pastagem, estes valores médios serão utilizados no trabalho para referir as doses de DLS testadas.

No tratamento testemunha, sem aplicação de N, foi aplicado P (superfosfato triplo) e K (cloreto de potássio), em quantidades equivalentes as aplicadas com a dose de 200 kg ha^{-1} de N na forma de DLS. Esse tratamento foi considerado como referência, pois corresponde à quantidade de N recomendada para a expectativa de produção de 15 t de MS $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$, no solo do experimento (CQFS-RS/SC, 2004).

O delineamento experimental foi de blocos completos casualizados. Foram coletados amostras de solo dos blocos 2, 3 e 4, conforme denominados no croqui descrito por Miranda (2010). Para as análises dos atributos químicos do solo e para a extração sequencial de Cu e de Zn do solo foram usados os blocos 2 e 3, com duplicatas. Embora o experimento a campo tenha cinco blocos, nessa etapa do trabalho foram utilizadas duas repetições, devido à alta quantidade de amostras envolvidas na extração sequencial do Cu e de Zn. Isso foi necessário para viabilizar o tempo envolvido com estas análises.

A unidade experimental foi uma parcela com 6,0 m x 5,0 m (30 m²), sendo destinada uma área útil de 1,5 m x 5,0 m (7,5 m²), para as avaliações, na parte central da mesma. A bordadura da parcela foi de 0,5 m em cada cabeceira e 1,75 m em cada lateral. Desses 7,5 m² de área útil, 5 m² (1,0 m x 5,0 m), denominado de área útil principal, foi destinado para realizar o corte da pastagem e a coleta do solo.

3.2.3 Amostragem de solo

Em outubro de 2011, foram coletadas amostras de solo, com pá de corte, em cinco pontos aleatórios/repetição de cada parcela. Em cada ponto, foram coletadas cinco subamostras nas camadas: 0-5, 5-10, 10-20, 20-30 e 30-40 cm, totalizando 25 amostras/repetição. Os resultados dessa segunda amostragem de solo foram discutidos no trabalho (item 4.1), em detrimento dos resultados da primeira amostragem (Tabela 1), pois representam maior tempo de acúmulo de DLS e, conseqüentemente, de Cu e de Zn; além de crescimento e absorção destes pela pastagem, em relação à primeira amostragem.

Foram analisados os atributos físico-químicos dessas amostras de solo, em todas as camadas coletadas. A extração sequencial de Cu e de Zn foi efetuada somente nas amostras das três primeiras camadas, porque a partir de 20 cm de profundidade não houve diferença, conforme pré-teste realizado com todas as camadas e tratamentos.

Tabela 3 - Quantidade de dejetos líquido de suíno (DLS) aplicado, correspondente à dose de nitrogênio (N) testada, durante os quatro anos de crescimento da pastagem. Chapecó, SC, 2011

N	Set/2007 a Out/2008 ¹				Out/2008 a Out/2009 ¹				Total		
	Aplicação de DLS				Aplicação de DLS						
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	Subtotal	1 ^a	2 ^a	3 ^a		4 ^a	Subtotal
kg ha ⁻¹ ano ⁻¹ m ³ ha ⁻¹										
100	12,0	20,7	22,1	6,7	61,5	10,5	12,6	15,0	10,0	48,1	109,6
200	23,9	41,3	44,3	13,4	122,9	21,0	25,3	30,0	20,0	96,3	219,2
300	35,9	62,0	66,4	20,2	184,5	31,5	37,9	44,9	29,9	144,2	328,7
400	47,8	82,6	88,5	26,9	245,8	42,0	50,5	59,9	39,8	192,2	438,0
500	59,8	103,3	110,6	33,6	307,3	52,5	61,1	74,8	49,8	238,2	545,5
	Total e média										
	Out/2009 a Out/2010										
N	Aplicação de DLS				Subtotal	Out/2010 a Nov/2011				Total e média (4 anos)	
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a		Subtotal
 m ³ ha ⁻¹										
kg ha ⁻¹ ano ⁻¹ m ³ ha ⁻¹										
100	10,1	10,3	14,1	9,0	43,5	9,4	7,8	7,1	15,0	39,3	192,4 (48)
200	20,2	20,6	28,2	18,0	87,0	18,8	15,7	14,3	30,0	78,8	385,0 (96)
300	30,2	30,9	42,2	26,9	130,2	28,2	23,5	21,4	45,0	118,1	577,0 (144)
400	40,3	41,1	56,5	35,8	173,7	37,6	31,3	28,6	59,9	157,4	769,1 (192)
500	50,4	51,4	70,6	44,8	217,2	47,0	39,2	35,7	74,8	196,7	959,4 (240)

¹Fonte: Adaptado de Miranda (2010). Valores entre parênteses: média das doses aplicadas durante os 4 anos de crescimento da pastagem, em m³ ha⁻¹.

Tabela 4 - Datas da aplicação do dejetos líquido de suíno durante os quatro anos de crescimento da pastagem. Chapecó, SC, 2011

Aplicação	2007/2008 ¹	2008/2009 ¹	2009/2010	2010/2011
1 ^a	25/set/07	18/set/08	21/out/09	29/out/10
2 ^a	21/dez/07	01/dez/08	11/dez/09	10/dez/10
3 ^a	25/fev/08	04/fev/09	11/jan/10	12/jan/11
4 ^a	15/abr/08	25/mar/09	03/mar/10	18/fev/11

¹Fonte: Adaptado de Miranda (2010).

3.2.4 Corte da grama-missioneira-gigante

A partir do corte de uniformização, a pastagem foi cortada periodicamente, sempre que as plantas das parcelas relativas à testemunha atingiam a altura próxima a 20 cm (\pm 5 cm). Os cortes foram efetuados com motosegadeira de parcela com barra de corte de 1,0 m, a uma altura de 7 a 8 cm da superfície do solo. Após serem retiradas as bordaduras das cabeceiras das parcelas, foi efetuado o corte da área útil principal. O material roçado foi retirado da superfície das parcelas com auxílio de ancinhos e feito a separação botânica antes de ser colocado para secar.

De setembro/2007 a outubro/2009 de crescimento da pastagem foram realizados dez cortes, por Miranda (2010). De outubro/2009 a outubro/2010 e de outubro/2010 a novembro/2011 foram realizados seis cortes, em cada um desses dois períodos de crescimento da pastagem, totalizando doze cortes (Tabela 5), nos blocos 2, 3 e 4 do experimento.

Tabela 5 – Datas dos cortes da pastagem com grama-missioneira-gigante, durante Out/2009 a Nov/2011. Chapecó, SC, 2011

Corte	Ano de crescimento da pastagem	
	Out/2009 a Out/2010	Out/2010 a Nov/2011
1°	02/dez/2009	08/dez/2010
2°	11/jan/2010	12/jan/2011
3°	24/fev/2010	10/fev/2011
4°	13/abr/2010	24/mar/2011
5°	01/jul/2010	02/jun/2011
6°	20/out/2010	14/nov/2011

Após cada corte, as amostras da parte aérea das plantas (afilhos e folhas) foram secadas em estufa à temperatura de 65 °C, até massa constante, e imediatamente, determinou-se a produção de MS da parte aérea (Tabela 6).

Tabela 6 – Produção de matéria seca da parte aérea da grama-missioneira-gigante obtida nos cortes efetuados entre outubro/2009 a novembro/2011, em função da aplicação de doses de dejetos líquido de suíno (DLS). Chapecó, SC, 2011

DLS (m ³ ha ⁻¹ ano ⁻¹)	Matéria seca (kg ha ⁻¹)						Total Out/2009 a Out/2010
	1º corte	2º corte	3º corte	4º corte	5º corte	6º corte	
0	615	2.687	2.051	1.580	551	443	7.927
48	1.083	3.237	2.108	1.715	674	428	9.245
96	1.293	3.395	2.944	2.230	891	711	11.464
144	2.849	3.542	2.594	2.716	1.115	863	13.679
192	2.836	3.712	3.268	3.069	1.400	1.020	15.305
240	3.535	3.717	3.962	2.575	1.067	973	15.829
	1º corte	2º corte	3º corte	4º corte	5º corte	6º corte	Out/2010 a Nov/2011
0	511	1.250	788	470	449	256	3.724
48	627	2.449	1.365	1.134	1.229	302	7.106
96	852	1.918	1.184	774	1.047	481	6.258
144	1.568	2.939	1.485	1.805	1.648	516	9.961
192	2.206	3.071	2.007	1.966	1.694	463	11.407
240	2.256	3.363	2.111	3.014	2.281	427	13.452

3.3 Avaliações

3.3.1 Análise físico-química de solo

Após a secagem e a moagem das amostras de solo, foram feitas as seguintes determinações: argila, pH em água; pH em CaCl_2 índice SMP; fósforo (P) e potássio (K) disponíveis; matéria orgânica (MO); alumínio (Al), cálcio (Ca), manganês (Mn) e magnésio (Mg) trocáveis; acidez potencial (H + Al); capacidade de troca de cátions (CTC); saturação de bases, Al e K; estes cinco últimos atributos foram obtidos por cálculo; enxofre (S), cobre (Cu), ferro (Fe), zinco (Zn) e boro (B) disponíveis, conforme metodologias descritas em Tedesco et al. (1995).

3.3.2 Análise de óxido de ferro e de manganês

O solo foi seco e moído em gral de ágata e peneirado em malha 0,230 mm para a determinação dos óxidos de Fe e de Mn (extraível e amorfo).

Para a determinação dos óxidos de Fe e Mn extraível, foi usado o método citrato-ditionito-bicarbonato (SPARKS et al., 1996) com algumas modificações. O procedimento usado foi o seguinte:

- a) pesou-se 1 g de solo e colocou-se em tubo de centrífuga de polipropileno de 50 mL;
- b) adicionaram-se 40 mL da solução de citrato tribásico de sódio bi-hidratado $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 5 mL de solução de bicarbonato de sódio 1 mol L^{-1} ;
- c) aqueceu-se em banho-maria à temperatura entre 75 a 80 °C. A temperatura não deve exceder a 80 °C (precipitação do enxofre);

- d) retirou-se o tubo do banho-maria e adicionou-se 1 g de ditionito de sódio em pó, agitou-se constantemente por 1 minuto e ocasionalmente por 5 minutos. Uma segunda porção de 1 g de ditionito foi adicionada agitando-se da mesma maneira anterior. Uma terceira porção de 1 g foi adicionada com a mesma agitação anterior;
- e) adicionou-se 10 mL de solução saturada de cloreto de sódio e manteve-se o mesmo aquecimento em banho-maria por 5 minutos;
- f) deixou-se esfriar e foi centrifugado durante 10 minutos a 2.000 rpm;
- g) transferiu-se o líquido sobrenadante para balão de 100 mL e completou-se o volume com água destilada;
- h) determinou-se o Fe e Mn em espectrofotômetro de absorção atômica.

Para a determinação dos óxidos de Fe e Mn amorfo foi usado o método do oxalato ácido de amônio (SPARKS et al., 1996) com algumas modificações. O procedimento usado foi o seguinte:

- a) pesou-se 1,5 g de solo e colocou-se em frasco “snap-cap” de 50 mL;
- b) cobriram-se os frascos com papel escuro;
- c) adicionou-se 30 mL de oxalato ácido de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0);
- d) agitou-se por 2 horas a 120 oscilações por minuto;
- e) deixou-se decantar por 10 a 15 minutos;
- f) retirou-se imediatamente 1 mL do líquido sobrenadante;
- g) adicionou-se 25 mL de água destilada;
- h) determinou-se o Fe e Mn em espectrofotômetro de absorção atômica.

3.3.3 Análise de metais do solo e do dejetos líquido de suíno

3.3.3.1 Extração sequencial de cobre e de zinco

A identificação e quantificação das formas químicas do Cu e Zn (extração sequencial) das amostras de solo e de DLS foram efetuadas com base na metodologia descrita em Tessier (1979), com algumas modificações.

O solo e o DLS (aplicado de outubro/2009 a novembro/2011) foram secos em estufa a 45 °C, sendo moídos em gral de ágata e peneirados em malha de 0,230 mm.

Os materiais de laboratório (polietileno e vidro) utilizados nas análises foram imersos com HCl 1:1 por 24 horas e lavados três vezes com H₂O destilada-deionizada.

Os reagentes químicos utilizados na extração dos metais e no preparo da solução de limpeza e das curvas de calibração foram produtos da marca Merck.

Na extração sequencial de Cu e Zn e a determinações desses metais foram usados os procedimentos descritos a seguir:

-Fração solúvel em água – F₁: extração dos metais solúveis em água.

- a) pesou-se 2,0000 g de amostra e acondicionou-se em frasco de polipropileno de centrifuga de 50 mL com tampa de rosquear;
- b) adicionou-se 10 mL de H₂O destilada-deionizada a temperatura de 25 °C;
- c) agitou-se por 1 h em agitador horizontal;
- d) centrifugou-se por 30 minutos a 2.500 rpm;
- e) filtrou-se em conjunto de polietileno com membrana de filtração com orifício de 0,22 µm;

- f) após cada filtração, lavou-se o filtro 3 vezes com H₂O destilada-deionizada;
- g) adicionou-se na solução filtrada 2 gotas de HNO₃ concentrado supra-puro e armazenou-se em frasco de polietileno;
- h) guardou-se a solução filtrada na geladeira até o momento da leitura;
- i) enxaguou-se o resíduo com 20 mL de água destilada-deionizada, agitando horizontalmente, por 5 minutos e após centrifugou-se por 15 minutos a 2.500 rpm, depois desse procedimento descartou-se essa água;
- j) secou-se o resíduo das amostras a 45 °C, até peso constante (12 horas) em estufa com circulação de ar;
- l) pesou-se o resíduo novamente e anotou-se a massa seca.

-Fração trocável – F₂: extração dos metais adsorvidos à superfície dos coloides com ligações eletrostáticas. Embora existam vários tipos de reagentes para extrair a fração trocável, como CaCl₂ ou MgCl₂, o nitrato foi preferencialmente escolhido devido à menor habilidade desse ânion, em relação ao cloreto, em formar complexos (íons pareados) com os metais (DONER, 1978).

- a) adicionou-se 10 mL de Mg(NO₃)₂ 0,1 mol L⁻¹ a pH 7,0 em temperatura de 25 °C;
- b) agitou-se por 1 h em agitador horizontal;
- c) centrifugou-se por 30 minutos, a 2.500 rpm;
- d) filtrou-se em conjunto de polietileno com membrana de filtração com orifício de 0,22 µm;
- e) após cada filtração, lavou-se o filtro 3 vezes com H₂O destilada-deionizada;

- f) adicionou-se na solução filtrada 2 gotas de HNO_3 concentrado supra-puro e armazenou-se em frasco de polietileno;
- g) guardou-se a solução filtrada na geladeira até o momento da leitura;
- h) enxaguou-se o resíduo com 20 mL de água destilada-deionizada, agitando horizontalmente, por 5 minutos e após centrifugou-se por 15 minutos, a 2.500 rpm, depois deste procedimento descartou-se essa água.
- i) secou-se o resíduo das amostras a 45 °C, até peso constante (12 horas) em estufa com circulação de ar;
- j) pesou-se o resíduo novamente e anotou-se a massa seca.

-Fração mineral (oxídica) – F₃: extração dos metais ligados a óxidos.

- a) adicionou-se 20 mL de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0,04 mol L⁻¹ (cloridrato de hidroxilamina), preparado em solução de ácido acético 25 % (v/v) a pH 2,0;
- b) aqueceu-se em banho-maria a 96 °C, por 6 horas;
- c) deixou-se esfriar por 30 minutos;
- d) centrifugou-se por 30 minutos, aproximadamente a 2.500 rpm;
- e) filtrou-se em conjunto de polietileno com membrana de filtração com orifício de 0,22 µm;
- f) após cada filtração, lavou-se o filtro 3 vezes com H_2O destilada-deionizada;
- g) ajustou-se o volume para 20 mL e guardou-se a solução filtrada na geladeira até o momento da leitura;
- h) enxaguou-se o resíduo com 20 mL de água destilada-deionizada, agitando horizontalmente, por 5 minutos e após centrifugou-se por 15

minutos, a 2.500 rpm, depois deste procedimento descartou-se essa água;

i) secou-se o resíduo das amostras a 45 °C, até peso constante (12 horas) em estufa com circulação de ar;

j) pesou-se o resíduo novamente e anotou-se a massa seca.

-Fração orgânica – F₄: extração dos metais ligados em compostos orgânicos, excetos os já extraídos nas frações solúveis e trocáveis.

a) adicionou-se 3 mL de HNO₃ 0,02 mol L⁻¹ e 5 mL de H₂O₂ a 35%, a pH 2,0 ajustado com HNO₃ concentrado;

b) aqueceu-se a 85 °C em banho-maria por 5 h, com agitação ocasional;

c) ajustou-se o volume para 10 mL, usando H₂O destilada-deionizada;

d) centrifugou-se por 30 minutos, a 2.500 rpm;

e) filtrou-se em conjunto de polietileno com membrana de filtração com orifício de 0,22 µm;

f) após cada filtragem, lavou-se o filtro 3 vezes com H₂O destilada-deionizada;

g) guardou-se a solução filtrada na geladeira até o momento da leitura;

h) enxaguou-se o resíduo com 20 mL de água destilada-deionizada, agitando horizontalmente, por 5 minutos e após centrifugou-se por 15 minutos, a 2.500 rpm, depois deste procedimento descartou-se essa água.

i) secou-se o resíduo das amostras a 45 °C, até peso constante (12 horas) em estufa com circulação de ar;

j) pesou-se o resíduo novamente e anotou-se a massa seca.

-Fração residual – F₅: extração dos metais possivelmente presentes em estruturas cristalinas de minerais.

- a) em cadinhos de teflon adicionou-se 3 mL de HNO₃ (concentrado) e 0,5 mL de HClO₄ (concentrado);
- b) aqueceu-se em chapa quente (110 °C) até secar;
- c) acrescentou-se 5 mL de HF e 0,5 mL HClO₄ e aqueceu-se até secar;
- d) adicionou-se 5 mL HCl 6 mol L⁻¹ e 5 mL de H₂O deionizada e aqueceu-se por 10 minutos;
- e) deixou-se repousar por 30 minutos;
- f) filtrou-se em conjunto de polietileno com membrana de filtração com orifício de 0,22 µm;
- g) ajustou-se o volume para 20 mL com H₂O deionizada;
- h) após cada filtração, lavou-se o filtro 3 vezes com H₂O destilada-deionizada;
- i) guardou-se a solução filtrada na geladeira, até o momento da leitura.

Após cada extração, os concentrados foram estocados em frascos de polietileno, para evitar a adsorção dos metais, como ocorre em paredes dos frascos de vidro. Os teores dos metais foram determinados com espectrofotômetro de absorção atômica de chama de ar-acetileno.

Outros procedimentos comuns em todas as extrações sequenciais foram: a) a massa das amostras foi medida em balança de precisão, com quatro dígitos; b) antes da cada extração, as amostras foram pesadas, para a obtenção da massa seca inicial. Isso foi efetuado novamente, após cada extração, para cálculo da massa seca utilizada em cada extração, já que ocorrem perdas de solo durante o processo de extração sequencial.

Os teores dos metais extraídos das diferentes frações foram calculados considerando a massa de solo seco existente durante cada extração (KUMMER, 2008).

3.3.3.2 Teores pseudototais de cobre e de zinco

Os teores pseudototais de Cu e Zn do solo foram obtidos utilizando o método 3050 B (USEPA, 1986). Essa determinação não foi efetuada nas amostras de DLS devido ao pouco volume coletado desse resíduo.

3.3.3.3 Teores totais de cobre e de zinco

Os teores totais de Cu e de Zn do solo e do DLS foram obtidos utilizando $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$ concentrados, para a digestão das amostras. O procedimento foi o mesmo utilizado na digestão da fração residual do procedimento de extração sequencial.

3.3.4 Análise de cobre e de zinco da parte aérea da grama-missioneira-gigante

As amostras de MS da parte aérea da grama-missioneira-gigante, obtidas nos blocos 2, 3 e 4 do experimento foram moídas em moinho de navalhas de aço inoxidável, equipado com peneiras de 2 mm de diâmetro de abertura de malha. Essas amostras foram guardadas em potes plásticos fechados, até serem analisadas. Os teores totais de Cu e Zn foram obtidos segundo a metodologia descrita em Tedesco et al. (1995). A quantidade de Cu e Zn foi obtida multiplicando-se o valor da MS (kg ha^{-1}) pelo teor desses metais.

3.4 Análise estatística

Os resultados dos atributos químicos das amostras de solo e dos teores de Cu e de Zn, obtidos com o procedimento de extração sequencial, foram submetidos à análise de variância, em modelo de parcela subdividida. A parcela principal foi constituída pelas doses de DLS e a subparcela pelas camadas de amostragem do solo. As diferenças entre médias foram comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Os resultados obtidos com o fracionamento de Cu e de Zn do DLS foram submetidos à análise de variância (teste F), em modelo unifatorial, para comparar, dentro de cada fração extraída, as diferenças entre as amostras com e sem aplicações de DLS. As diferenças entre médias foram comparadas pelo teste de LSD ($p < 0,05$).

Os resultados dos teores de Cu do solo com e sem as aplicações de DLS, obtidos com a extração sequencial, foram transformados em percentagem e os valores foram submetidos à análise de variância, em modelo trifatorial. Isso foi efetuado para comparar os efeitos dos fatores: DLS (solo com e sem dejetos), das camadas de solo analisadas (0-5, 5-10 e 10-20 cm) e das frações de Cu obtidas com a extração sequencial (solúvel, trocável, mineral, orgânica, residual e total).

O modelo unifatorial foi utilizado para a ANOVA dos teores e das quantidades de Cu e Zn das plantas, por corte da grama-missioneira-gigante. Complementarmente, foi efetuada a análise de regressão, para avaliar o efeito das doses de DLS.

Os valores de Cu e de Zn do solo, obtidos com a extração sequencial, o HCl e o método 3050 B, foram correlacionados com os teores e quantidades absorvidas pelas plantas, utilizando o modelo de Pearson. As análises estatísticas foram efetuadas com o auxílio do programa CoStat.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Atributos físico-químicos do solo

Os valores dos atributos físico-químicos avaliados no solo não foram influenciados pela interação entre doses de DLS e camadas do solo, exceto o teor de fósforo disponível. Por outro lado, houve efeito isolado do fator dose de DLS no teor de carbono orgânico ou de matéria orgânica (MO). Também houve efeito isolado do fator camada de solo nos atributos relacionados à acidez do solo (pH em água e em CaCl_2 , acidez potencial, Al, Ca e Mg trocáveis) e, conseqüentemente, nos valores da CTC potencial, saturação por bases e por Al; nos teores de argila e de matéria orgânica e de K, S, Zn e Cu.

Os maiores teores e acréscimos de P causados pelas doses de DLS foram verificados até a profundidade de 10 cm e, principalmente, na camada de 0 a 5 cm (Figura 2). Nessa camada, o teor de P aumentou cerca de duas vezes com a aplicação das duas doses maiores que $144 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ($37,9$ a $48,7 \text{ mg kg}^{-1}$), em relação ao observado no solo sem adição de DLS ($21,5 \text{ mg kg}^{-1}$). Nessas doses, o teor de P foi cerca de duas vezes maior que o teor considerado muito alto, para o solo do experimento ($> 18 \text{ mg kg}^{-1}$) (CQFS-RS/SC, 2004). Por outro lado, houve um pequeno decréscimo do teor desse nutriente com a menor dose aplicada ($48 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$), em relação ao solo sem DLS. Essa diferença deve estar relacionada com a maior quantidade de P aplicada no solo sem DLS, sendo que, no total das aplicações de DLS e de P mineral do experimento, foram aplicados $540 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$, no solo sem DLS; e de $320 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$,

na dose de 48 m³ DLS ha⁻¹ ano⁻¹. Além das diferenças de P aplicadas, a quantidade exportada desse nutriente na matéria seca da grama-missioneira-gigante foi maior neste tratamento que na testemunha. Já na camada seguinte, o aumento de P com a aplicação das doses maiores que 144 m³ ha⁻¹ ano⁻¹ foi menor, mas ainda expressivo (de 16 para 20 a 29 mg kg⁻¹).

Na camada de 20 a 30 cm, das doses maiores que 144 m³ ha⁻¹ ano⁻¹, o teor de P aumentou cerca de 44%, em relação à testemunha, indicando maior mobilidade do P no perfil do solo, quando doses elevadas de DLS são aplicadas. No entanto, o maior acúmulo desse nutriente foi na camada de 0 a 10 cm, como também constatado em outros estudos (QUEIROZ et al., 2004; SCHERER et al., 2007; GATIBONI et al., 2008), sendo, em parte, também explicado pela baixa quantidade absorvida de P pela pastagem.

Mais de 60% do P total aplicado com o DLS, geralmente, está na forma inorgânica. Isto ocorre porque os compostos fosfatados orgânicos presentes nesses resíduos são mineralizados pelos microorganismos e parte do P mineral adicionado na ração não é metabolizado pelo suíno (CASSOL et al., 2011).

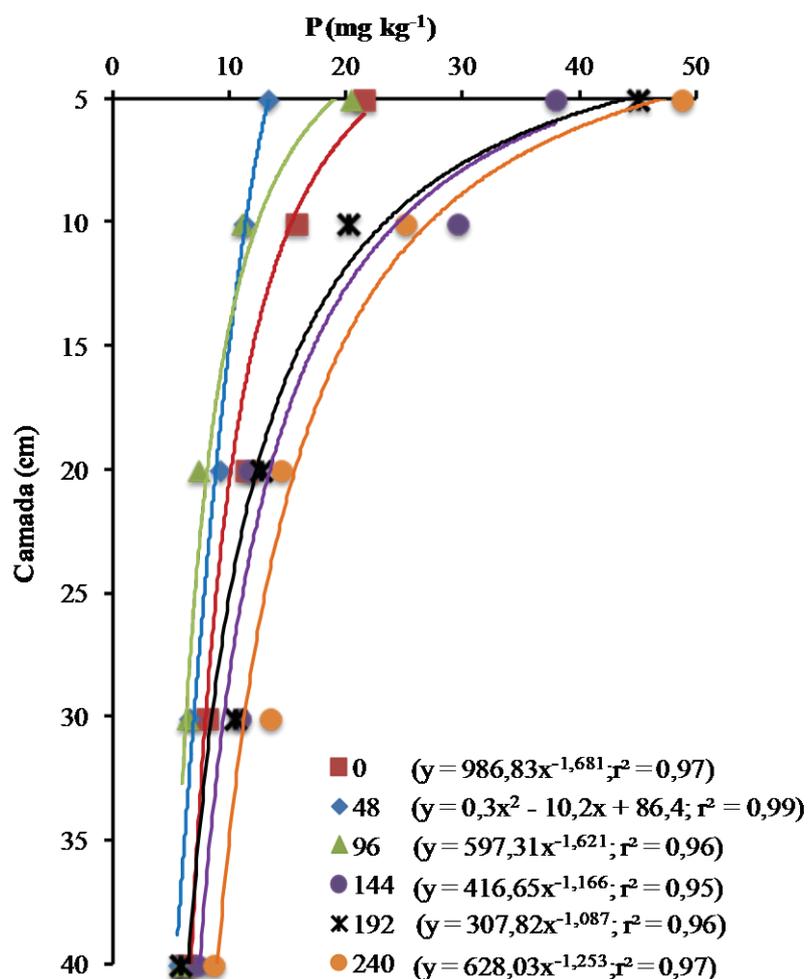


Figura 2 – Teor de fósforo (P) disponível em camadas de um Latossolo, cultivado com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação de diferentes doses de dejetos líquidos de suíno. Chapecó, SC, 2011.

O maior teor de P na camada superficial do solo, também está relacionado com a reação desse nutriente em solos altamente intemperizados, como o Latossolo do experimento. Latossolos têm alto potencial de adsorção de P inorgânico, retendo-o com ligações

químicas estáveis e/ou em compostos de baixa solubilidade (BOLAN, 1985). Entretanto, essa capacidade de adsorção de P pelos coloides minerais é limitada a um valor máximo, que pode ser superado, quando há aplicação de altas doses desse nutriente. Além disso, o aumento do teor de matéria orgânica na camada superficial, devido à aplicação de DLS, sempre na mesma área e/ou por longo tempo, pode diminuir a capacidade de adsorção máxima de fosfato e a energia de ligação desse íon aos grupos funcionais dos coloides inorgânicos do solo (RHEINHEIMER et al., 2003). Esse efeito se deve aos ânions de ácidos orgânicos, que complexam o Fe e/ou o Al da superfície de óxidos, bloqueando os sítios de adsorção de P, resultando em maior concentração desse nutriente na solução do solo (SCHERER et al., 2007). O decréscimo da retenção de P pode resultar em perdas desse nutriente por erosão, ou para camadas subsuperficiais do perfil do solo. No entanto, os resultados do trabalho mostram que, com as três maiores doses de DLS, a movimentação vertical de P foi maior até a profundidade de 10 cm. Isso indica que, após quatro anos da aplicação de doses elevadas de DLS na pastagem, o efeito deste resíduo na adsorção e mobilidade de P foi limitado a essa camada superficial.

O aumento de P observado nos tratamentos com maiores doses de DLS sugere que se deve atentar para o potencial poluente desse elemento, evitando-se a aplicação de altas doses de DLS em pequenas áreas. Deve-se, também, adotar medidas técnicas que permitam maior taxa de infiltração da água no solo, e sistemas de culturas que proporcionem a produção e manutenção de altas quantidades de resíduos vegetais sobre a superfície do solo, a fim de diminuir o escoamento superficial (CERETA et al., 2003) e,

consequentemente, o risco de contaminação de águas superficiais com P de DLS.

Os teores de carbono (C) ou de matéria orgânica do solo (MO) aumentaram com o acréscimo das doses de DLS (Tabela 7). Na maior dose ($240 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$), o incremento de MO foi de 20,3%, em relação à testemunha, nas médias das camadas analisadas entre 0 a 30 cm do solo.

Considerando os teores médios de MS e de C do DLS aplicado na área avaliada (1,9 e 1,9%, respectivamente), a quantidade anual de carbono adicionado com a maior dose ($240 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) foi de 4 t ha^{-1} , quantidade essa semelhante a relatada por Artur et al. (2007). Subtraindo a massa de carbono do solo adubado com a dose de $240 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ (21 t ha^{-1}) pela verificada no solo sem DLS (18 t ha^{-1}), o acréscimo de carbono foi de $3,0 \text{ t ha}^{-1}$, sendo 25% menor do valor médio adicionado ($4,0 \text{ t ha}^{-1}$). Essa diferença, possivelmente, pode estar relacionada com a volatilização desse elemento, na forma de gás carbônico, ou sua lixiviação para camadas mais profundas que 30 cm, não avaliadas no trabalho.

Já, Scherer et al. (2010) observaram que a aplicação de 30 e $60 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ de DLS, em Latossolo, Cambissolo e Neossolo, por 15 e > 20 anos, em plantio direto, estimaram que a aplicação de $45 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ desse resíduo pode representar adição anual máxima de $1,3 \text{ t ha}^{-1}$ de MO. Esse valor é menor ao observado no trabalho, sendo essas diferenças devido a menor dose utilizada no trabalho de Scherer et al. (2010), o baixo teor de MS (3% em média) e de C orgânico do DLS típico da região oeste de Santa Catarina e, possivelmente, ao cultivo

predominante com grãos, cujas raízes adicionam menor quantidade de MO ao solo, em relação as pastagens.

Tabela 7 - Teores de matéria orgânica (MO) e de carbono (g kg^{-1}) e massa (t ha^{-1}) desse elemento, em solo com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação de diferentes doses de dejetos líquido de suíno (DLS). Média das camadas de 0 a 30 cm. Chapecó, SC, 2011

DLS	MO	Carbono	
$\text{m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$	g kg^{-1}	g kg^{-1}	t ha^{-1}
0	28,5 b	16,6 b	18 a
48	32,6 ab	19,0 ab	21 a
96	32,5 ab	18,9 ab	20 a
144	32,4 ab	18,8 ab	20 a
192	31,4 ab	18,2 ab	20 a
240	34,3 a	19,9 a	21 a
C. V. (%)	11,9	9,2	9,0

Médias seguidas de mesma letra, na coluna, não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey. ^{C.V.}: coeficiente de variação.

O acréscimo do teor de MO obtido com o aumento das doses de DLS pode ter sido favorecido pela reatividade dos compostos orgânicos com cátions polivalentes, argilominerais, além da proteção física da argila, fatores que regulam os teores de MO. Solos argilosos e com predomínio de minerais com cargas variáveis, como o Latossolo utilizado no trabalho, têm menores taxas de decomposição de MO. Fisicamente, essa fração do solo é protegida por estar dentro de microagregados, em poros de reduzidos diâmetro e inacessível mesmo a bactérias e suas enzimas. Nesses solos, além da alta proteção física, a MO se encontra, em grande parte, associada à superfície dos minerais de óxidos de Fe e Al, sendo pouco afetada pelo sistema de

manejo do solo, devido à alta estabilidade química, sendo importante fator determinante de estoque de MO em solos tropicais e subtropicais (MIELNICZUK et al., 2000).

O maior teor de MO foi observado até 10 cm de profundidade do solo. Esse acúmulo na camada mais superficial pode ser atribuído a não incorporação do DLS e dos resíduos vegetais ao solo, o que decresce a taxa de mineralização dos compostos orgânicos nos primeiros centímetros superficiais. Adeli et al. (2008), estudando as alterações de atributos químicos de três tipos de solo com aplicação de DLS, durante 15 anos, observaram incremento do teor de MO até a profundidade de 15 cm dos solos.

Resultados semelhantes aos obtidos nesse trabalho foram relatados por Ceretta et al. (2003), com doses de 20 e 40 m³ ha⁻¹ de DLS, aplicadas durante quatro anos, em pastagem natural, em um Alissolo Crômico Órtico típico. Esses autores observaram incremento nos teores de carbono orgânico, na camada 0 a 2,5 cm. Esse efeito também foi relatado por Hati et al. (2006), em tratamento com adubação mineral e resíduos animais, aplicados na dose de 10 t ha⁻¹, em um Vertissolo. Contudo, o aumento de carbono verificado foi na camada de 0 a 15 cm e bastante expressivo (de 4,4 g kg⁻¹, na testemunha para 6,2 g kg⁻¹, com adubação mineral e dejetos animais).

Embora tenha se observado aumento dos teores de MO e de carbono, em função das doses de DLS aplicadas, isto não foi verificado quando os resultados de carbono foram expressos em base de massa (Tabela 7). Isto se deve a diferenças de densidades de solo das camadas analisadas, que variaram de 0,97 a 1,14 g cm⁻³ (Tabela 8). Como mostram os resultados dessa tabela, os valores de C não

variaram entre as camadas analisadas e os valores de densidade do solo são adequados às plantas cultivadas em Latossolo, indicando boa condição física do solo para a pastagem (KLEIN & CÂMARA, 2007). Além disso, os valores obtidos foram menores que o relatado por Portugal et al. (2010). Entretanto, os valores obtidos não estão de acordo com os relatados por Arruda et al. (2010), em Latossolo Vermelho distroférico, adubado com 50, 100 e 200 m³ ha⁻¹ de DLS, e que observaram valores de densidade do solo entre 1,34 e 1,50 g cm⁻³, sem efeito de doses de DLS, sendo esse último considerado por Klein e Câmara (2007), prejudicial ao desenvolvimento de plantas (> 1,40 g cm⁻³).

Tabela 8 – Densidade do solo, teor (%) e massa de carbono (t ha⁻¹) em solo com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação de diferentes doses de dejetos líquidos de suíno. Média das doses. Chapecó, SC, 2011

Camada cm	Densidade ¹	Carbono	
	g cm ⁻³	% (m/m)	t ha ⁻¹
0-10	1,09 ab	2,15 a	23,49 a
10-20	1,13 a	1,77 a	20,07 a
20-30	1,14 a	1,78 a	20,30 a
30-40	0,97 b	1,72 a	16,79 a
C. V. (%)	4,90	9,22	9,01

¹ Fonte adaptado de Agne (2013). Médias seguidas de mesma letra, na coluna, não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey. C.V.: coeficiente de variação.

Na média das doses, os valores dos atributos do solo relacionadas com a acidez (pH em água e CaCl₂, Índice SMP e H + Al, Al trocável, saturação por bases e por Al e Mn) indicam menor acidez nas camadas de 0 a 5 cm e de 30 a 40 cm, enquanto que as situadas entre 5 a 30 cm, a acidez aumenta. Nessa maior acidificação

esta relacionada com os maiores teores de Ca e de Mg nas camadas compreendidas entre 5 a 30 cm (Tabela 9), como constatado em outros estudos com DLS (CERETTA et al., 2003; LOURENZI et al., 2011). Isso tem sido atribuído à alta reatividade desses dois cátions com os constituintes minerais e orgânicos do solo, o que contribui para retenção desses elementos na matriz do solo (BERTOL et al., 2011).

A menor acidez verificada na camada superficial (0 a 5 cm) não coincide com o relatado por Queiroz et al. (2004) e Scherer et al. (2007). Esses últimos autores observaram decréscimo de 0,6 unidades de pH em água, na camada de 0-10 cm, após quatro anos de aplicação de DLS, em um Latossolo Vermelho distroférrico típico, enquanto que o Al trocável, no mesmo período e camada, aumentou $0,8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. Possivelmente, esse efeito é devido a maior decomposição da MO e geração de ácidos orgânicos, dióxido de carbono e água, na camada mais superficial do solo. O ácido carbônico formado com a reação do dióxido de carbono com a água reage com os carbonatos de cálcio e magnésio do solo, formando bicarbonatos solúveis, que podem lixiviar, aumentando a acidez do solo superficial e os teores desses cátions em camadas mais profundas (LOPES, 1995).

Tabela 9 - Atributos físico-químicos de camadas de solo, cultivado com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação de diferentes doses de dejetos líquido de suíno (DLS). Média das doses. Chapecó, SC, 2011

Atributo	Unidade	Camada de solo (cm)														
		0-5			5-10			10-20			20-30			30-40		
		sDLS	cDLS	sDLS	cDLS	sDLS	cDLS	sDLS	cDLS	sDLS	cDLS	sDLS	cDLS	sDLS	cDLS	
pH H ₂ O ^{***}		5,2	5,1	5,7	5,4	5,9	5,5	5,7	5,3	5,7	5,7	5,3	5,2	5,1		
pH CaCl ₂ ^{**}		4,7	4,7	4,9	4,9	5,0	4,8	4,9	4,5	4,9	4,9	4,5	4,5	4,3		
Ind SMP ^{**}		5,4	5,3	5,7	5,6	5,8	5,5	5,7	5,4	5,7	5,7	5,4	5,0	5,3		
Argila ^{****}	g kg ⁻¹	628	552	650	605	707	663	817	777	834	834	777	834	794		
MO [*]		36,0	38,7	31,5	36,9	26,5	31,3	27,0	31,3	27,0	31,3	27,0	27,0	30,2		
K ^{(0)*}	mg kg ⁻¹	239,0	195,0	303,0	171,0	227,0	114,2	165,0	89,4	97,0	89,4	97,0	97,0	54,6		
Al ^{**}	cmol _c kg ⁻¹	0,6	0,6	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	1,0	0,6	0,0	1,0	0,6	2,2		
Ca [*]		5,1	5,4	4,1	5,3	5,3	4,7	4,3	3,8	2,6	4,3	3,8	2,6	2,3		
Mg ^{***}		3,3	3,5	3,7	3,5	3,8	3,3	2,1	2,6	1,7	2,1	2,6	1,7	1,2		
H + Al ^{****}		8,9	10,2	5,9	7,4	5,6	7,5	6,2	9,0	9,2	6,2	9,0	9,2	14,4		
CTC ^{**}		18,0	19,6	14,4	16,6	15,4	15,7	13,1	15,5	13,8	13,1	15,5	13,8	18,0		
V ^{***}	%	50,0	48,9	59,5	55,4	63,2	51,8	52,8	42,4	33,6	52,8	42,4	33,6	21,6		
% K [*]		3,3	2,6	5,3	2,6	3,7	1,8	3,2	1,5	1,8	3,2	1,5	1,8	0,8		
% Al ^{**}		7,9	6,7	0,0	4,0	0,0	5,3	0,0	14,4	10,0	0,0	14,4	10,0	37,2		
S ^{****}	mg kg ⁻¹	12,5	19,0	7,5	8,7	5,5	5,9	6,0	10,1	12,5	6,0	10,1	12,5	14,2		
B ^{ns}		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5		
Mn ^{ns}		5,7	12,1	8,1	9,8	8,0	8,8	6,6	9,7	8,1	6,6	9,7	8,1	11,2		
Zn ^{**}		6,1	8,3	2,8	3,7	1,4	2,0	1,4	2,3	1,4	1,4	2,3	1,4	2,0		
Cu [*]		2,6	4,0	1,3	2,5	1,9	2,3	2,6	2,6	2,9	2,6	2,6	2,9	2,8		

sDLS: sem aplicação de DLS. cDLS: média das doses de 48, 96, 144, 192 e 240 m³ DLS ha⁻¹ ano. ^{ns}: não significativo. ^{***}, ^{****}: significativo a 5 % de probabilidade pelo teste F; Al, Ca, Mn e Mg trocáveis; (H + Al): estimado a partir do Ind. SMP; CTC é potencial (pH 7,0); saturação por bases: soma de cátions; saturação por Al: relativa a CTC efetiva; K, S, B, Zn e Cu disponíveis. ⁽¹⁾ Dados transformados: K + 100.

Comparando o solo sem DLS com a média das doses de DLS, constata-se que a diminuição dos valores de pH em água (0,1; 0,3; 0,4; 0,4 e 0,1 unidades, nas camadas de 0-5, 5-10, 10-20, 20-30 e 30-40 cm, respectivamente) foram pequenas nas camadas mais ácidas (0 a 5 e 30 a 40 cm) (Tabela 9), indicando que a aplicação do dejetos não afetou tanto a acidez do solo nessas camadas. Entretanto, na média das camadas, o valor do pH em água foi de 5,6, no solo sem DLS; e de 5,2, na média das doses aplicadas de DLS, indicando que sucessivas aplicações de DLS tendem a diminuir o pH do solo, a longo prazo.

Os efeitos da acidificação do solo sobre os valores de Al trocável podem ser atribuídos ao processo de nitrificação e a dinâmica do N no solo, que acidificam o solo. Os valores de saturação por Al, observados até 20 cm de profundidade, foram menores que os 10% preconizados para que esse atributo possa indicar limitação para pastagens perenes (CQFS-RS/SC, 2004). Assim, os resultados obtidos indicam que o teor de Al do solo do experimento não representa limitação para o crescimento das plantas avaliadas, pois as raízes crescerão em um ambiente favorável em todas as camadas avaliadas.

O teor de K disponível do solo diminuiu no solo com DLS em relação ao solo sem DLS. Entretanto, na camada de 0 a 5 cm foi observado o menor decréscimo desse cátion em relação as demais camadas (Tabela 9). O maior teor de K nessa camada está relacionado com o postulado por Franchini et al. (1999), que atribuem esse efeito a liberação de ácidos orgânicos da MO, na superfície do solo, o que resulta em acúmulo de K devido a maior lixiviação de cátions

bivalentes ou trivalentes, decorrente da combinação desses com os compostos orgânicos solúveis.

Na camada compreendida entre 0 a 5 cm, os teores de K, na média das doses, foram pouco maiores que 180 mg kg^{-1} , teor estabelecido para a classe de interpretação muito alto desse nutriente, considerando a CTC do solo do experimento (CQFS-RS/SC, 2004).

Quando comparado os teores de K obtidos no solo com DLS coletado após dois anos com os obtidos após quatro anos de aplicação de DLS ($293,6$ e $195,0 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente, na camada de 0 a 5 cm), constata-se que o teor desse cátion decresceu em cerca de 33%, nessa última amostragem. Isso deve estar relacionado com a absorção de K pela grama-missioneira-gigante e com a menor concentração desse nutriente, em relação à do N, na MS do DLS aplicado (Tabela 2).

Devido ao alto teor de argila (552 a 794 g kg^{-1}) e elevado valor de CTC (17 a $19 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) do solo do experimento, o teor de K do solo concentrou na camada de 0 a 5 cm (Tabela 9). Além desses fatores, a redução do teor de K, observada nos últimos dois anos, também deve ter influenciado a menor lixiviação deste cátion ao longo do perfil do solo, já que este processo é diretamente proporcional ao teor inicial desse elemento no solo (WERLE et al., 2008). Os resultados obtidos estão de acordo com Scherer et al. (2007) que não verificaram acúmulo de K em Latossolo com aplicações anuais de 40 e $115 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de DLS, num período de quatro anos.

O baixo acúmulo de K no solo do experimento está, principalmente, relacionado com a grande quantidade de K exportada pela grama-missioneira-gigante. Esse último efeito foi constatado por

Ceretta et al. (2003), que explicaram a diminuição dos teores de K do solo adubado com DLS, pela alta taxa de absorção de K da pastagem natural e conseqüente maior exportação de K da área com DLS em relação a área sem adubação com este resíduo.

Os valores de saturação por bases do perfil do solo acompanhou a variação dos outros atributos de acidez, como o pH, sendo maior nas camadas de 5 a 20 cm e menor na camada mais superficial e mais profunda do solo (Tabela 9). Essa variação da saturação por bases também acompanhou o decréscimo dos valores de CTC potencial do solo. Já o decréscimo dos valores da CTC com o aumento da profundidade do solo está relacionado ao decréscimo do teor de MO nas camadas mais profundas (Tabela 9).

O maior valor de saturação por bases (55,4%) no solo com DLS foi verificado na camada de 5 a 10 cm. No entanto, esse valor foi menor que o considerado adequado (65%) para gramíneas de estação quente (CQFS-RS/SC, 2004).

Os teores de Zn e de Cu disponíveis foram maiores na camada de 0 a 5 cm, acompanhando a variação de MO do perfil do solo (Tabela 9). Possivelmente, essa maior concentração de Zn se deve aos menores valores de pH e a ciclagem desse nutriente na camada superficial (0 a 5 cm), além da retenção de Zn em compostos de C orgânico, relacionados com a maior CTC dessa camada (Tabelas 8 e 9).

O aumento no teor de Zn no solo é devido à alta quantidade desse metal adicionada com o DLS que, nos quatro anos de experimento, correspondeu a 5, 9, 14, 20 e 23 kg ha⁻¹ de Zn, nas doses de 48, 96, 144, 192 e 240 m³ ha⁻¹ ano⁻¹, respectivamente. Como se

sabe, o Zn é um dos componentes principais da ração dos suínos, sendo oferecido como suplemento mineral (SCHERER et al., 2007), o que explica a adição dessas quantidades nas doses testadas. Assim, o maior acúmulo de Zn das camadas superficiais também está relacionado com a aplicação de DLS.

Comparando o teor Zn do solo obtido na média das doses de DLS com o teor do solo sem adição desse resíduo, constatam-se incrementos de 2,2 e 0,9 mg kg⁻¹, nas camadas de 0 a 5 e 5 a 10 cm, respectivamente (Tabela 9). Além disso, esses resultados mostram que a migração do Zn no perfil do solo com DLS é muito baixa, pois o maior acúmulo foi de 0 a 5 cm, como constatado em outros trabalhos (MATTIAS, 2006; SCHERER et al., 2009).

A retenção de Zn no solo resulta de vários processos, que interagem e são influenciados por certos atributos do solo, como o pH, o teor de MO, o teor e tipo de argila e de óxidos e a CTC (SOUZA et al., 2006). A elevação do pH aumenta as cargas negativas de solos com cargas variáveis e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção de Zn, além de insolubilizar esse metal; os minerais de argila, os óxidos e a MO, também afetam a CTC influenciando a adsorção de Zn, além da formação de substâncias complexas, solúveis e insolúveis, resultantes da combinação do Zn com as substâncias húmicas e os óxidos. O principal atributo físico que influencia a reatividade de um elemento no solo é a superfície específica das partículas (WANG & HARRELL, 2005). Nas condições desse trabalho, a superfície específica pode ser inferida a partir do teor de argila, que é elevado ao longo do perfil avaliado (Tabela 9). Como essa fração do solo tem pequeno diâmetro e alta área específica, esse fator também,

possivelmente, contribuiu para a maior adsorção de Zn, principalmente, nas camadas mais profundas do solo, onde o teor de argila foi maior.

Da mesma forma que o observado com o Zn, o tempo de aplicação de DLS também influenciou os teores de Cu. A diferença entre o teor desse metal do solo sem DLS e o teor obtido com a média das doses de DLS foi de 1,4; 1,2 e 0,4 mg kg⁻¹, na camada de 0 a 5, 5 a 10 e 10 a 20 cm, respectivamente (Tabela 9). Esses resultados mostram que a aplicação de DLS proporcionou maior acúmulo desse elemento nos 10 cm superficiais, afetando o perfil do solo de forma mais acentuada que a do Zn. Esses resultados são similares aos de outros trabalhos (MATTIAS, 2006; GIROTTO, 2007; SCHERER et al., 2010; CASSOL et al., 2011). Assim como o Zn, esse aumento foi devido à quantidade de Cu do DLS e as doses elevadas aplicadas. Após 4 anos de condução do experimento foram adicionados 4, 7, 11, 16 e 19 kg ha⁻¹ de Cu, nas doses de 48, 96, 144, 192 e 240 m³ ha⁻¹ ano⁻¹ de DLS, respectivamente.

Os teores de Zn e Cu disponíveis do solo foram muitas vezes maiores dos considerados adequados (0,5 e 0,4 mg kg⁻¹, respectivamente, (CQFS-RS/SC; 2004). Como comentado, o acúmulo desses metais foi, principalmente, nos primeiros 5 cm superficiais. Embora isto decresça o risco de contaminação das águas subterrâneas, por outro lado, potencializa o risco de contaminação de plantas e de águas superficiais, podendo ingressar na cadeia trófica. Assim, esses resultados reforçam que a definição da dose e do tempo de aplicação de DLS deve considerar o risco de contaminação do solo e dos mananciais com estes metais (CASSOL et al., 2011).

4.1.1 Teores de óxido de ferro e manganês

Os teores de Fe_2O_3 do solo, extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-DCB}$) e o extraído com oxalato ácido de amônio ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-OAA}$) não variaram com a dose de DLS e nem com a camada avaliada (Tabelas 10 e 11). No entanto, a importância da análise desses atributos consiste em caracterizar o perfil do solo estudado, já que eles interferem no fracionamento dos metais.

O teor de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-OAA}$ foi menor que o de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-DCB}$, resultando baixa razão $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-OAA} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-DCB}$ (valor máximo de 0,07). Isso evidencia o predomínio de forma mais cristalinas de óxidos de ferro, características de solos em avançado estágio de intemperismo e estando esse relacionado à fração argila do solo (VENDRAME et al., 2011).

Tabela 10 - Teor de óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de manganês (MnO) em Latossolo com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação de diferentes doses de dejetos líquidos de suíno. Média das doses. Chapecó, SC, 2011

Óxido	Camada de solo					C.V.
	0-5	5-10	10-20	20-30	30-40	
g kg^{-1}	cm					%
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{(1)}$	44,67 ^{ns}	44,80	44,90	54,07	54,55	22,5
$\text{MnO}^{(1)}$	1,68*	1,72	1,46	2,10	1,89	30,9
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{(2)}$	3,57 ^{ns}	3,57	3,45	3,57	3,57	5,1
$\text{MnO}^{(2)}$	0,46 ^{ns}	0,46	0,44	0,46	0,46	5,1

^{ns}: não significativo. * significativo a 5 % de probabilidade pelo teste F. ^{C.V.} coeficiente de variação. ⁽¹⁾ Extraído com ditionito-citrato-bicarbonato. ⁽²⁾ Extraído com oxalato ácido de amônio.

O teor de óxido de manganês (MnO) do solo, extraído com ditionito-citrato-bicarbonato (MnO-DCB), variou com a camada

analisada (Tabela 10), porém não foi influenciado pelas doses de DLS (Tabela 11). Por outro lado o teor de MnO, extraído com oxalato ácido de amônio (MnO-OAA) não variou em função das camadas e nem das doses de DLS (Tabelas 10 e 11).

Na camada de 20 a 30 cm e na média das doses, foi observado o maior valor do teor de MnO-DCB do solo. A diferença do teor desse óxido entre o solo sem e com DLS, na média das doses aplicadas, foi 0,42 g kg⁻¹.

Tabela 11 - Teor de óxido de ferro (Fe₂O₃) e óxido de manganês (MnO) em solo com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação de diferentes doses de dejetos líquido de suíno. Média das camadas amostradas. Chapecó, SC, 2011

Óxido	Dejeto líquido de suíno						C.V.
	0	48	96	144	192	240	
g kg ⁻¹	m ³ ha ⁻¹ ano ⁻¹						%
Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾	55,47 ^{ns}	60,51	45,03	44,90	45,93	39,83	22,5
MnO ⁽¹⁾	2,04 ^{ns}	1,76	1,42	1,76	2,11	1,62	30,9
Fe ₂ O ₃ ⁽²⁾	3,57 ^{ns}	3,57	3,43	3,57	3,57	3,57	5,1
MnO ⁽²⁾	0,46 ^{ns}	0,46	0,44	0,46	0,46	0,46	5,1

^{ns}: não significativo a 5 % de probabilidade pelo teste F. ^{C.V.}: coeficiente de variação.

⁽¹⁾ Extraído com ditionito-citrato-bicarbonato. ⁽²⁾ Extraído com oxalato ácido de amônio.

4.2 Acúmulo, frações e disponibilidade de cobre e de zinco no solo

4.2.1 Quantidade aplicada de cobre e de zinco

As quantidades aplicadas de Cu e de Zn com os DLS, durante os quatro anos de condução do experimento, constam na Tabela 12. Os resultados dessa tabela mostram que as quantidades médias aplicadas desses metais variaram de 0,9 e de 1,1 ($48 \text{ m}^3 \text{ DLS ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) a 4,7 e a 5,8 $\text{kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ($240 \text{ m}^3 \text{ DLS ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$), respectivamente.

As quantidades aplicadas de Cu e de Zn foram menores que o máximo preconizado pela União Europeia e pela Agência americana de proteção ambiental (USEPA), que estabeleceram os limites anuais de 12 e 30 $\text{kg Cu ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ e de 75 e 140 $\text{kg Zn ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, respectivamente, para aplicações desses metais em solos (CEC, 1986; USEPA, 1993).

Com as doses testadas do DLS utilizado no trabalho, seriam necessários 25 ($240 \text{ m}^3 \text{ DLS ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) a 134 anos ($48 \text{ m}^3 \text{ DLS ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$), para que fosse atingida a quantidade acumulada de Cu permitida pela União Europeia (120 kg ha^{-1} ; CEC, 1986). Já para atingir a quantidade máxima acumulada de Zn permitida por essa união de países europeus (300 kg ha^{-1} ; CEC, 1986), com as doses testadas do DLS utilizado no trabalho seriam necessários 52 ($240 \text{ m}^3 \text{ DLS ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) a 273 anos ($48 \text{ m}^3 \text{ DLS ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$). Esse tempo é semelhante ao estimado com as quantidades máximas de Cu e de Zn (137 e 445 kg ha^{-1} , respectivamente) toleradas pela Resolução nº 375, do CONAMA (2006), para solos com aplicação de resíduos orgânicos, no Brasil. Com base nessa legislação, o tempo estimado para a

aplicação de DLS, nas condições do trabalho, seria de 29 ou 77 (240 m³ DLS ha⁻¹ ano⁻¹) a 152 ou 404 anos (48 m³ DLS ha⁻¹ ano⁻¹), respectivamente, para Cu e Zn.

Por outro lado, nos Estados Unidos, a quantidade acumulada permitida para a aplicação de Cu e Zn no solo é maior que o estabelecido pela União Europeia e pelo CONAMA, sendo de 1.500 (Cu) e 2.800 (Zn) kg ha⁻¹ (USEPA, 1993). Com base nesses limites e com as doses testadas no trabalho, seriam necessários 319 ou 483 (240 m³ DLS ha⁻¹ ano⁻¹) a 1.666 ou 2.545 anos (48 m³ DLS ha⁻¹ ano⁻¹), para que as quantidades acumuladas de Cu e de Zn, respectivamente, fossem iguais às permitidas.

Tabela 12 – Quantidade de cobre (Cu) e de zinco (Zn) aplicados com diferentes doses de dejetos líquidos de suíno (DLS), nos quatro anos do experimento. Chapecó, SC, 2011

Metal	DLS (média de quatro anos; m ³ ha ⁻¹ ano ⁻¹)				
	48	96	144	192	240
kg ha ⁻¹				
set/2007 a out/2008 ¹				
Cu	0,4	0,9	1,4	1,9	2,4
Zn	0,8	1,7	2,5	3,3	4,2
out/2008 a out/2009 ¹				
Cu	0,4	0,8	1,2	1,6	2,1
Zn	1,4	2,8	4,2	5,6	7,0
out/2009 a out/2010.....				
Cu	1,8	3,6	5,5	7,3	9,1
Zn	1,2	2,4	3,6	4,9	6,1
out/2010 a nov/2011.....				
Cu	1,0	2,0	3,1	5,2	5,1
Zn	1,2	2,3	3,5	6,0	5,9
Total.....				
Cu	3,6	7,3	11,2	16,0	18,7
Zn	4,6	9,2	13,8	19,8	23,2

¹ Fonte Adaptado de Miranda (2010).

4.2.2 Acúmulo de cobre e de zinco no solo

Os resultados da ANOVA mostraram que os teores de Cu e de Zn extraídos do solo, utilizando o HCl 0,1 mol L⁻¹ (Cu_{HCl} e Zn_{HCl}, respectivamente) e o método 3050 B (Cu_{3050B} e Zn_{3050B}, respectivamente), não foram influenciados pela interação entre as doses de DLS e as camadas do solo (p = 0,5252 e 0,2111 para Cu, respectivamente; e p = 0,9226 e 0,4005 para Zn, respectivamente). Também não houve efeito isolado do fator dose de DLS nos teores de Cu e de Zn extraídos do solo, utilizando esses dois métodos (p = 0,0508 e 0,8474 para Cu, respectivamente; p = 0,6177 e 0,3590, para Zn, respectivamente). Houve efeito isolado do fator camada de solo nos teores de Cu e de Zn extraídos com os dois métodos utilizados, exceto o teor desse último extraído com o método 3050 B (p = 0,2612) (Tabelas 13 e 14).

Embora não houve efeito de doses de DLS nos teores de Cu_{HCl} e de Zn_{HCl}, os teores desses metais aumentaram com a aplicação desse resíduo, em relação ao solo sem DLS (Tabela 13). Os resultados dessa tabela mostram que as 16 aplicações de DLS, efetuadas durante os quatro anos do experimento, aumentaram os teores de Cu_{HCl}, em 0,5 (ou 56%, na camada de 0 a 5 cm); 0,9 (ou 92%, na camada de 5 a 10 cm) e 0,2 (ou 24%, na camada de 10 a 20 cm) vezes, quando se compara o teor de Cu, obtido na média das doses, com o teor desse metal no solo sem adição de DLS (Tabela 12).

O maior acúmulo de Cu observado na camada de 5 a 10 cm está relacionado à baixa solubilidade dos compostos formados entre esse metal e alguns ânions, como os ligantes orgânicos

(LEGROS et al., 2010 a) ou compostos de enxofre reduzidos (Cu_2S). Esses autores, utilizando especiação química em análise de íons de solos com DLS, observaram que esse metal predomina forma de sulfeto. Conforme Legros et al. (2010 a), esse composto tem baixa solubilidade no solo, mesmo em condições aeróbicas e quando o pH do solo é superior a 4,5.

Tabela 13 - Teores de cobre (Cu) e de zinco (Zn), extraídos com ácido clorídrico (HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), de camadas de um Latossolo cultivado com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação anuais de diferentes doses de dejetos líquido de suíno (DLS). Chapecó, SC, 2011

Camada cm	DLS (média de quatro anos)						Média ²	Média ³	C.V.	
	0	48	96	144	192	240				
	m ³ ha ⁻¹ ano ⁻¹						%			
	Cu (mg kg ⁻¹) ¹									
0-5	2,6	3,2	3,1	4,3	4,6	5,0	3,8*	4,1 ^{ns}	5,1	
5-10	1,3	2,2	2,2	2,1	2,8	3,0	2,3	2,5	3,6	
10-20	1,9	2,2	2,0	2,4	2,6	2,5	2,3	2,4	3,8	
Média	^{NS} 1,9	2,5	2,5	2,9	3,3	3,5	2,8	3,0	-	
C.V. (%)	6,2	1,0	1,5	7,6	1,3	5,5	21,3	12,7	-	
	Zn (mg kg ⁻¹) ¹									
0-5	6,1	9,6	9,6	7,7	7,5	7,0	7,9*	8,2 ^{**}	15,0	
5-10	2,8	4,0	5,1	2,8	3,2	3,5	3,5	3,7	10,1	
10-20	1,4	2,2	2,8	1,7	1,5	1,9	1,9	2,0	4,7	
Média	^{NS} 3,4	5,2	5,8	4,1	4,0	4,1	4,5	4,6	-	
C.V. (%)	16,8	5,1	5,2	1,5	7,2	10,3	18,8	9,4	-	

^{NS}: médias na linha não diferem entre si pelo teste F ($p < 0,05$). ns: médias na coluna não diferem entre si pelo teste F ($p < 0,05$). * e **: significativo a 5 e 1 % de probabilidade pelo teste F, respectivamente, na coluna. C.V.: coeficiente de variação. ¹: Dados transformados: Cu + 10 e Zn + 10. ²: média de todas as doses de DLS (inclusive o zero). ³: média das doses com DLS.

Já, os teores de Zn_{HCl} aumentaram em 0,3 (ou 35%, na camada de 0 a 5 cm); 0,3 (ou 33%), na camada de 5 a 10 cm) e 0,4 (ou 44%, na camada de 10 a 20 cm) vezes, em relação ao teor obtido na

média das doses (Tabela 13). Esses resultados indicam distribuição diferenciada desses metais no perfil do solo. Enquanto que os maiores aumentos dos teores de Cu_{HCl} foram na camada de 5 a 10 cm (92%), sendo menores na camada de 10 a 20 cm (24%), os aumentos de Zn_{HCl} foram semelhantes nas três camadas analisadas, indicando maior distribuição desse metal no perfil de solo analisado (0 a 20 cm).

A maior distribuição de Zn no perfil do solo está relacionada com a solubilidade dos compostos e formas iônicas que esse metal se encontra em solos adubados com DLS (LEGROS et al., 2010 b). Em estudos utilizando especiação química de solo com DLS, estes autores identificaram a presença de três formas principais de Zn: 49% ligado à MO; 37% em hidróxidos de Zn amorfos e 14% na forma de esfalerita. Essas formas são solúveis em condições aeróbias e em solos com variação de pH entre 5,0 a 8,0 (LEGROS et al., 2010 b), o que está de acordo com a maior migração desse metal observada no perfil do solo (Tabela 13).

Adicionalmente, Legros et al. (2013) concluíram que algumas características que variam entre as camadas do perfil solo e como a maior concentração de carbono orgânico na superfície (4 t ha^{-1} , na maior dose de DLS adicionado) influenciam nos mecanismos de adsorção de Zn e, conseqüentemente, na sua movimentação no perfil do solo. Já, Popovic & Jensen (2012) atribuíram o maior acúmulo de Zn, em camadas mais profundas do solo, a associação desse metal com partículas de menor tamanho (diâmetro $< 25 \mu\text{m}$), em relação ao Cu. Assim, esse mecanismo e as formas solúveis de Zn podem ter favorecido a maior migração no perfil do solo, em relação ao Cu, que,

por outro lado, forma compostos com menor solubilidade em solos com DLS (LEGROS et al., 2010 b).

A diferença de solubilidade entre esses metais tem implicações nos riscos de contaminação ambiental, em solos com DLS. A maior solubilidade do Zn pode favorecer a lixiviação desse metal, o que, a longo prazo, pode representar risco de contaminação das águas subterrâneas (BERTOL et al., 2007; GIROTTO et al., 2010 b; LEGROS et al., 2010 b).

Legros et al. (2013) constataram acúmulo desse metal na camada de 20 a 60 cm, após 5 anos da aplicação de DLS (68 e 163 m³ ha⁻¹ ano⁻¹) em um Cambissolo, cultivado com grama (*Stenotaphrum dimidiatum*). Por outro lado, o acúmulo superficial de Cu, em solos com DLS, tem favorecido o transporte desse metal em sedimentos erodidos ou em águas de escoamento superficiais, representando riscos de contaminação ambiental dos corpos hídricos superficiais (BASSO et al., 2005; CERETTA et al., 2005; BERTOL et al., 2007; GIROTTO et al., 2010 b).

No caso dos teores de Cu_{HCl}, houve efeito de dose ao nível de significância de 5,2%, o qual é muito semelhante ao utilizado no trabalho (5% ou p = 0,0500). Conforme ilustrado na figura 3, isso indica que a aplicação continuada de DLS está proporcionando incremento nos teores de Cu no solo, porém, com maior concentração nas camadas superficiais (Tabela 13).

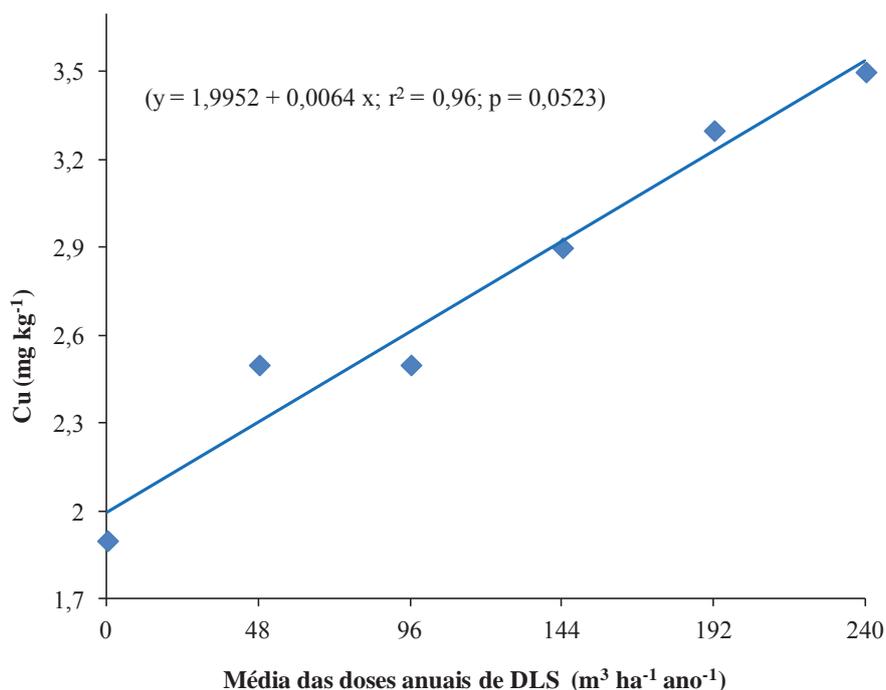


Figura 3 - Teor de cobre (Cu) extraído com ácido clorídrico (HCl 0,1 mol L⁻¹) de camadas de um Latossolo cultivado com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação anuais de diferentes doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Média das camadas analisadas de 0 a 20 cm e das doses anuais de DLS. Chapecó, SC, 2011.

Os teores de Cu_{HCl} no solo aumentaram linearmente com o aumento das doses de DLS (Figura 3). A equação ajustada com os resultados ilustrados nessa figura ($y = 1,9952 + 0,0064x$) estima que o teor deste metal aumente 0,0064 mg ou 6,4 µg kg⁻¹, com o acréscimo de 1,0 m³ de DLS ha⁻¹ ano⁻¹. Na dose de 48 e 240 m³ DLS ha⁻¹ ano⁻¹, os teores de Cu aumentaram em 0,3 e 1,5 mg kg⁻¹, sendo 15 e 77%, respectivamente, maiores que o observado no solo sem DLS. Com a menor e a maior dose de DLS utilizado no trabalho, seriam necessários 200 ou 666 (48 m³ DLS ha⁻¹ ano⁻¹) a 40 ou 133 anos (240

$\text{m}^3 \text{DLS ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$), para que fossem atingidos os valores de prevenção (60 mg kg^{-1}) e de investigação (200 mg kg^{-1}), respectivamente, estabelecidos para solos agrícolas, na Resolução nº 420 do CONAMA (CONAMA, 2009). Esses resultados indicam que aumentar a dose de DLS para suprir N ou outro nutriente, implica em aumento linear de Cu no solo, o que preocupa em áreas com adubações excessivas e prolongadas durante muitos anos devido ao risco de contaminação ambiental.

Na média das doses de DLS, nas camadas de 0 a 5, 5 a 10 e 10 a 20 cm foi verificado aumento dos teores de Cu e de Zn, que representam 3,8, 3,0 e 1,3 (Cu) e 4,3 1,8 e 1,2 (Zn) vezes, respectivamente, os teores considerados adequados para as culturas em geral, que correspondem a 0,4 (Cu) e 0,5 (Zn) mg dm^{-3} (CQFS-RS/SC, 2004).

Por outro lado, os resultados obtidos, também, evidenciam que mesmo no solo sem DLS, os teores de Cu e de Zn já eram altos (Tabela 13), sendo várias vezes maiores que os considerados adequados para as culturas. Esses elevados teores de Cu e de Zn do solo sem DLS devem estar relacionados, principalmente, com os fatores geológicos e pedogenéticos do solo do experimento (HUGEN, 2010). O solo da área experimento é formado a partir do basalto (rocha magmática). Essa rocha é rica em minerais ferromagnesianos, que, com o processo de intemperismo, originam vários argilominerais e óxidos ricos em metais (BASSO et al., 2012). Nesse sentido, Hugen (2010) determinou valores de referência para Cu (111 mg kg^{-1}), em 94 amostras de solos catarinenses, sendo que a maioria dos solos

estudados já possuíam teores naturais desse metal acima do valor permitido pelo CONAMA.

Como no solo sem DLS, os teores de Zn_{HCl} , nas três camadas amostradas ($1,2 \text{ mg kg}^{-1}$), foram maiores que os teores de Cu ($1,0 \text{ mg kg}^{-1}$) (Tabela 13) e as quantidades adicionadas com os DLS foram semelhantes entre estes metais (Tabela 12), era esperado que o aumento de Cu fosse mais expressivo que o de Zn, ou os aumentos de ambos os metais fossem semelhantes. De igual modo, a constatação de maiores teores de Zn em comparação ao Cu, também foi observado por Lopes et al. (2012), em solos da Província de Lugo, na Espanha, cultivado com pastagens. Esses resultados concordam com os obtidos por Giroto et al. (2010), Matias et al. (2010), Cassol et al. (2011) e Veiga et al. (2012).

Os resultados da Tabela 14 mostram que os teores de $Cu_{3050 B}$, na média das doses de DLS, acumularam na camada de 0 a 5 cm. Contudo, esse aumento foi pequeno ($1,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ou 4,6%), quando se compara os teores obtidos na média das doses com DLS ($40,8 \text{ mg kg}^{-1}$) com o do solo sem adição de dejetos ($39,0 \text{ mg kg}^{-1}$).

Os teores de $Zn_{3050 B}$, na média das doses e das camadas ($63,0 \text{ mg kg}^{-1}$) aumentaram em 10 mg kg^{-1} (0,2 vezes ou 20%), em relação à testemunha ($52,9 \text{ mg kg}^{-1}$), sendo, portanto, maiores que os observados com o Cu (Tabela 14).

Na média das doses com DLS e na média das camadas do solo (0 a 20 cm), os teores de $Cu_{3050 B}$ e de $Zn_{3050 B}$, foram de 39,1 a $65,0 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente (Tabela 14). Esses teores são menores que os valores de prevenção, estabelecidos para solos, em geral, na

Resolução nº 420 do CONAMA, que correspondem a 60 e a 300 mg kg⁻¹, respectivamente (CONAMA, 2009).

Tabela 14 - Teores de cobre (Cu) e de zinco (Zn), extraídos com o método 3050 B, de camadas de um Latossolo cultivado com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação anuais de diferentes doses de dejetos líquido de suíno (DLS). Chapecó, SC, 2011

Camada cm	DLS (média de quatro anos)						Média ¹	Média ²	C.V.
	0	48	96	144	192	240			
m ³ ha ⁻¹ ano ⁻¹								%
 Cu (mg kg ⁻¹).....								
0-5	39,0	47,0	41,2	38,6	40,2	46,1	42,0 ^{**}	40,8 ^{ns}	13,4
5-10	38,4	43,2	37,0	35,0	39,0	40,0	38,7	38,6	17,2
10-20	40,0	32,6	34,0	36,0	35,1	41,4	36,5	38,0	11,6
Média	^{NS} 39,1	40,9	37,5	36,5	38,1	42,5	39,1	39,1	-
C.V. (%)	2,3	15,9	7,6	8,4	5,5	1,2	8,5	4,8	-
 Zn (mg kg ⁻¹).....								
0-5	56,7	66,1	71,6	64,2	65,3	75,3	66,6 ^{ns}	68,6 ^{ns}	6,1
5-10	50,3	58,4	60,8	58,8	84,4	64,6	63,0	65,4	23,8
10-20	51,8	54,0	52,6	70,9	58,6	67,6	59,3	60,8	17,0
Média	^{NS} 52,9	59,8	1,7	64,4	69,4	69,2	63,0	65,0	-
C.V. (%)	10,5	4,7	4,6	18,3	30,0	4,3	16,1	9,5	-

^{NS}: médias na linha não diferem entre si pelo teste F (p < 0,05). ^{ns}: médias na coluna não diferem entre si pelo teste F (p < 0,05). ^{**}: significativo a 1 % de probabilidade pelo teste F, respectivamente, na coluna. ^{C.V.}: coeficiente de variação. ¹: média de todas as doses de DLS (inclusive o zero). ²: média das doses com DLS.

Isso indica que os teores de Cu dos tratamentos com os DLS estão mais próximos desses limites que os de Zn. Enquanto que o teor médio do primeiro metal representou 67% do limite estabelecido pelo CONAMA, o do segundo representou 22% do preconizado nessa Resolução. Assim, se adicionados em iguais quantidades, isto indica que os teores de Cu mais rapidamente que os de Zn podem atingir os valores de prevenção. Além disso, considerando os valores de prevenção dessa resolução, o uso continuado por quatro anos de doses de até 240 m³ DLS ha⁻¹ ano⁻¹, na pastagem de grama-missioneira-

gigante do experimento, embora tenha aumentado os teores de Cu e de Zn do solo, os aumentos verificados não indicam que tenha ocorrido contaminação do Latossolo adubado.

A fase sólida do Latossolo do experimento é composta, principalmente, por 29,1 g kg⁻¹ de MO; 565,0 g kg⁻¹ de argila; 55,5 g kg⁻¹ de Fe cristalino; 3,6 g kg⁻¹ de Fe mal cristalizado; 21,5 mg kg⁻¹ P e 19,3 cmol_c kg⁻¹ de CTC. Já a química da solução desse solo tem influência, em especial, do valor de pH (5,1, em água; e 4,7, em CaCl₂), enquanto que o sistema de cultura utilizado foi a pastagem de grama-missioneira-gigante, adubada com DLS, sendo os resíduos culturais retirados da superfície do solo, após os cortes da pastagem. No subitem 4.2.4, consta a distribuição relativa das diferentes frações de Cu e Zn no DLS e no solo do experimento, determinada com a técnica de extração sequencial. Embora essa técnica possa ter algumas falhas relacionadas com a falta da especificidade dos extratores (BECKETT, 1989), ela tem sido utilizada para informar a disponibilidade desses metais no solo, com base em frações definidas operacionalmente (DING et al., 2011; BAYO et al., 2012; CHITOLINA et al., 2012; FERNÁNDEZ-CALVIÑO et al., 2012).

O Cu e o Zn são micronutrientes das plantas, mas quando em excesso podem ser tóxicos, limitando o crescimento vegetal (MARSCHNER, 2002; MALAVOLTA, 2006). Nesse sentido, pode-se supor que os altos teores de Cu e de Zn do solo do experimento e o acréscimo observado com a aplicação dos DLS (Tabela 14) podem ter inibido o crescimento das plantas. Parte da explicação sobre isso está, possivelmente, relacionada à distribuição relativa do acréscimo destes metais, em diferentes formas no solo, conforme discutido nos subitens

4.2.4.2 e 4.2.4.3. Além disso, esse aspecto também poderá ser parcialmente avaliado na quantidade absorvida pela parte aérea da pastagem, como discutido no subitem 4.3.

4.2.3 Correlação entre os métodos de extração de cobre e de zinco do solo

As correlações calculadas com os resultados obtidos com os dois métodos de extração utilizados para avaliar o acúmulo de Cu e de Zn do perfil do solo analisado constam na Tabela 15. Nessa tabela, verifica-se que os valores dos coeficientes de correlação (r), obtidos com os dois metais, foram elevados ($r > 0,80$), quando utilizados os resultados das doses médias de $96 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, ou dessa dose e as doses de 240 e $46 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ para Cu e Zn, respectivamente; mas foram baixos quando analisados os resultados das médias das doses de DLS. Esse último resultado refletiu as correlações calculadas com os teores dos metais obtidos nos solos adubados com a maioria das doses de DLS, e que não foram significativas ($p > 0,05$, resultados não mostrados).

Os resultados obtidos com as outras doses de DLS indicaram que não houve correlação entre os métodos de determinação dos teores de Cu e de Zn do solo (resultados não mostrados).

Tabela 15 - Correlações lineares (Pearson) entre os teores de cobre e de zinco, extraídos com ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ e o método 3050 B, de um Latossolo cultivado com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação anuais de doses de dejetos líquido de suíno (DLS). Média das três camadas de solo. Chapecó, SC, 2011

DLS (m ³ ha ⁻¹ ano ⁻¹)	Coefficiente de correlação (r)	Probabilidade (p = 0)
		Cobre
Média ¹	0,37*	0,0254
96	0,89*	0,0177
240	0,84*	0,0336
		Zinco
Média ¹	0,28 ^{ns}	0,0913
48	0,89*	0,0148
96	0,86*	0,0264

^{ns}: não significativo (p < 0,05). *^{*}: significativo (p < 0,05). ¹: média das doses de DLS e do solo sem DLS.

Além da correlação entre os dois métodos, em geral, não ter sido expressiva (Tabela 15), constatou-se que a magnitude das diferenças observadas entre os teores de Cu e de Zn do solo sem DLS e os teores do solo adubado com este resíduo, foram maiores quando esta comparação utiliza os resultados obtidos com o HCl 0,1 mol L⁻¹, em detrimento dos obtidos com o método 3050 B (item 4.2.2). Possivelmente, isso é devido, aos maiores teores extraído com esse último método, que dissolveu maior fração de metais nativos do solo, ou não adicionados pelos DLS. Assim, a sensibilidade para discriminar as diferenças dos teores de Cu e de Zn entre o solo com e sem DLS foi menor com o método 3050 B, que com o HCl. Isso indica que em Latossolo contendo teores desses metais menores que os padrões do CONAMA estabelecidos para solos contaminados, é

preferível monitorar eventuais acréscimo dos teores de Cu e de Zn utilizando o HCl que o 3050 B.

As diferenças obtidas entre os métodos de extração eram esperadas, pois os extratores utilizados apresentam força de extração diferente. Esse aspecto e os resultados obtidos com a correlação entre os métodos e os apresentados no item 4.2.2, sugerem que os teores de Cu e de Zn extraídos pelos dois métodos estão, possivelmente, relacionados com a capacidade diferenciada desses em dissolver distintos compostos ou formas desses metais. Assim, a correlação dos resultados desses métodos com os obtidos nas diferentes formas de distribuição relativa no solo, poderá indicar qual deles extrai maior percentual das formas disponíveis às plantas ou das formas suscetíveis às reações ambientais, além das formas não disponíveis. Além disso, a diferença de extração destes dois métodos também poderá ser parcialmente avaliada com a correlação entre os teores de Cu e de Zn extraídos com o HCl e o 3050 B e os teores e a quantidade absorvida destes micronutrientes pela parte aérea da pastagem, conforme discutido no subitem 4.3.

4.2.4 Extração sequencial de cobre e zinco

4.2.4.1 Dejeito líquido de suíno

Os teores de Cu e Zn dos DLS obtidos nas frações determinadas com o procedimento de extração sequencial variaram entre as oito aplicações de DLS, efetuadas ao longo dos dois últimos anos do experimento (2009/2010 e 2010/2011) (Tabelas 16 e 17). Essas variações podem ser atribuídas às características do DLS, que

estão associadas ao sistema de manejo adotado e aos aspectos nutricionais dos animais, apresentando grandes variações na concentração dos seus elementos. Os dejetos oriundos da fase de crescimento contêm Zn e Cu, que são utilizados como promotores do crescimento na alimentação animal (CAZARRÉ, 2001). O Zn é utilizado em concentrações próximas a 2.400 mg kg^{-1} , com o objetivo de reduzir distúrbios gastrointestinais dos animais, logo após o desmame, ou seja, prevenção de diarreias. Já, o Cu é fornecido na alimentação, em doses de até 250 mg kg^{-1} , como promotor de crescimento (PERDOMO et al., 2001; SEGANFREDO, 2007; CORRÊA et al., 2011). Além disso, entre 30 e 60% do que o animal ingere via alimentação é utilizado para desenvolvimento corporal e o restante é perdido na forma de excretas (KONZEN, 2003).

Conforme se observa nas Tabelas 16 e 17, houve diferença entre os teores de Cu e de Zn, obtidos nas diferentes frações analisadas com o procedimento de extração sequencial. Os resultados dessas tabelas mostram que os maiores teores de Cu e de Zn do DLS foram obtidos na fração orgânica ($351,2$ e $349,2 \text{ mg kg}^{-1}$) ou na fração residual ($898,7$ e $436,4 \text{ mg kg}^{-1}$), respectivamente, enquanto que uma fração dos teores de Zn foi expressiva, ainda, na forma de minerais, como óxidos e sais ($303,3 \text{ mg kg}^{-1}$) (Tabelas 16 e 17).

Tabela 16 - Teor de cobre em diferentes frações, determinadas com a extração sequencial de amostras de dejetos líquido de suíno, aplicados em Latossolo com grama-missioneira-gigante. Média de quatro repetições. Chapecó, SC, 2011.

Aplicação	Solúvel ⁽¹⁾	Trocável ⁽²⁾	Mineral ⁽³⁾	Orgânica ⁽⁴⁾	Residual ⁽⁵⁾	Soma	Total ⁽⁶⁾
Out/2009	11,4 ^{***}	5,3 ^{**}	15,9 [*]	165,3 ^{**}	483,1 ^{***}	681,1 ^{***}	707,4 ^{***}
Dez/2009	47,0	5,1	7,3	206,5	617,5	883,6	906,3
Jan/2010	53,1	12,2	12,1	363,9	704,7	1.146,2	1.002,8
Mar/2010	27,7	5,6	7,3	381,1	858,4	1.276,2	1.092,3
Out/2010	13,0	4,1	30,5	509,3	842,6	1.399,5	899,8
Dez/2010	3,4	2,2	14,2	347,5	1.172,9	1.540,5	1.200,5
Jan/2011	2,1	0,7	11,0	154,1	1.400,9	1.569,1	1.175,0
Fev/2011	29,7	7,4	20,1	681,7	1.109,6	1.848,3	1.104,5
Média	23,4	5,3	14,8	351,2	898,7	1.293,1	1.011,1
%	1,8	0,4	1,0	27,0	69,5	-	-
C.V. (%)	44,8	20,5	39,3	47,3	25,4	20,9	36,8

^{1,2,3,4,5 e 6} Extraído com água deionizada; Mg(NO₃)₂; cloridrato de hidroxilamina; HNO₃ + H₂O₂; HNO₃ + HF + HClO₄ e HNO₃ + HF + HClO₄, respectivamente. *, ** e ***: significativo (p < 0,05, 0,01 e 0,001, respectivamente) pelo teste F, na coluna.

A distribuição relativa dos teores de Cu e Zn obtidos nas diferentes frações analisadas indica que cerca de 70 (Cu) e 40 (Zn)% desses metais estão em forma residual, respectivamente. Por outro lado, cerca de 30% desses metais estão em frações orgânicas e uma pequena proporção (cerca de 2%) está em frações de maior disponibilidade no solo (solúvel em água e trocável). A forma orgânica desses metais, possivelmente, foi formada no trato digestivo do suíno, ou durante o tratamento dos dejetos, transformando parte dos metais da forma mineral em complexos orgânicos (GIROTTO et al., 2010a).

Cerca de 1 e 27% dos teores de Cu e de Zn concentraram na fração mineral, respectivamente. O maior acúmulo do Zn nessa fração se deve as principais fontes (óxidos e sais) utilizadas para adicionar este metal na ração dos suínos (BASSO et al., 2012). Isto indica que esses metais estão ligados, principalmente, em compostos minerais e orgânicos da fase sólida, com baixa solubilidade e, portanto, baixa disponibilidade no solo para reações de importância agrícola e ambientais.

Tabela 17 - Teor de zinco em diferentes frações, determinadas com a extração sequencial, e em formas totais, de amostras de dejetos líquido de suíno, aplicados em Latossolo com grama-missioneira-gigante. Média de quatro repetições. Chapecó, SC, 2011

Aplicação	Solúvel ⁽¹⁾	Trocável ⁽²⁾	Mineral ⁽³⁾	Orgânica ⁽⁴⁾	Residual ⁽⁵⁾	Soma	Total ⁽⁶⁾
mg kg ⁻¹						
Out/2009	22,2 ^{***}	1,8 ^{**}	247,7 ^{***}	275,2 [*]	209,0 [*]	736,0 ^{**}	1.018,2 ^{ns}
Dez/2009	46,2	2,2	167,1	301,0	553,7	1.070,1	1.143,8
Jan/2010	29,1	1,2	279,5	369,3	534,0	1.213,0	1.015,1
Mar/2010	57,5	3,0	186,6	407,0	461,1	1.115,1	1.220,2
Out/2010	8,3	1,7	447,2	275,2	183,3	915,7	846,0
Dez/2010	2,5	0,7	363,0	378,4	332,7	1.077,3	985,5
Jan/2011	1,8	0,6	282,7	331,8	711,5	1.328,5	1.161,5
Fev/2011	4,8	0,9	452,7	455,4	505,5	1.419,4	1.071,3
Média	21,6	1,5	303,3	349,2	436,4	1.109,4	1.057,7
%	1,9	0,1	27,3	31,5	39,1	-	-
C. V. (%)	36,8	7,9	26,7	20,4	42,9	19,0	17,1

^{1,2,3,4,5 e 6} Extraído com água deionizada; Mg(NO₃)₂; cloridrato de hidroxilamina; HNO₃ + H₂O₂; HNO₃ + HF + HClO₄ e HNO₃ + HF + HClO₄, respectivamente. ^{ns}: não significativo (p < 0,05) pelo teste F, na coluna. ^{*}, ^{**} e ^{***}: significativo (p < 0,05, 0,01 e 0,001, respectivamente) pelo teste F, na coluna.

4.2.4.2 Teores de cobre do solo

Os resultados da ANOVA mostraram que os teores de Cu obtidos utilizando o procedimento da extração sequencial e os métodos 3050 B ou da extração com ácido fluorídrico, não foram influenciados pela interação entre as doses de DLS e as camadas do solo, com exceção dos teores de Cu das frações orgânica e residual e da soma das frações. Por outro lado, houve efeito isolado do fator camada de solo nos teores da fração mineral, pseudototais e totais de Cu. Contudo, não houve efeito isolado do fator dose de DLS nos teores de Cu obtidos em todas as frações analisadas (Tabela 18).

Entre as formas químicas de Cu analisadas, os maiores teores foram obtidos na fração residual (Tabela 18). Em função disso, o efeito dos tratamentos no teor desse elemento obtido com a soma das frações extraídas foi semelhante ao verificado na fração residual.

O efeito da interação dose e camada de solo indicou maior concentração de Cu da fração residual ($46,0 \text{ mg kg}^{-1}$), na camada de 0 a 5 cm, adubada com a maior dose de DLS ($240 \text{ m}^3 \text{ DLS ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$). Nessa dose, o teor desse metal não diferiu entre as outras duas camadas amostradas. As diferenças entre o teor de Cu da camada superficial e as outras camadas foram de 42%, em relação a 5 a 10 cm, e 28%, em relação a 10 a 20 cm (Tabela 18). Por outro lado, na camada de 10 a 20 cm, dessa fração, se verificou efeito isolado de doses sobre os teores de Cu. Esses diminuíram linearmente com o aumento das doses de DLS. A equação ajustada com os resultados dessa camada ($y = 46,7 - 1,71x$) estima que os teores deste metal

diminuíam $1,71 \text{ mg kg}^{-1}$, com o acréscimo de $1,0 \text{ m}^3 \text{ DLS ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ (Tabela 18).

A fração residual representa o metal remanescente, não determinado em nenhuma das etapas anteriores da extração sequencial. Em geral, essa fração representa o metal de minerais primários e secundários, os quais podem reter esses elementos na estrutura cristalina (LIMA et al., 2001). Em condições naturais, os metais não são facilmente liberados da estrutura cristalina, devido ao baixo grau de solubilização dos minerais primários. Assim, os metais dessa fração são quimicamente estáveis e biologicamente inativos, tendo pouca ou nenhuma relevância em estudos ambientais (LIMA et al., 2001; OLIVEIRA & MARINS, 2011).

Tabela 18 – Fracionamento químico, teores pseudototais e totais de cobre (mg kg^{-1}) em diferentes camadas de um Latossolo adubado com doses de dejetos líquido de suíno (DLS), após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Chapecó, SC, 2011

Camada	DLS (média de quatro anos)				Média	C.V.	Regressão (Efeito de doses)
	0	48	96	144			
cm $\text{m}^3 \text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$						(%)
	Solúvel^(1,1)						
0-5	0,10	0,09	0,13	0,12	0,15	0,26	0,13^{ns} 0,06
5-10	0,12	0,21	0,13	0,15	0,18	0,26	0,18 0,09
10-20	0,12	0,18	0,16	0,21	0,24	0,20	0,20 0,07
^{ns} Média	0,11	0,16	0,14	0,16	0,19	0,24	- -
C.V.(%)	0,04	0,09	0,04	0,07	0,06	0,02	- -
	Trocável^(2,1)						
0-5	0,08	0,11	0,21	0,18	0,20	0,20	0,17^{ns} 0,07
5-10	0,06	0,13	0,15	0,17	0,17	0,18	0,15 0,04
10-20	0,06	0,13	0,15	0,17	0,17	0,17	0,14 0,06
^{ns} Média	0,07	0,13	0,17	0,17	0,18	0,18	- -
C.V.(%)	0,01	0,01	0,08	0,04	0,05	0,02	- -
	Mineral⁽³⁾						
0-5	1,41	1,22	1,08	0,98	1,54	1,79	1,34 a 27,6
5-10	0,99	1,00	0,95	0,84	1,12	1,32	1,04 b 17,1
10-20	1,04	1,04	0,98	0,94	1,03	1,13	1,03 b 28,4
^{ns} Média	1,15	1,08	1,00	0,92	1,23	1,41	- 13,6
C.V.(%)	25,20	9,70	10,00	14,60	8,30	6,40	- -

^{1,2,3}: Extraído com água deionizada; MgCl_2 ; cloridrato de hidroxilamina, respectivamente. ^t Dados transformados: $(\text{mg Cu kg}^{-1}) + 10$ ^{CV}: coeficiente de variação. ^{ns}: diferenças entre médias, na coluna, não são significativas pelo teste F ($P < 0,05$). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças pelo teste de Tukey ($P < 0,05$). ^{NS}: diferenças entre médias, na linha, não são significativas pelo teste F ($P < 0,05$).

Continuação

Tabela 18 – Fracionamento químico, teores pseudototais e totais de cobre (mg kg^{-1}) em diferentes camadas de um Latossolo adubado com doses de dejetos líquido de suíno (DLS), após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Chapecó, SC, 2011

Camada	DLS (média de quatro anos)				Média	C.V.	Regressão (Efeito de doses)
	0	48	96	144			
cm $\text{m}^3 \text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$						(%)
	Orgânica ⁽⁴⁾						
* 0-5	1,96 ^{ns}	3,07 ^{ns}	2,53 ^{ns}	3,77 ^a	4,73 ^a	5,31 ^{ns}	3,57 ^a 22,0 y= 1,92 + 0,0137x; r ² = 0,90 ^{***}
* 5-10	1,86	1,76	1,65	2,61 ^b	2,81 ^b	2,65	2,23 ^b 14,2 y= 1,67 + 0,0047x; r ² = 0,66 [*]
NS ¹⁰⁻²⁰	1,64	1,46	1,58	1,98 ^b	1,98 ^b	2,05	1,79 ^b 11,2 -
* Média	1,83	2,09	1,92	2,79	3,18	3,34	- 16,9 y = 1,69 + 0,007x; r ² = 0,88 ^{**}
C. V. (%)	8,70	15,2	18,8	6,5	8,8	25,5	- -
	Residual ⁽⁵⁾						
NS ⁰⁻⁵	44,0 ^{ns}	44,4 ^{ns}	39,6 ^{ns}	44,6 ^{ns}	44,1 ^{ns}	46,0 ^a	43,8 ^a 8,3 -
* 5-10	41,8	41,0	36,3	43,1	41,5	32,5 ^b	39,4 ^b 6,0 ns
* 10-20	47,8	42,3	37,0	39,7	41,1	36,0 ^b	40,7 ^b 5,2 y= 46,7 - 1,71x; r ² = 0,34 [*]
NS ^{Média}	44,5	42,6	37,6	42,5	42,3	38,2	- 5,3 -
C. V. (%)	4,5	3,0	7,5	7,1	4,8	2,9	- -
	Soma das frações						
NS ⁰⁻⁵	47,6 ^{ns}	48,9 ^{ns}	43,0 ^{ns}	49,6 ^{ns}	50,7 ^{ns}	53,5 ^a	49,0 ^a 8,2 -
* 5-10	44,8	44,2	39,2	46,9	45,8	36,9 ^b	43,9 ^b 5,5 ns
* 10-20	50,7	45,1	39,9	43,0	44,5	39,6 ^b	43,0 ^b 4,4 ns
NS ^{Média}	47,7	46,1	40,9	46,6	47,0	43,4	- 5,0 -
C. V. (%)	3,4	3,2	6,4	6,9	4,9	4,1	- -

^{4 e 5} Extraído com $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$, respectivamente. C.V.: coeficiente de variação. ns: diferenças entre médias, na coluna, não são significativas pelo teste F ($P < 0,05$). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças pelo teste de Tukey ($P < 0,05$). NS: diferenças entre médias, na linha, não são significativas pelo teste F ($P < 0,05$). Efeito de doses foi significativo pelo teste F ($P < 0,05$).

Continuação

Tabela 18 – Fracionamento químico, teores pseudototais e totais de cobre (mg kg^{-1}) em diferentes camadas de um Latossolo adubado com doses de dejetos líquido de suíno (DLS), após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Chapecó, SC, 2011

Camada	DLS (média de quatro anos)				Média	C.V.	Regressão (Efeito de doses)		
	0	48	96	144				192	240
cm $\text{m}^3 \text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$								
Pseudototais ⁽⁶⁾									
0-5	38,9	47,0	41,2	38,6	40,2	46,1	42,1 a	13,4	-
5-10	38,4	43,1	36,9	35,1	38,9	39,9	38,7 ab	17,2	-
10-20	40,0	32,6	33,9	35,9	35,2	41,3	36,5 b	11,6	-
^{NS} Média	39,1	40,9	37,3	36,6	38,1	42,5	-	8,4	-
C.V.(%)	2,30	15,90	7,60	8,40	5,40	1,20	-	-	-
Total ⁽⁷⁾									
0-5	50,6	44,9	42,7	43,2	48,5	52,9	47,2 a	7,1	-
5-10	41,7	43,7	41,2	41,2	43,8	45,4	42,9 b	6,0	-
10-20	44,6	44,2	40,4	43,7	42,6	42,2	42,9 b	5,3	-
^{NS} Média	45,7	44,3	41,5	42,7	45,0	46,8	-	5,8	-
C.V.(%)	4,8	10,3	5,0	5,0	5,4	4,5	-	-	-

^{6 e 7} Extraído com método 3050 B da USEPA (1986) e HNO_3 + HF + HClO_4 , respectivamente. ^{C.V.}: coeficiente de variação. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças pelo teste de Tukey ($P < 0,05$). ^{NS}: diferenças entre médias, na linha, não são significativas pelo teste F ($P < 0,05$).

A interação entre doses e camadas influenciou os teores de Cu ligados à fração orgânica. O maior teor dessa forma de Cu foi observado na camada superficial do solo (0 a 5 cm), em relação às outras camadas, nas doses de 144 e 192 m³ de DLS ha⁻¹ ano⁻¹ (Tabela 18). Isso também foi verificado com a maior dose de DLS, mas as diferenças foram significativas a 10% de probabilidade ($p < 0,10$).

O maior teor de Cu da fração orgânica na camada superficial também foi observado na média das doses, sendo a diferença de 60% (em relação à camada de 5 a 10 cm) e 99% (em relação à camada de 10 a 20 cm). Nas duas primeiras camadas ocorreu aumento linear com o acréscimo das doses de DLS (Figura 4). As equações ajustadas com os resultados dessas camadas ($y = 1,92 + 0,0137x$, $r^2 = 0,90$; e $y = 1,67 + 0,0047x$, $r^2 = 0,66$, respectivamente) estimam que os teores desse metal ligados a fração orgânica aumentem 0,0137 e 0,0047 mg kg⁻¹, respectivamente, com o acréscimo de 1,0 m³ de DLS ha⁻¹ ano⁻¹.

Assim como o verificado com a fração residual, o efeito das doses de DLS nos teores de Cu da fração orgânica foi mais expressivo na camada superficial. Nessa camada, as maiores doses aplicadas (144, 192 e 240 m³ ha⁻¹ ano⁻¹) proporcionaram aumentos de 92, 141 e 171%, em comparação ao solo sem aplicação de DLS (Tabela 18). Isso indica, de modo geral, que as sucessivas aplicações de altas doses de DLS, durante quatro anos, aumentaram os teores de Cu na forma orgânica, sendo esse efeito restrito aos 10 cm superficiais do Latossolo avaliado.

A maior retenção nas camadas superficiais do Cu, na forma orgânica e residual é devido ao seguinte: aplicação de DLS em

superfície, sem ser incorporado ao solo, maior teor de Cu nessas formas no DLS aplicado, maior teor de MO no solo e predomínio das raízes da grama nessa camada, e também, devido o Cu tem baixa mobilidade vertical no perfil do solo.

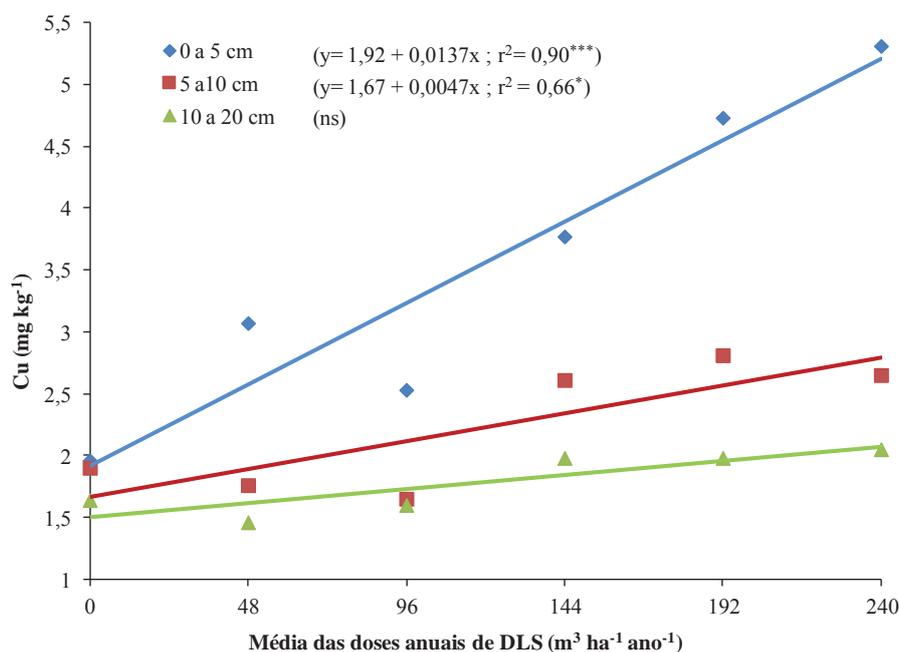


Figura 4 – Teor de cobre (Cu) da fração orgânica em camadas de um Latossolo adubado com doses de dejetos líquidos de suíno (DLS), após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Chapecó, SC, 2011.

Embora o fracionamento de Cu do DLS tenha indicado que cerca de 70 % desse metal encontra-se em forma residual (Tabela 16), no solo houve aumento do teor de Cu ligado a compostos orgânicos, em função do acréscimo das doses aplicadas (Figura 4) e decréscimo do teor em formas residuais (Tabela 18). Possivelmente, esse efeito está relacionado com os teores de Cu da fração orgânica

dos DLS, que foram maiores que os das demais formas, exceto aos da fração residual e com a maior afinidade desse metal com os compostos orgânicos do solo, que os minerais dos DLS ou do solo (SOUZA et al., 2012).

A maior retenção de Cu na fração orgânica confirma a capacidade desse metal em formar complexos estáveis com a MO, pelas reações com os grupos COOH e OH fenólicos (PARDO et al., 2011). A complexação do Cu pela MO do solo é a mais forte entre os metais de transição divalentes. Os grupos funcionais carboxílicos e fenólicos, presentes em compostos húmicos, formam estruturas carregadas negativamente, que apresentam grande afinidade pelo Cu (PAIS & JONES, 2000). Estes mecanismos são influenciados por muitos fatores, tais como a concentração de contaminantes e outros metais, conteúdo e qualidade da MO, valor de pH, da CTC do solo, teores dos óxidos de Fe e de Al e dos minerais de argila (GARRIDO et al., 2012). A influência destes fatores resulta em interações do Cu com os compostos orgânicos, que vão desde ligações fracas de Van der Waals as interações com ligações mais fortes que envolvem a formação de complexos de esfera interna (SPOSITO, 1989).

Na média das doses de DLS, os maiores acúmulos dos teores de Cu da fração mineral e dos teores totais foram verificados na camada de 0 a 5 cm, enquanto que os teores pseudototais (extraídos com o método 3050 B) dessa camada, somente diferiram dos obtidos na camada de 10 a 20 cm (Tabela 18). Na camada superficial, o aumento do teor de Cu na forma mineral e da extração total foi de 1,30 e 1,10 (ou 30 e 10%) vezes, respectivamente, em relação às duas camadas mais profundas. Já os teores pseudototais de Cu, aumentaram

1,15 e 1,06 (ou 15 e 6%) vezes, nas camadas superficiais (0 a 5 e 5 a 10 cm), respectivamente, em relação à camada mais profunda amostrada (10 a 20 cm) (Tabela 18).

4.2.4.2.1 Comparação entre os tratamentos com e sem dejetos

Comparando os teores de Cu do solo sem e com DLS, verificou-se efeito da interação entre doses e camadas nas frações residual, orgânica e da soma de todas as frações analisadas. Como também, houve efeito isolado do fator camada de solo nos teores totais de Cu. Por outro lado, não houve efeito isolado do fator dose de DLS em todos os teores das frações analisadas pela extração sequencial e nos teores pseudototais e totais do Cu (Tabela 19).

Os resultados da ANOVA indicaram efeito da interação entre doses e camadas nos teores de Cu da fração residual ($p = 0,0374$). Porém, o teste de Tukey não evidenciou diferenças entre as médias desdobradas (Tabela 19). Por outro lado, na média dos tratamentos com DLS, o teor de Cu desta fração variou entre as camadas analisadas, sendo maior na camada de 0 a 5 cm, mas não diferindo entre as camadas de 5 a 10 e de 10 a 20 cm (Tabela 19).

A aplicação de DLS decresceu o teor de Cu da fração residual, aumentando o teor desse metal na fração orgânica, em todas as camadas analisadas. A aplicação de DLS (média das doses) aumentou os teores de Cu da fração orgânica, exceto na camada de 5 a 10 cm. As doses maiores que $144 \text{ m}^3 \text{ DLS ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ foram as que proporcionaram esse aumento (Tabela 18).

Tabela 19 – Teor de cobre em diferentes formas e camadas de um Latossolo em função da aplicação¹ de dejetos líquido de suíno (DLS), após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Chapecó, SC, 2011

Camada cm	Sem DLS	Com DLS	Média	C.V. %
	mg kg ⁻¹			
Solúvel⁽²⁾				
0-5	0,10	0,14	0,12^{ns}	47,3
5-10	0,12	0,19	0,15	46,6
10-20	0,12	0,21	0,17	44,1
^{NS} Média	0,11	0,18	-	32,0
C.V. (%)	30,6	27,7	-	-
Trocável⁽³⁾				
0-5	0,08	0,18	0,13^{ns}	12,8
5-10	0,07	0,16	0,11	30,3
10-20	0,07	0,16	0,11	46,1
^{NS} Média	0,07	0,17	-	23,0
C.V. (%)	18,0	22,8	-	-
Mineral⁽⁴⁾				
0-5	1,4 ^{ns}	1,3 a	1,37^{ns}	30,8
5-10	1,0	1,0 b	1,02	12,4
10-20	1,0	1,0 b	1,03	9,4
^{NS} Média	1,15	1,13	-	18,0
C.V. (%)	25,30	2,60	-	-
Orgânica⁽⁵⁾				
*0-5	2,0 ^{ns}	3,9 a	2,9 a	1,4
^{NS} 5-10	1,9	2,3 b	2,1 b	6,2
*10-20	1,6	1,8 b	1,7 c	0,4
*Média	1,8	2,6	-	5,7
C.V. (%)	8,7	3,2	-	-
Residual⁽⁶⁾				
^{NS} 0-5	44,0 ^{ns}	43,7 a	43,9^{ns}	3,2
^{NS} 5-10	41,8	38,9 b	40,3	3,2
^{NS} 10-20	47,8	39,2 b	43,5	3,7
^{NS} Média	44,5	40,6	-	3,5
C.V. (%)	4,5	1,3	-	-

¹Média das doses anuais de 48, 96, 144, 192 e 240 m³ DLS ha⁻¹ ano. ^{2, 3, 4, 5 e 6} Extraído com água deionizada; MgCl₂; cloridrato de hidroxilamina; HNO₃ + H₂O₂; HNO₃ + HF + HClO₄, respectivamente. C.V.: coeficiente de variação. ^{ns}: diferenças entre médias, na coluna, não são significativas pelo teste F (P < 0,05). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças pelo teste de Tukey (P < 0,05). ^{NS}: diferenças entre médias, na linha, não são significativas pelo teste F (P < 0,05). *: diferenças entre médias, na linha, são significativas pelo teste F (P < 0,05).

Continuação

Tabela 19 – Teor de cobre em diferentes forma e camadas de um Latossolo em função da aplicação¹ de dejetos líquido de suíno (DLS), após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Chapecó, SC, 2011

Camada cm	Sem DLS	Com DLS	Média	C.V. %
Soma das frações				
^{NS} 0-5	47,6 ^{ns}	49,3 a	48,4 a	1,8
^{NS} 5-10	44,8	42,6 b	42,7 b	3,3
^{NS} 10-20	50,7	42,3 b	46,6 ab	4,0
^{NS} Média	47,7	44,8	-	2,7
C.V. (%)	3,4	1,4	-	-
Pseudototais⁽⁷⁾				
0-5	38,9	42,6	40,8^{ns}	11,8
5-10	38,4	38,8	38,6	16,8
10-20	40,0	35,8	37,9	18,7
^{NS} Média	39,1	39,1	-	4,8
C.V. (%)	2,3	6,5	-	-
Total⁽⁸⁾				
0-5	50,6	46,5	48,5 a	4,7
5-10	41,7	43,1	42,4 b	0,9
10-20	44,6	42,6	43,6 b	5,7
^{NS} Média	45,1	44,1	-	4,1
C.V. (%)	4,8	3,1	-	-

¹Média das doses anuais de 48, 96, 144, 192 e 240 m³ DLS ha⁻¹ ano. ^{7 e 8} Extraído com o método 3050 B da USEPA (1986); HNO₃ + HF + HClO₄, respectivamente. C.V.: coeficiente de variação. ns: diferenças entre médias, na coluna, não são significativas pelo teste F (P < 0,05). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças pelo teste de Tukey (P < 0,05). ^{NS}: diferenças entre médias, na linha, não são significativas pelo teste F (P < 0,05).

O maior acúmulo de Cu na forma orgânica foi observado na camada de 0 a 5 cm (3,9 mg kg⁻¹), representando acréscimo de 1,9 vezes. Essa magnitude de acréscimo também foi observada em relação as camadas mais profunda. Na camada de 10 a 20 cm e na média das camadas, o aumento desse metal foi de 1,13 e 1,44 (ou 113 e 144%), vezes, em relação ao solo sem DLS (Tabela 19).

Os maiores teores de Cu estão relacionados com as características do DLS, bem como das reações que ocorrem durante o processo de mineralização do mesmo, como a nitrificação de N, a oxidação de sulfetos, a liberação de certos compostos orgânicos (SOUZA et al., 2012) e a acidificação do solo (pH entre 5,1 a 5,5) (Tabela 9).

Os teores de Cu da fração solúvel, trocável e mineral não foram influenciados pelas aplicações do DLS (Tabela 19). Embora na média das camadas de solo com DLS, os teores desse metal nas formas solúvel e trocável foram 1,64 e 2,43 vezes, ou 64 e 143%, respectivamente, maiores em relação à média das camadas do solo sem adição de DLS (Tabela 19), essas diferenças não foram comprovadas pela análise estatística.

4.2.4.2.2 Distribuição relativa dos teores de cobre

A distribuição relativa dos teores de Cu, obtidos nas diferentes frações analisadas, não foram influenciada pela interação entre as doses de DLS e as camadas do solo. Por outro lado, houve efeito isolado do fator doses nos teores desse metal das frações orgânica e residual. Também ocorreu efeito isolado do fator camadas de solo nos teores de Cu destas frações e da fração solúvel em água.

Na média das camadas, os teores de Cu das frações residual e orgânica representaram 91,3 e 5,5% da soma das frações, respectivamente. Na média das doses, o percentual de Cu destas frações diferiu entre as camadas amostradas. O percentual da fração residual foi menor na camada de 0 a 5 cm, aumentando

gradativamente em profundidade. Por outro lado, o percentual de Cu da fração orgânica foi maior nesta camada, diminuindo gradativamente com a profundidade do solo (Figura 5).

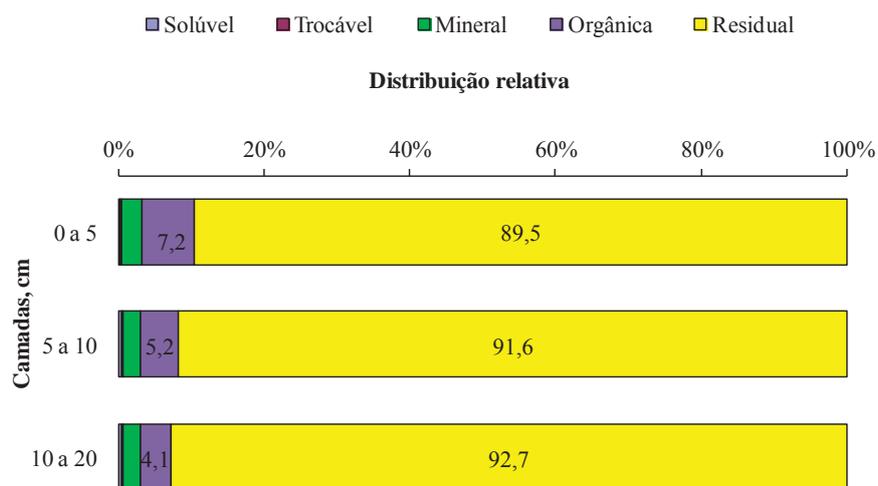


Figura 5 - Distribuição relativa das frações de cobre em camadas de um Latossolo adubado com doses de dejetos líquido de suíno, após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Média das doses anuais de 48, 96, 144, 192 e 240 m³ DLS ha⁻¹ ano. Chapecó, SC, 2011.

Na média das camadas de DLS, o percentual de Cu da fração orgânica foi maior na dose de 240 m³ DLS ha⁻¹ ano⁻¹ (7,4%), não diferindo, entretanto, das doses de 196 e 144 m³ DLS ha⁻¹ ano⁻¹ (6,6 e 5,9%, respectivamente). Já, o percentual deste metal da fração residual foi maior nas doses de 0 e 48 m³ DLS ha⁻¹ ano⁻¹ (93,2 e 92,6%, respectivamente), sendo que essas não diferiram das doses de 96 e 144 m³ DLS ha⁻¹ ano⁻¹ (92,1 e 91,3%, respectivamente) (dados não mostrados). Assim, os percentuais de Cu da forma orgânica

aumentaram, enquanto que os da forma residual diminuíram linearmente com o aumento das doses de DLS (Figura 6).

As equações ajustadas com os teores de Cu obtidos nessas frações ($y = 3,62 + 0,0145x$, $r^2 = 0,95$; e $y = 93,65 - 0,0196x$, $r^2 = 0,94$, respectivamente), estimam que os teores deste metal aumentem 0,0145 e diminuam 0,0196%, respectivamente, com o acréscimo de $1,0 \text{ m}^3$ de DLS $\text{ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ (Figura 6).

Na média das camadas e doses, os teores de Cu das frações mineral, trocável e solúvel representaram 2,5; 0,3 e 0,37% da soma das frações. Na média das doses, o percentual de Cu da fração solúvel em água diferiu entre as camadas de solo analisadas, sendo maior de 5 a 10 e de 10 a 20 cm (0,41 e 0,44%, respectivamente). Os menores percentuais de Cu obtidos nas frações solúvel, trocável e mineral, em relação aos percentuais das frações orgânica e residual, também foram constatados por Pardo et al. (2011).

Diante dessas constatações, na média das camadas e doses de DLS, pode-se afirmar que a distribuição relativa dos teores de Cu foi encontrada nas frações: residual > orgânica > mineral > solúvel > trocável.

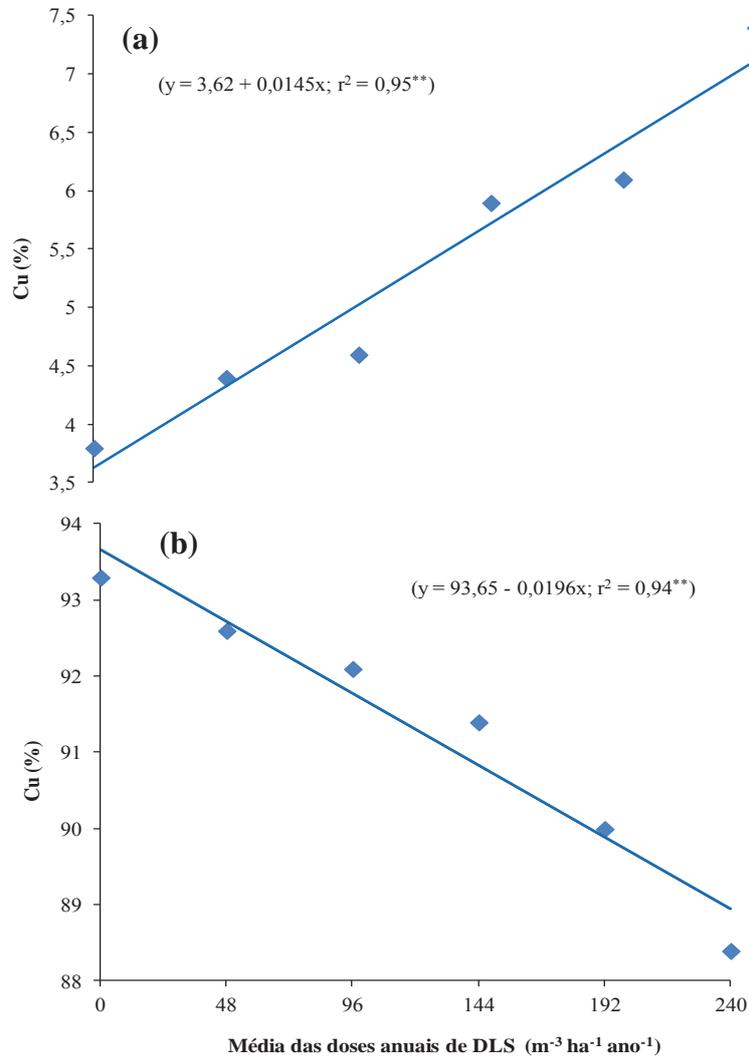


Figura 6 - Distribuição relativa de cobre (Cu) da fração orgânica (a) e da fração residual (b) e um Latossolo adubado com doses de dejetos líquido de suíno (DLS), após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Média das camadas de 0 a 20 cm e das doses anuais de 48, 96, 144, 192 e 240 $m^3 DLS ha^{-1} ano^{-1}$. Chapecó, SC, 2011.

4.2.4.2.3 Distribuição relativa de cobre comparando as frações desse metal, além do efeito do dejetos e das camadas de solo

A ANOVA trifatorial indicou que a distribuição relativa dos teores de Cu não foi influenciada pela interação entre os fatores DLS, camadas de solo e frações do método de extração sequencial. Por outro lado, houve interação bifatorial entre DLS e camadas, estes fatores e as frações. Além disso, houve efeito isolado dos fatores camada de solo, DLS e frações. Nesse item, será discutida somente, a interação entre DLS e as frações de Cu obtidas com a extração sequencial (Figura 7).

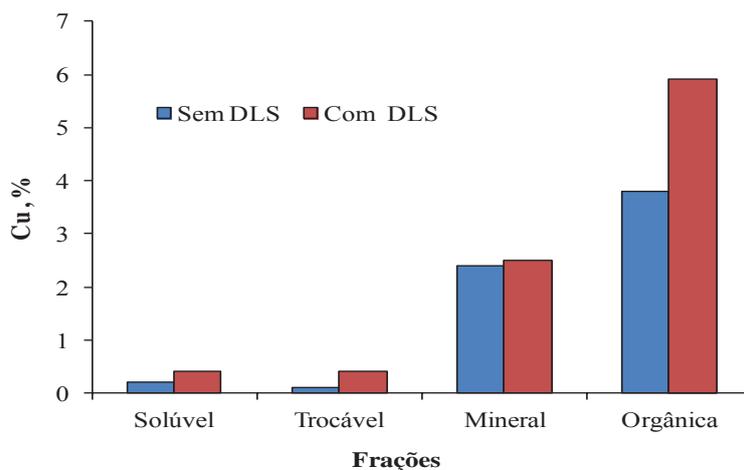


Figura 7 – Distribuição relativa de formas de cobre (Cu) em frações obtidas com a extração sequencial em Latossolo sem e com adubação de dejetos líquidos de suíno (DLS), após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Média das camadas de 0 a 20 cm e das doses anuais de 48, 96, 144, 192 e 240 m³ DLS ha⁻¹ ano. Chapecó, SC, 2011.

Dentre as formas de Cu consideradas disponíveis a curto e longo prazo, observa-se que as aplicações de DLS proporcionaram aumento, do percentual de Cu das frações orgânica e trocável, mas não influenciaram as frações solúvel e mineral (Figura 7). O efeito observado na fração orgânica concorda com o obtido por outros autores, em trabalhos com DLS (GIROTTTO et al., 2010 a; SOUZA et al., 2012).

Entre as quatro frações de Cu ilustradas na Figura 7, a maior distribuição de Cu na fração orgânica está relacionada, possivelmente, a capacidade desse metal em formar complexos estáveis com a MO (SCHNITZER, 1969). Isso se deve a camada eletrônica mais externa do átomo de Cu apresentar um elétron desemparelhado, e, a camada imediatamente abaixo, ter 18 elétrons. Essa característica atômica proporciona que esse elemento tenha maior capacidade de compartilhamento de elétrons com grupos funcionais com insuficiência eletrônica (CANELLAS et al., 1999), como os grupos carboxila (COO^-) e OH^- e fenólicos das substâncias húmicas, além do grupo OH, da caulinita e de óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al. Assim, a complexação do Cu por compostos orgânicos do solo é a mais forte entre os metais de transição divalentes (LOPES et al., 2012). Essa particularidade pode promover a formação de ligações covalentes, indicando a formação de complexos estáveis do tipo esfera interna (ARAÚJO et al., 2002), também conhecida como adsorção específica.

4.2.4.3 Teores de zinco no solo

Os resultados da ANOVA mostraram que os teores de Zn, obtidos utilizando o procedimento da extração sequencial e os métodos 3050 B ou extração com ácido fluorídrico, não foram influenciados pela interação entre as doses de DLS e as camadas do solo, e que não houve efeito isolado do fator dose. Por outro lado, os resultados da ANOVA indicaram que os teores de Zn da fração trocável, mineral e orgânica e os teores totais desse metal variaram com a camada de solo analisada (Tabela 20).

Na média das doses de DLS, os maiores acúmulos dos teores de Zn das frações trocável, mineral e orgânica e os teores totais deste metal foram verificados na camada de 0 a 5 cm (Tabela 20). Em relação à média dos teores obtidos nas camadas mais profundas (5 a 10 e 10 a 20 cm), os teores de Zn da camada de 0 a 5 cm foram 3,9 (fração trocável), 2,0 (fração mineral), 1,6 (fração orgânica) e 1,1 (fração total) vezes maiores.

O maior teor de Zn da camada de 0 a 5 cm, verificado nas frações trocável, mineral e orgânica, deve estar relacionado com a baixa mobilidade deste metal no perfil do solo. A mobilidade de Zn diminui com o aumento do teor de argila (Tabela 9) e com o maior grau de intemperismo do solo das camadas mais profundas. Em solos altamente intemperizados, como os Latossolos do trabalho, a caulinita e os óxidos de Fe e de Al são os minerais predominantes na fração argila. Além da capacidade de troca iônica, esses minerais da fração argila conferem ao solo a capacidade de adsorção iônica, retendo mais Zn no solo, que as camadas superficiais, com menor teor de argila

(FONTES et al., 2001). Isso permite inferir que, em Latossolos como o do experimento, a mobilidade desse cátion ocorre mais por escoamento superficial do que por lixiviação, justificando a recomendação de estratégias de manejo e conservação do solo e da água, especialmente em lavouras que recebem alta carga de DLS (BERTOL et al., 2010).

Além de não diferirem entre as doses de DLS, os teores de Zn da fração solúvel e residual e os teores pseudototais desse cátion (extraídos com o método 3050 B) não diferiram entre as camadas de solo (Tabela 20). Na média das doses e das camadas avaliadas, os teores desse metal foi 0,24 (fração solúvel) e 77,8 mg kg⁻¹ (fração residual), respectivamente. Já o teor pseudototal médio foi de 63,0 mg kg⁻¹ (Tabela 20). Assim, como observado com os teores de Cu, os resultados dessa tabela indicam que os teores de Zn predominaram na fração residual, sendo muito baixos na fração solúvel.

Tabela 20 – Fracionamento químico, teores pseudototais e totais de zinco (mg kg^{-1}) em diferentes camadas de um Latossolo adubado com doses de dejetos líquido de suíno (DLS), após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Chapecó, SC, 2011

Camada cm	DLS (média de quatro anos)						Média	C.V.
	0	48	96	144	192	240		
..... $\text{m}^3 \text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$								
Solúvel^(1, t)								
0-5	0,73	0,20	0,18	0,09	0,15	0,16	0,26^{ns}	1,0
5-10	0,53	0,16	0,09	0,12	0,22	0,14	0,21	1,9
10-20	0,22	0,13	0,19	0,16	0,18	0,53	0,24	2,3
^{NS} Média	0,50	0,17	0,15	0,13	0,18	0,28	-	1,4
C.V.(%)	0,20	0,01	0,04	0,05	0,05	0,20	-	-
Trocável^(2, t)								
0-5	0,81	0,61	0,52	1,71	1,90	1,90	1,24 a	6,4
5-10	0,27	0,24	0,17	0,26	0,40	0,40	0,29 b	0,8
10-20	0,14	0,19	0,26	0,81	0,36	0,30	0,35 b	2,4
^{NS} Média	0,41	0,35	0,32	0,93	0,89	0,86	-	5,8
C.V.(%)	0,10	0,06	0,06	1,10	0,70	0,60	-	-
Mineral⁽³⁾								
0-5	5,6	6,5	6,2	4,1	11,3	12,5	7,8 a	9,8
5-10	2,7	2,8	2,0	4,5	4,8	6,6	3,9 b	6,9
10-20	1,8	2,0	2,6	8,9	2,9	4,0	3,7 b	30,0
^{NS} Média	3,4	3,8	3,6	6,0	6,4	7,7	-	14,3
C.V.(%)	0,6	1,0	0,7	4,6	0,8	1,2	-	-
Orgânica⁽⁴⁾								
0-5	0,63	0,75	0,54	0,75	0,92	1,17	0,79 a	2,5
5-10	0,61	0,36	0,27	0,54	0,55	0,57	0,49 b	0,8
10-20	0,55	0,35	0,35	0,70	0,47	0,43	0,48 b	2,1
^{NS} Média	0,59	0,49	0,39	0,67	0,65	0,73	-	1,9
C.V.(%)	0,10	0,08	0,08	0,20	0,20	0,30	-	-
Residual⁽⁵⁾								
0-5	82,3	84,9	75,8	88,2	82,5	74,3	81,4^{ns}	14,0
5-10	84,8	84,6	68,9	76,4	79,9	65,1	76,6	12,1
10-20	91,8	82,7	73,4	72,4	65,7	67,6	75,6	20,3
^{NS} Média	86,3	84,1	72,7	79,3	76,1	69,1	-	11,1
C.V.(%)	5,40	7,40	5,80	18,9	16,5	15,4	-	-

^{1, 2, 3, 4 e 5} Extraído com água deionizada; MgCl_2 ; cloridrato de hidroxilamina; $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$; respectivamente. ^t Dados transformados: (mg Zn kg^{-1}) + 10. ^{C.V.}: coeficiente de variação. ^{ns}: diferenças entre médias, na coluna, não são significativas pelo teste F ($P < 0,05$). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças teste de Tukey ($P < 0,05$). ^{NS}: diferenças entre médias, na linha, não são significativas pelo teste F ($P < 0,05$).

Continuação

Tabela 20 – Fracionamento químico, teores pseudototais e totais de zinco (mg kg^{-1}) em diferentes camadas de um Latossolo adubado com doses de dejetos líquido de suíno, após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Chapecó, SC, 2011

Camada cm	DLS (média de quatro anos)						Média	C.V.
	0	48	96	144	192	240		
..... $\text{m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$								
Soma das frações								
0-5	90,1	93,0	83,3	95,3	96,9	90,2	91,5^{ns}	12,3
5-10	89,0	88,2	71,5	81,9	85,9	72,8	81,6	11,5
10-20	94,5	85,4	76,9	83,1	69,6	72,9	81,5	21,4
^{NS} Média	91,3	89,0	77,3	87,0	84,2	78,7	-	11,3
C.V.(%)	5,7	6,1	4,4	21,8	14,7	12,3	-	-
Pseudototais ⁽⁶⁾								
0-5	56,7	66,6	71,6	64,2	65,3	75,3	66,6^{ns}	5,3
5-10	50,3	58,4	60,8	58,8	84,4	64,6	63,0	20,6
10-20	51,8	54,4	52,6	70,9	58,6	67,6	59,3	14,5
^{NS} Média	53,0	59,8	61,7	64,6	69,4	69,2	-	14,1
C.V.(%)	10,5	4,7	4,6	18,3	30,0	4,3	-	-
Total ⁽⁷⁾								
0-5	95,0	85,4	83,8	82,6	93,6	97,6	89,7 a	4,3
5-10	86,8	77,3	74,1	77,3	82,5	83,6	80,3ab	7,2
10-20	89,1	83,5	76,0	84,7	58,3	81,4	78,9 b	19,1
^{NS} Média	90,3	82,1	78,0	81,6	78,1	87,6	-	9,3
C.V.(%)	3,1	5,4	0,2	17,1	15,9	9,4	-	-

^{6 e 7} Extraído com o método 3050 B da USEPA (1986); $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$, respectivamente. ^t Dados transformados: (mg Zn kg^{-1}) + 10. ^{c.v.:} coeficiente de variação. ^{ns:} diferenças entre médias, na coluna, não são significativas pelo teste F ($P < 0,05$). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças pelo teste de Tukey ($P < 0,05$). ^{NS:} diferenças entre médias, na linha, não são significativas pelo teste F ($P < 0,05$).

4.2.4.3.1 Comparação entre os tratamentos com e sem dejetos

Na comparação entre os tratamentos com e sem DLS, os resultados da ANOVA indicaram somente efeito isolado do fator camada de solo nos teores da fração mineral e nos teores totais de Zn.

Por outro lado, não houve interação do fator DLS (com e sem DLS) e as camadas do solo, nem efeito isolado dos DLS em todos os teores das frações analisadas com a extração sequencial e dos teores pseudototais e totais de Zn (Tabela 21).

Na média das doses, o teor de Zn da fração mineral acumulou na camada de 0 a 5 cm, sendo cerca de 2,0 vezes ou 115% maior que o obtido nas demais camadas amostradas e não diferindo entre estas (Tabela 21). Isso também foi verificado com os teores totais de Zn, que foi 10% maior na camada de 0 a 5 cm, em relação ao obtido nas camadas mais profundas (Tabela 21).

Tabela 21 – Teor de zinco obtido com o método de extração sequencial em função de camadas de um Latossolo e da aplicação¹ de dejetos líquidos de suíno (DLS), após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Chapecó, SC, 2011

Camada cm	Sem DLS	Com DLS	Média	C.V. %
mg kg ⁻¹			
Solúvel⁽²⁾				
0-5	0,73	0,16	0,45^{ns}	1,0
5-10	0,53	0,14	0,34	1,9
10-20	0,22	0,24	0,23	2,3
^{NS} Média	0,50	0,18	-	2,0
C.V. (%)	30,6	25,8	-	-
Trocável⁽³⁾				
0-5	0,81	1,33	1,07^{ns}	6,4
5-10	0,27	0,29	0,28	1,8
10-20	0,14	0,39	0,26	4,4
^{NS} Média	0,41	0,67	-	7,8
C.V. (%)	28,0	22,8	-	-
Mineral⁽⁴⁾				
0-5	5,7	8,2	7,0 a	0,4
5-10	2,8	4,1	3,5 b	7,0
10-20	1,8	4,1	3,0 b	7,8
^{NS} Média	3,4	5,5	-	4,8
C.V. (%)	19,1	12,6	-	-
Orgânica⁽⁵⁾				
0-5	0,63	0,83	0,73^{ns}	8,1
5-10	0,61	0,46	0,54	5,0
10-20	0,55	0,46	0,51	8,2
^{NS} Média	0,60	0,58	-	6,8
C.V. (%)	22,4	7,6	-	-
Residual⁽⁶⁾				
0-5	82,3	81,2	81,7^{ns}	6,7
5-10	84,8	75,0	79,9	4,5
10-20	91,8	72,4	82,1	8,1
^{NS} Média	86,3	76,2	-	5,1
C.V. (%)	5,4	4,7	-	-

¹Média das doses anuais de 48, 96, 144, 192 e 240 m³ DLS ha⁻¹ ano. ^{2, 3, 4, 5 e 6} Extraído com água deionizada; MgCl₂; cloridrato de hidroxilamina; HNO₃ + H₂O₂; HNO₃ + HF + HClO₄, respectivamente. C.V.: coeficiente de variação. ^{ns}: diferenças entre médias, na coluna, não são significativas pelo teste F (P < 0,05). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças pelo teste de Tukey (P < 0,05). ^{NS}: diferenças entre médias, na linha, não são significativas pelo teste F (P < 0,05).

Continuação

Tabela 21 – Teor de zinco obtido com o método de extração sequencial em função de camadas de um Latossolo e da aplicação¹ de dejetos líquidos de suíno (DLS), após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Chapecó, SC, 2011

Camada cm	Sem DLSmg kg ⁻¹	Com DLS	Média	C.V. %
Soma das frações				
0-5	90,2	91,8	91,0^{ns}	5,2
5-10	89,1	80,1	84,6	16,9
10-20	94,6	77,6	86,1	15,8
^{NS} Média	91,3	83,2	-	5,6
C.V. (%)	5,7	5,3	-	-
Pseudototais⁽⁷⁾				
0-5	56,7	68,6	62,7^{ns}	5,6
5-10	50,3	65,4	57,9	6,9
10-20	51,8	60,8	56,3	3,6
^{NS} Média	53,0	65,0	-	9,6
C.V. (%)	10,5	8,8	-	-
Total⁽⁸⁾				
0-5	95,0	88,6	91,8 a	5,4
5-10	86,8	79,0	82,9 b	4,5
10-20	89,1	76,8	83,0 b	8,1
^{NS} Média	90,3	81,5	-	3,5
C.V. (%)	3,1	4,0	-	-

¹Média das doses anuais de 48, 96, 144, 192 e 240 m³ DLS ha⁻¹ ano. ^{7 e 8} Extraído com o método 3050B da USEPA (1986); HNO₃ + HF + HClO₄, respectivamente. C.V.: coeficiente de variação. ^{ns}: diferenças entre médias, na coluna, não são significativas pelo teste F (P < 0,05). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças pelo teste de Tukey (P < 0,05). ^{NS}: diferenças entre médias, na linha, não são significativas pelo teste F (P < 0,05).

Os teores de Zn da fração trocável foram maiores do que os obtidos com o Cu. Isso pode ser devido à retenção preferencial do Cu em formas não trocáveis (fração orgânica e residual) e que indicam que em condições de competição iônica com o Zn, o Cu é adsorvido preferencialmente, ocupando sítios de maior energia (ligações covalentes), restando ao Zn à ocupação de sítios de menor energia (ligações eletrostáticas) (MATOS et al., 1996). Assim, pode-se considerar que a retenção desses metais, na fração trocável, é um indicativo de biodisponibilidade e de capacidade de percolação maior do Zn em relação ao Cu (BORGES JR et al., 2008).

4.2.4.3.2 Distribuição relativa dos teores de zinco

A distribuição relativa dos teores de Zn obtidos nas diferentes frações analisadas não foi influenciada pela interação entre as doses de DLS e as camadas do solo. Da mesma forma, não houve efeito isolado do fator doses nos teores desse metal. Por outro lado, ocorreu efeito isolado do fator camadas de solo nas frações solúvel em água, mineral, orgânica e residual.

A distribuição relativa dos teores de Zn obtidos nas diferentes frações analisadas e na média das doses e camadas avaliadas consta na Figura 8. Como ilustrado nessa figura, os teores de Zn das frações residual e mineral foram os mais expressivos, representando 92,2 e 6,0%, respectivamente, da soma das frações desse metal. Na média das doses, o percentual de Zn, dessas duas frações, diferiu entre as três camadas amostradas. Na fração residual, o percentual de Zn aumentou com a profundidade da camada amostrada,

sendo verificado o contrário, na fração mineral. Em ambas as frações, não houve diferenças entre as outras duas camadas avaliadas (Figura 8).

O decréscimo dos teores de Zn da fração mineral em função da profundidade do solo indica a retenção desse cátion na fase sólida do solo (em MO e argilominerais), já que o DLS foi aplicado na superfície, sem incorporação ao solo. Possivelmente, o mecanismo de retenção do Zn, nas camadas mais superficiais, pode estar relacionado com a maior concentração de C orgânico observado de 0 a 10 cm (Tabela 8). Essa maior concentração de C resulta em maior CTC do solo, principalmente, na camada de 0 a 5 cm, o que aumenta a retenção de cátions, como o Zn, na superfície dos coloides do solo. Outro possível mecanismo de retenção de Zn pode estar relacionado com a maior presença de compostos húmicos nesta camada.

Na média das camadas e das doses de DLS, os teores de Zn das frações solúvel, trocável e orgânica representaram 0,3, 0,8 e 0,7%, respectivamente, do total das cinco frações analisadas. Entre estas frações, verificou-se que, na média das doses, o percentual de Zn da fração trocável e orgânica diferiu ($p = 0,0661$ e $p = 0,0665$, respectivamente) entre as camadas analisadas, sendo maior na camada de 0 a 5 cm.

Na média das camadas e das doses de DLS, a distribuição dos teores de Zn decresceu na seguinte ordem: fração residual > fração mineral > fração trocável > fração orgânica > fração solúvel.

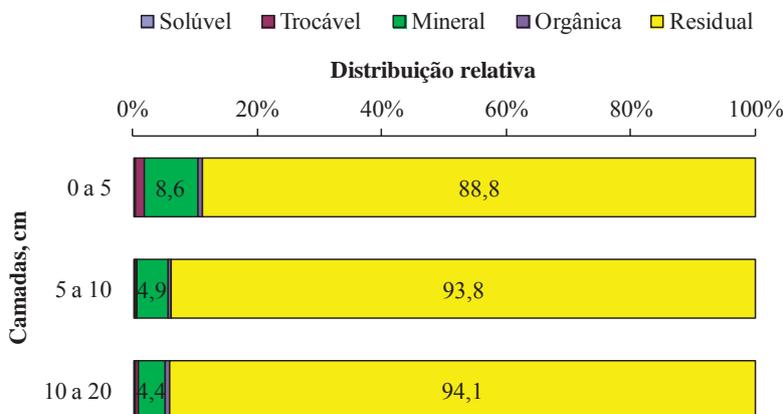


Figura 8 - Distribuição relativa das frações de zinco em camadas de um Latossolo adubado com doses de dejetos líquidos de suíno, após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Média das doses. Chapecó, SC, 2011.

De modo geral, os resultados obtidos no trabalho indicaram que os teores de Zn predominaram em forma residual e ligados a minerais, perfazendo 98,2% da soma das frações. Esses resultados são semelhantes aos obtidos no fracionamento de Zn do DLS. Nesses resíduos, 40% desse metal encontra-se na forma residual, 31% na forma orgânica e 27% na forma mineral e a menor proporção (cerca de 2%) em frações de maior disponibilidade (solúvel em água e trocável) (Tabela 17).

O maior percentual de Zn do solo obtido nas frações residuais e minerais indica à ligação preferencial desse metal em formas estáveis (BORGES JR et al., 2008). Isso está relacionado com a tendência do Zn se ligar em óxidos de Fe, de Al e de Mn, em solos tropicais (VALLADARES, 2009).

Cerca de 2 % do Zn do solo foi obtido nas as frações orgânica, trocável e solúvel. Deste percentual, 1,1% foram obtidos em

formas mais lábeis (solúvel e trocável) e disponíveis para as plantas. Apesar dessa pequena contribuição, em termos percentuais, em valores absolutos os teores de Zn obtidos são considerados “médios” (fração solúvel) e “altos” (fração trocável), de acordo com o critério utilizado para interpretação da análise de solo e recomendação de adubação CQFS-RS/SC (2004). Pode-se supor que os teores relativamente baixos deste metal nas frações solúvel e trocável se devam ao acúmulo de material orgânico nas camadas superficiais, que não se decompõe ou solubiliza com a acidificação do solo resultante das aplicações do DLS.

4.2.4.3.3 Distribuição relativa de zinco comparando as frações desse metal, além do efeito do dejetos e das camadas de solo

A ANOVA trifatorial indicou que a distribuição relativa dos teores de Zn não foi influenciada pela interação entre os fatores DLS, camadas de solo e frações obtidas com a extração sequencial. Por outro lado, houve interação bifatorial entre DLS e as frações de Zn (Figura 9). Além disso, houve efeito isolado do fator frações.

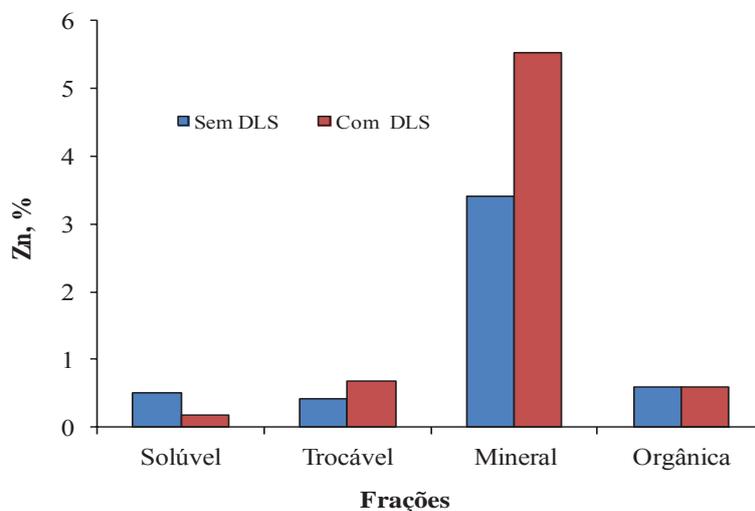


Figura 9 – Distribuição relativa de formas de zinco (Zn) obtidas com a extração sequencial em Latossolo sem e com adubação de dejeito líquido de suíno (DLS), após quatro anos de crescimento da grama-missioneira-gigante. Média das camadas de 0 a 20 cm e das doses anuais de 48, 96, 144, 192 e 240 m³ DLS ha⁻¹ ano. Chapecó, SC, 2011.

Dentre as formas de Zn analisadas, as aplicações de DLS decresceram somente o percentual de Zn da fração solúvel, não influenciaram as demais frações analisadas (Figura 9). Esse efeito discorda do obtido por outros autores, em trabalhos com DLS (GIROTTTO et al., 2010 a; SOUZA et al., 2012).

4.2.4.4 Correlação entre os métodos de extração simples e sequencial de cobre e de zinco

As correlações significativas calculadas com os resultados de Cu e de Zn do solo obtidos com os dois métodos de extração simples (HCl 0,1 mol L⁻¹ e o método 3050 B) e os obtidos nas frações do método de extração sequencial constam nas Tabelas 22 e 23, respectivamente.

Os teores de Cu ligados a fração orgânica e mineral foram correlacionados com os extraídos usando HCl, sendo o coeficiente de correlação de 0,72 e 0,44, respectivamente. Já os teores de Zn_{HCl} se correlacionaram positivamente com os das frações solúvel em água, orgânica e mineral, porém com baixos coeficientes de correlação (cerca de 0,40). Também ocorreu correlação entre os teores de Cu_{HCl} e Zn_{HCl} com o resultado da soma de duas ou mais frações (Tabela 22).

Os teores de Zn_{3050B} se correlacionaram positivamente com os das frações orgânica e mineral, porém com valores de coeficientes de correlação relativamente baixos (entre 0,36 a 0,51). Os valores desses coeficientes foram maiores quando esta associação foi calculada com os resultados obtidos na camada de 10 a 20 cm do solo (Tabela 23).

Os teores de Cu_{3050 B} não se correlacionaram com os das frações. Por outro lado, foi observado correlação entre os teores de Cu e Zn, quando foi feito a soma de duas ou mais frações.

Tabela 22 - Correlações lineares (Pearson) entre os teores de cobre e de zinco extraídos com ácido clorídrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e o procedimento de extração sequencial, de um Latossolo cultivado com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação anuais de doses de dejetos líquido de suíno. Chapecó, SC, 2011

Fração	Coefficiente de correlação (r)	Número de amostras (n)
.....Cobre.....		
F ₃	0,44**	36
F ₄	0,72***	36
F ₄ (0-5 cm)	0,65*	12
F ₁ + F ₂	0,40*	36
F ₁ + F ₂ + F ₃	0,40*	36
F ₁ + F ₂ + F ₃ + F ₄	0,40*	36
F ₁ + F ₂ +F ₄	0,40*	36
F ₄ + F ₅	0,38*	36
.....Zinco.....		
F ₂	0,43**	36
F ₃	0,33**	36
F ₄	0,45**	36
F ₁ + F ₂	0,38*	36
F ₁ + F ₂ + F ₃	0,37*	36
F ₁ +F ₂ + F ₃ + F ₄	0,38*	36
F ₁ + F ₂ + F ₄	0,44**	36

*, **, ***: significativo ($p < 0,05$; 0,01 e 0,001, respectivamente). F₁, F₂, F₃, F₄, F₅: extraído com água deionizada (solúvel); MgCl₂ (trocável); cloridrato de hidroxilamina (mineral); HNO₃ + H₂O₂ (orgânica); HNO₃ + HF + HClO₄ (residual), respectivamente.

Assim, a correlação dos resultados desses métodos com os obtidos nas diferentes formas de distribuição relativa no solo, poderá indicar qual deles extrai maior percentual das formas disponíveis às plantas ou das formas suscetíveis às reações ambientais, além das formas não disponíveis.

Tabela 23 - Correlações lineares (Pearson) entre os teores de cobre e de zinco extraídos com método 3050 B e as frações extraídas pela extração sequencial de um Latossolo cultivado com grama-missioneira-gigante, após quatro anos de aplicação anuais de doses de dejetos líquido de suíno. Chapecó, SC, 2011

Frações	Coefficiente de correlação(r)	Número de amostras (n)
.....Cobre.....		
F₁ + F₂	0,70^{***}	36
F ₁ + F ₂ (0-5 cm)	0,60 [*]	12
F ₁ + F ₂ (5-10 cm)	0,70 [*]	12
F ₁ + F ₂ (10-20 cm)	0,65 [*]	12
F₁ + F₂ + F₃	0,69^{***}	36
F ₁ + F ₂ + F ₃ (0-5 cm)	0,59 [*]	12
F ₁ + F ₂ + F ₃ (5-10 cm)	0,70 [*]	12
F ₁ + F ₂ + F ₃ (10-20 cm)	0,64 [*]	12
F₁ + F₂ + F₃ + F₄	0,69^{***}	36
F ₁ + F ₂ + F ₃ + F ₄ (0-5 cm)	0,59 [*]	12
F ₁ + F ₂ + F ₃ + F ₄ (5-10 cm)	0,69 [*]	12
F ₁ + F ₂ + F ₃ + F ₄ (10-20 cm)	0,63 [*]	12
F₁ + F₂ + F₄	0,69^{***}	36
F ₁ + F ₂ + F ₄ (0-5 cm)	0,59 [*]	12
F ₁ + F ₂ + F ₄ (5-10 cm)	0,70 [*]	12
.....Zinco.....		
F₃	0,51^{**}	36
F ₃ (10-20 cm)	0,88 ^{***}	12
F₄	0,36[*]	36
F ₄ (10-20 cm)	0,73 ^{**}	12
F₁ + F₂ + F₃	0,51^{**}	36
F ₁ + F ₂ + F ₃ (10-20 cm)	0,89 ^{***}	12
F₁ + F₂ + F₃ + F₄	0,51^{**}	36
F ₁ + F ₂ + F ₃ + F ₄ (10-20 cm)	0,89 ^{***}	12

*, **, ***: significativo (p < 0,05; 0,01 e 0,001, respectivamente). F₁, F₂, F₃, F₄, F₅: extraído com água deionizada (solúvel); MgCl₂ (troçável); cloridrato de hidroxilamina (mineral); HNO₃ + H₂O₂ (orgânica); HNO₃ + HF + HClO₄ (residual), respectivamente.

4.3 Cobre e zinco absorvidos pela grama-missioneira-gigante

4.3.1 Teores e quantidades de cobre da parte aérea

A análise da variância mostrou que os teores (Figura 10) e as quantidades (Figura 12) de Cu da parte aérea da forrageira foram influenciados pelas doses de DLS, nos dois períodos de crescimento avaliados no trabalho e no acumulado (soma de cortes e de períodos de avaliação).

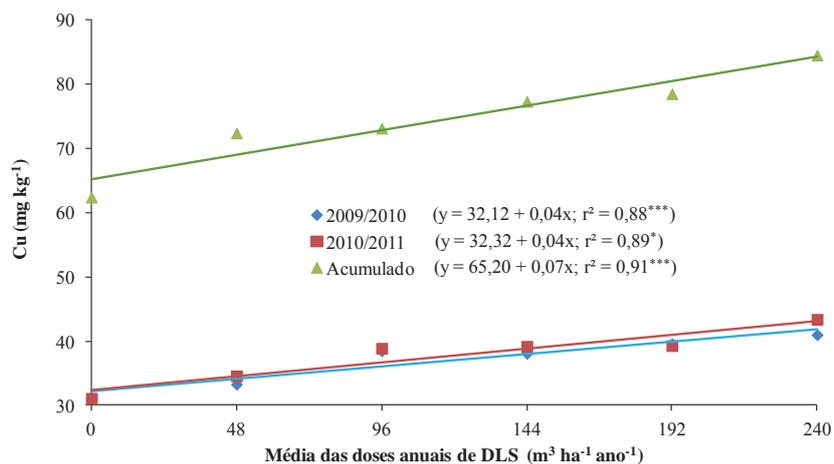


Figura 10 - Teor de cobre (Cu) da parte aérea da grama-missioneira-gigante cultivada em Latossolo adubado com doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Resultados obtidos com a soma dos cortes efetuados no período de out/2009 a out/2010 e out/2010 a nov/2011 e do acumulado até esse último corte. Médias das doses de DLS. Chapecó, SC, 2011.

Os teores de Cu da parte aérea da grama aumentaram de forma linear, na soma dos cortes dos dois períodos avaliados (2009/2010 e 2010/2011) e no acumulado, com o acréscimo das

doses de DLS (Figura 10). As equações ajustadas com os resultados ($y = 32,12 + 0,04x$; $y = 32,32 + 0,04x$ e $y = 65,20 + 0,07 x$, respectivamente) estimam que os teores desse elemento na parte aérea da grama aumentem 0,04, 0,04 e 0,07 mg kg⁻¹, respectivamente, com o acréscimo de 1,0 m³ de DLS ha⁻¹ ano⁻¹.

O maior teor de Cu obtido no tecido da pastagem (9,02 mg kg⁻¹) foi obtido no 3º corte do período de out/2009 a out/2010, na dose de 96 m³ de DLS ha⁻¹ ano⁻¹ (Figura 11). Esse valor é próximo da concentração recomendada para esse metal em pastagens com bovinos de corte, que é de 10 mg kg⁻¹ (NRC, 2000). Da mesma forma, esse teor situa-se dentro da faixa de valores considerada adequada para o crescimento das plantas em geral (DECHEN & NACHTIGAL, 2007). Além disso, o maior teor de Cu obtido é cerca de quatro vezes menor que a concentração deste metal considerada tóxica para ruminantes, que é de 40 mg kg⁻¹ (NRC, 2000).

A maior absorção de Cu pela pastagem esta de acordo com o aumento da forma disponível (extraída com HCl) desse metal, verificado na camada de 0 a 5 cm do solo, em função das doses de DLS aplicadas durante quatro anos (Tabela 13). Por outro lado, a maior distribuição desse metal em forma residual e orgânica do solo (Tabela 18), de baixa solubilidade e biodisponibilidade (PARDO et al., 2011) de certa forma, explicam por que o aumento de Cu do solo não foi suficiente para aumentar o teor desse metal na pastagem em valores que indiquem contaminação.

Alem das formas de Cu do solo, predominarem em compostos de baixa solubilidade, outro fator que contribuir para que os teores de Cu da pastagem não concentrassem em níveis tóxicos

foi à diluição desse nutriente na MS da pastagem (“efeito de diluição”; EPSTEIN & BLOOM, 2006).

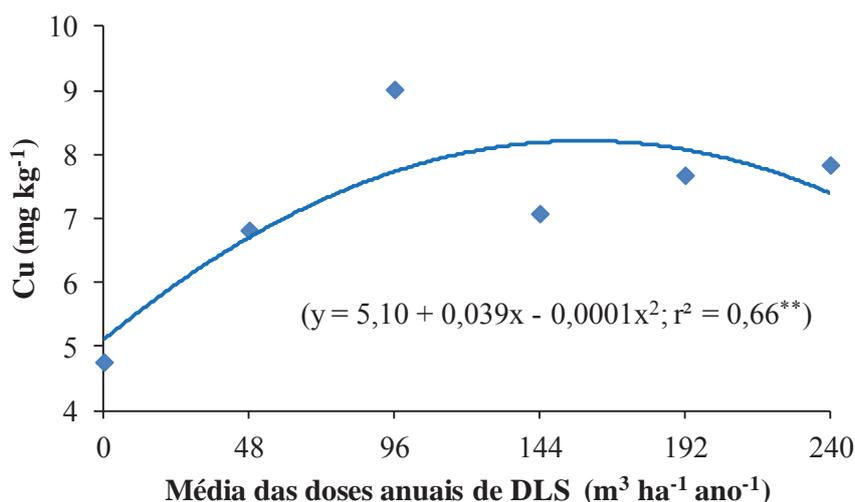


Figura 11 - Teor de cobre (Cu) da parte aérea da grama-missioneira-gigante cultivada em Latossolo adubado com doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Resultado do terceiro corte do período de out/2009 a out/2010. Médias das doses de DLS. Chapecó, SC, 2011.

As quantidades de Cu da parte aérea da forrageira, obtidas na soma dos cortes dos dois períodos avaliados (2009/2010 e 2010/2011) e no acumulado desses períodos, aumentaram de forma linear com o acréscimo das doses de DLS (Figura 12). As equações ajustadas com os resultados ($y = 41,18 + 0,31x$; $y = 20,85 + 0,31x$ e $y = 62,03 + 0,62x$, respectivamente) estimam que as quantidades desse elemento na parte aérea da grama aumentem 0,31, 0,31 e 0,62 g ha⁻¹, respectivamente, com o acréscimo de 1,0 m³ de DLS ha⁻¹ ano⁻¹.

Com a aplicação da maior dose de DLS ($240 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$), as quantidades de Cu absorvida pela pastagem foram de $113,6$ (out/2009 a out/2010) e $103,9 \text{ g ha}^{-1}$ (out/2010 a nov/2011), sendo cerca de 2,8 e de 2,5 vezes maiores que as quantidades absorvidas pelas plantas do tratamento testemunha ($40,4$ e $19,6 \text{ g ha}^{-1}$), respectivamente (Figura 12).

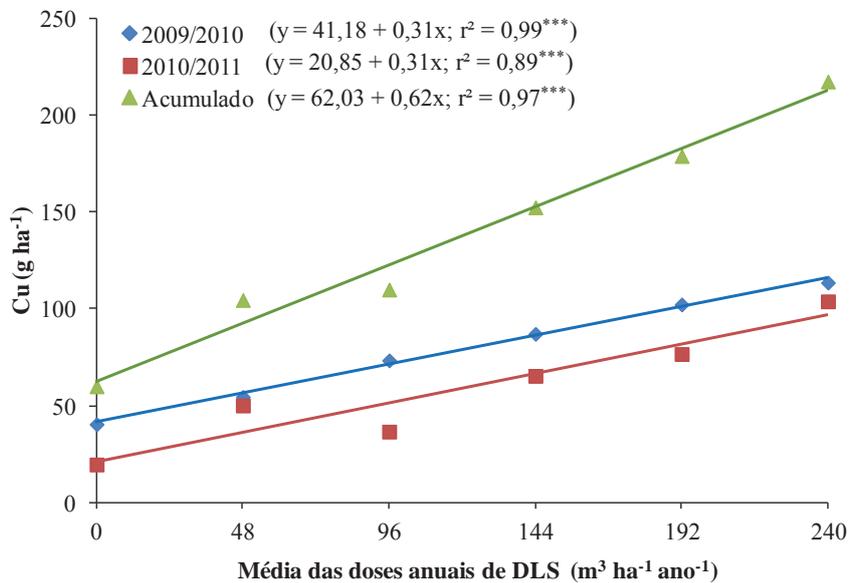


Figura 12 - Quantidade de cobre (Cu) da parte aérea da grama-missioneira-gigante em função de doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Resultados obtidos da soma dos cortes efetuados nos períodos de out/2009 a out/2010 e out/2010 a nov/2011 e do acumulado até esse último corte. Chapecó, SC, 2011.

As quantidades de Cu extraídas pela grama-missioneira-gigante, nos cortes 2 e 3 (cortes com regressões significativas), do período de out/2009 a out/2010, na maior dose de DLS aumentaram

em 27,04 e 31,18 g ha⁻¹ (2,1 e 3,1 vezes ou 216,8 e 318,8%), em relação à testemunha (12,47 e 9,78 g ha⁻¹), respectivamente (Figura 13).

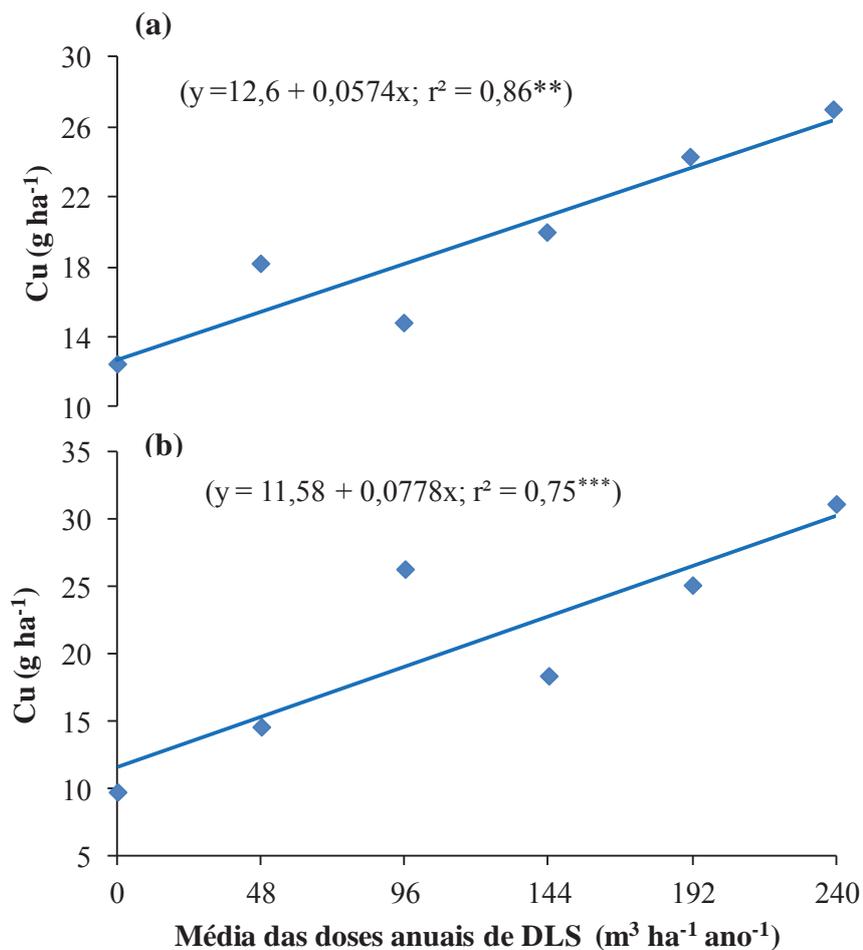


Figura 13 - Quantidade de cobre (Cu) da parte aérea da grama-missioneira-gigante em função de doses de dejetos líquido de suíno (DLS). Resultados do segundo corte (a) e terceiro corte (b) efetuados no período de out/2009 a out/2010. Médias das doses de DLS. Chapecó, SC, 2011.

Nos cortes 2 e 4 (cortes com regressões significativas), de out/2010 a nov/2011, na dose de 240 m³ DLS ha⁻¹ ano⁻¹, o acumulado de Cu na parte aérea da forrageira foram 4,0 e 13,5 vezes, ou 400,6 e 1352,8%, respectivamente, maiores, em relação à pastagem que não recebeu adição de DLS (Figura 14).

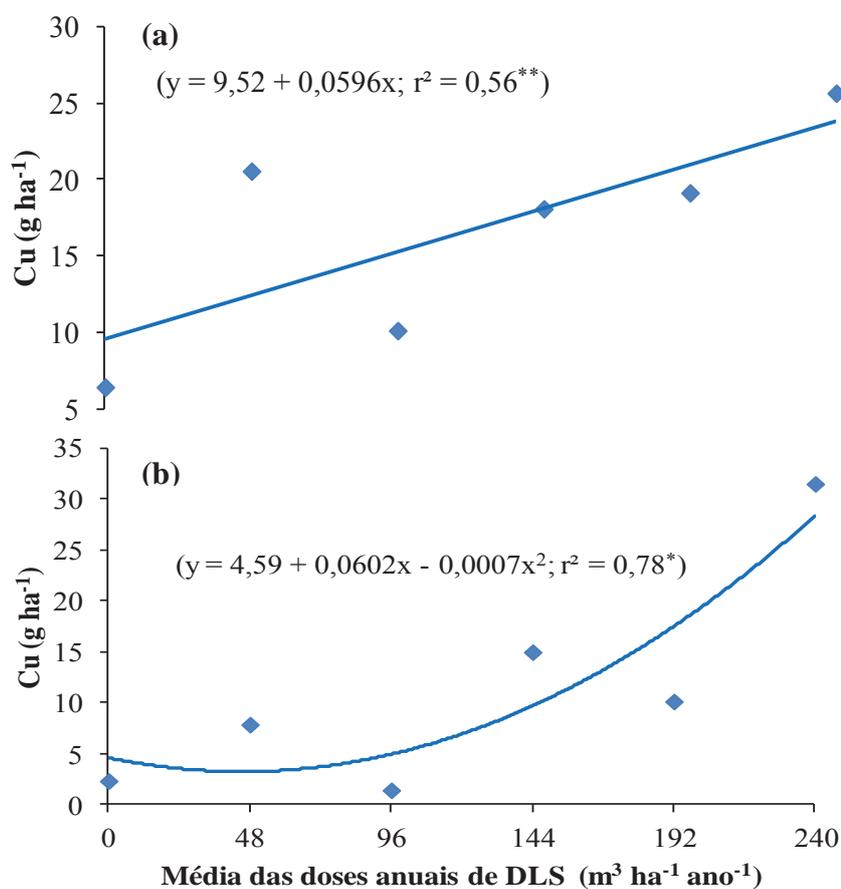


Figura 14 - Quantidade de cobre (Cu) da parte aérea da grama-missioneira-gigante em função de doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Resultados do segundo corte (a) e quarto corte (b) efetuados no período de out/2010 a nov/2011. Médias das doses de DLS. Chapecó, SC, 2011.

4.3.2 Teores e quantidades de zinco

Assim como observado com o Cu, os resultados da ANOVA mostraram que os teores (Figura 15) e as quantidades (Figura 18) de Zn da parte aérea da pastagem foram influenciados pelas doses de DLS, nos dois períodos de crescimento e no acumulado até esse último corte avaliados no trabalho.

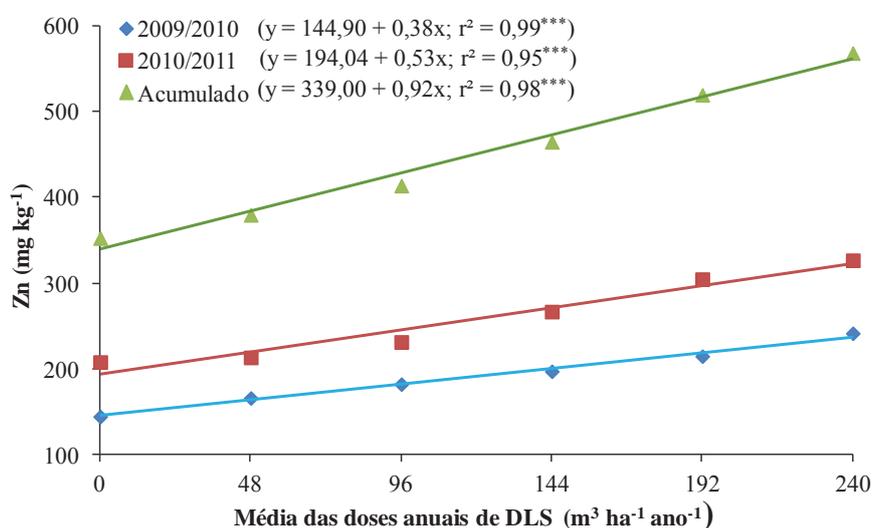


Figura 15 - Teor de zinco (Zn) da parte aérea da grama-missioneira-gigante em função de doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Resultados obtidos da soma dos cortes efetuados nos períodos de out/2009 a out/2010 e out/2010 a nov/2011 e do acumulado até esse último corte. Chapecó, SC, 2011.

Os teores de Zn da parte aérea da forrageira aumentaram de forma linear, nos dois períodos avaliados (2009/2010 e 2010/2011) e no acumulado, com o acréscimo das doses de DLS (Figura 15). As equações ajustadas com os resultados ($y = 144,09 +$

0,38x; $y = 194,04 + 0,53x$ e $y = 339,00 + 0,92 x$, respectivamente) estimam que os teores desse elemento na parte aérea da grama aumentem 0,38, 0,53 e 0,92 mg kg^{-1} , respectivamente, com o acréscimo de $1,0 \text{ m}^3$ de DLS $\text{ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$.

No período de out/2009 a out/2010, o maior teor de Zn da pastagem foi obtido no 2º corte ($50,5 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figura 16 b).

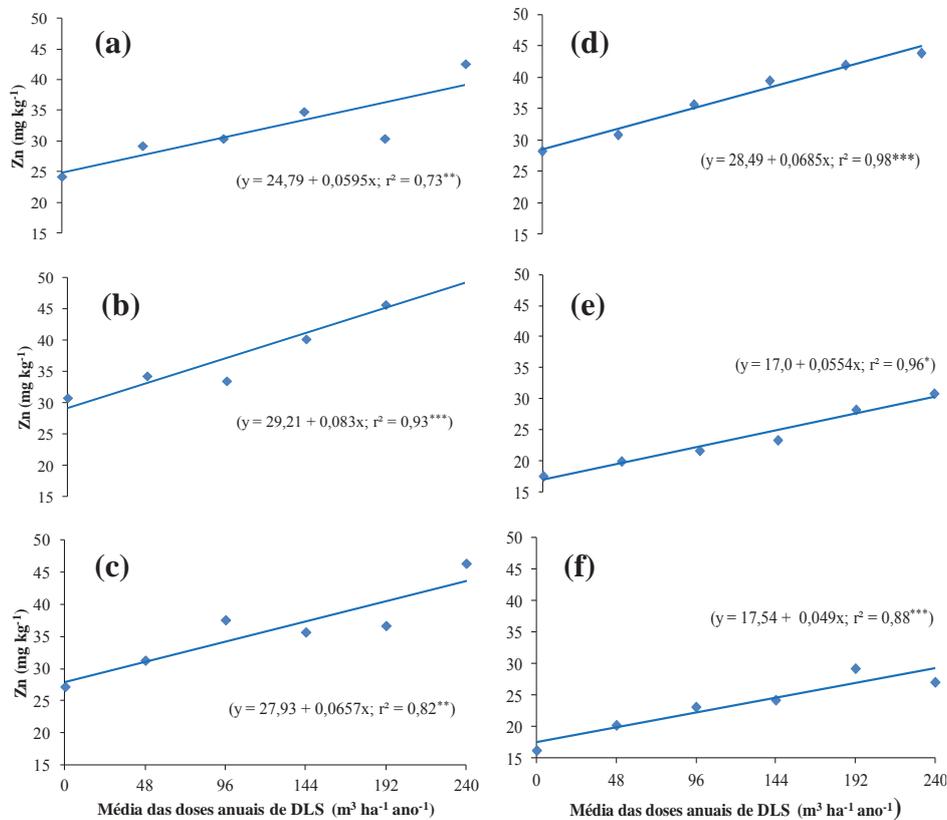


Figura 16 - Teor de zinco (Zn) da parte aérea da grama-missioneira-gigante em função de doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Resultados do primeiro corte (a), segundo corte (b), terceiro corte (c), quarto corte (d), quinto corte (e) e sexto corte (f) efetuados no período de out/2009 a out/2010. Médias das doses de DLS. Chapecó, SC, 2011.

No período de out/2010 a nov/2011, o maior valor desse metal foi encontrado no corte 3 (78,75 mg kg⁻¹), indicando um aumento de 2,2 vezes (318,8%), em relação à testemunha (35,0 mg kg⁻¹), respectivamente (Figura 17 a).

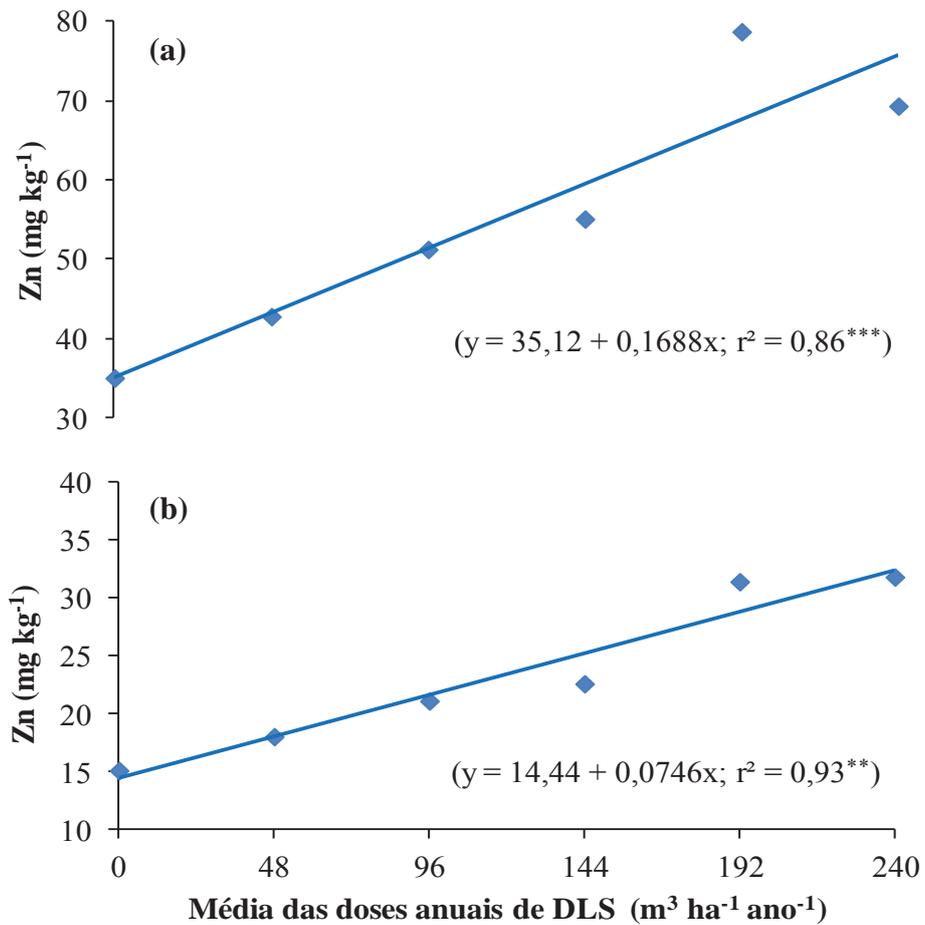


Figura 17 - Teor de zinco (Zn) da parte aérea da grama-missioneira-gigante em função de doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Resultados do terceiro corte (a) e sexto corte (b), efetuados no período de out/2010 a nov/2011. Médias das doses de DLS. Chapecó, SC, 2011.

O maior teor de Zn obtido no tecido da pastagem (78,75 mg kg⁻¹) é cerca de 2,6 vezes maior que a concentração recomendada para esse metal em pastagens com bovinos de corte, que é de 30 mg kg⁻¹ (NRC, 2000). O teor de Zn obtido na pastagem situa-se dentro da faixa de valores considerada adequada para o crescimento das plantas em geral (DECHEN & NACHTIGAL, 2007). Além disso, o maior teor desse metal obtido na pastagem foi cerca de seis vezes menor que a concentração considerada tóxica para ruminantes, que é de 500 mg kg⁻¹ (NRC, 2000).

As quantidades de Zn da parte aérea da grama aumentaram de forma linear com o acréscimo das doses de DLS, na soma dos cortes efetuados nos períodos de out/2009 a out/2010 e out/2010 a nov/2011 e do acumulado (Figura 18). As equações ajustadas com esses resultados ($y = 197,03 + 2,06x$; $y = 120,15 + 2,62x$ e $y = 317,18 + 4,68x$, respectivamente) estimam que essas variáveis aumentem 2,06, 2,62 e 4,68 g ha⁻¹, respectivamente, com o acréscimo de 1,0 m³ de DLS ha⁻¹ ano⁻¹. Com a dose de 240 m³ DLS ha⁻¹ ano⁻¹, o valor desse metal aumentou 3,3, 5,2 e 4,1 vezes (329,9, 521,6 e 410,0%) em relação à testemunha, respectivamente.

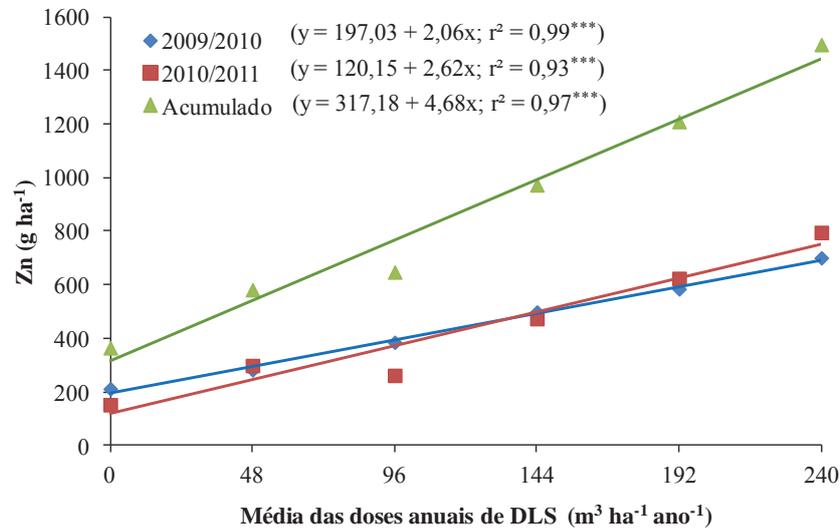


Figura 18 - Quantidade de zinco (Zn) da parte aérea da grama-missioneira-gigante em função de doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Resultados obtidos da soma dos cortes efetuados nos períodos de out/2009 a out/2010 e out/2010 a nov/2011 e do acumulado até esse último corte. Chapecó, SC, 2011.

As maiores quantidades de Zn extraídos pela grama foram observadas com a maior dose de DLS (240 m³ ha⁻¹ ano⁻¹), nos cortes 1, 2 e 3 do período de out/2009 a out/2010 (cortes com regressões significativas), na qual aumentaram em 151,93; 190,10 e 182,45 g ha⁻¹ (10,3; 2,3 e 3,3 vezes ou 1034,9; 230,9 e 331,6%), em relação à testemunha (14,68; 82,34 e 55,02 g ha⁻¹), respectivamente (Figuras 19a, 19b e 19c). Entretanto, no 4º corte desse mesmo período, a maior quantidade desse metal foi encontrada na dose de 192 m³ DLS ha⁻¹ ano⁻¹, tendo um acréscimo de 2,9 vezes (292,4%) em relação a grama sem adição de DLS (Figura 19d).

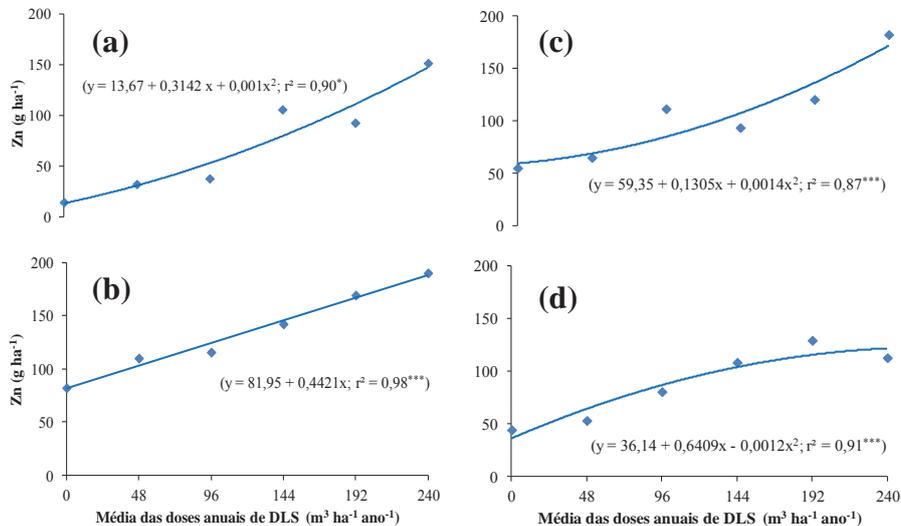


Figura 19 - Quantidade de zinco (Zn) da parte aérea da grama-missioneira-gigante em função de doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Resultados do primeiro corte (a), segundo corte (b), terceiro corte (c) e quarto corte (d) efetuados no período de out/2009 a out/2010. Médias das doses de DLS. Chapecó, SC, 2011.

Nos 2 e 5 cortes, do período de out/2010 a nov/2011, a quantidade de Zn da parte aérea na planta aumentou de forma linear com o aumento das doses de DLS (Figuras 20a e 20b). A maior quantidade absorvida desse metal foi obtida com a maior dose de DLS (240,0 e 99,33 g ha⁻¹), nesses cortes, sendo que aumentaram 3,3 e 6,1 vezes ou 325,7 e 611,3% em comparação com a testemunha, respectivamente.

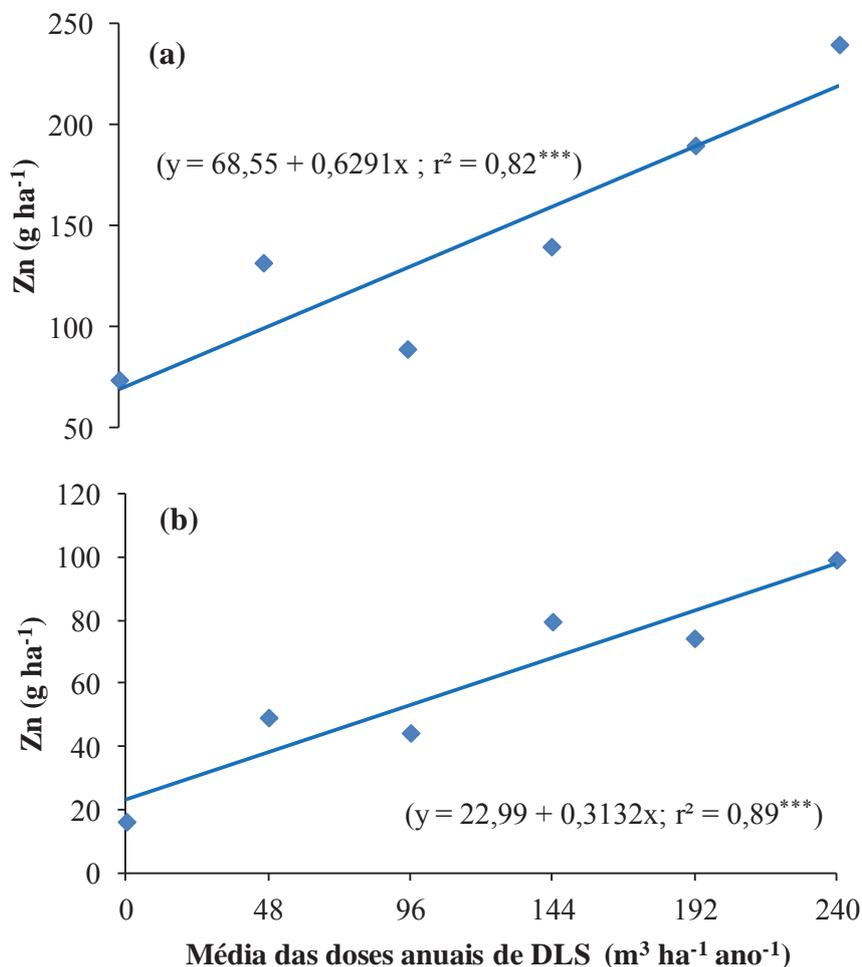


Figura 20 - Quantidade de zinco (Zn) da parte aérea da grama-missioneira-gigante em função de doses de dejetos líquidos de suíno (DLS). Resultados do segundo corte (a) e quinto corte (b) efetuados no período de out/2010 a nov/2011. Médias das doses de DLS. Chapecó, SC, 2011.

Da mesma forma que o constatado com os teores de Cu, a maior absorção de Zn pela pastagem está de acordo com o aumento da forma disponível (extraída com HCl) desse metal, verificado na camada de 0 a 5 cm do solo, em função das doses de DLS aplicadas

durante quatro anos (Tabela 13). Por outro lado, a maior distribuição desse metal em forma residual e mineral do solo (Tabela 19), de baixa solubilidade e biodisponibilidade (PARDO et al., 2011) de certa forma, explicam por que o aumento de Zn do solo não foi suficiente para aumentar o teor desse metal na pastagem em valores que indiquem contaminação.

Além das formas de Zn do DLS aplicado (residual, orgânica e mineral) e do solo adubado (residual e mineral), predominarem em compostos de baixa solubilidade, outro fator que contribuir para que os teores de Zn da pastagem não concentrassem em níveis tóxicos foi à diluição desse nutriente na MS da pastagem (“efeito de diluição”; EPSTEIN & BLOOM, 2006).

4.3.3 Correlação entre os teores e as quantidades de cobre e zinco da parte aérea da pastagem com os métodos de extração simples e sequencial de cobre e zinco

Os resultados dos teores de Cu e de Zn do solo, extraídos com HCl 0,1 mol L⁻¹ e os obtidos nas frações do método de extração sequencial, foram correlacionados com os teores e as quantidades de Cu e de Zn da parte aérea da grama-missioneira-gigante, acumulados no período de out/2009 a nov/2011. As correlações que foram significativas no teste da análise de variância constam na tabela 24.

Os resultados da tabela 24 indicam que, no período de out/2009 a nov/2011, as quantidades de Cu da parte aérea da grama, se correlacionaram de forma positiva com os teores de Cu da fração orgânica e os extraídos com HCl, da camada de 0 a 5 cm do solo. Por

outro lado, isto não ocorreu com os teores obtidos deste metal na parte aérea.

Tabela 24 - Correlações lineares (Pearson) dos teores de cobre (Cu e de zinco (Zn) extraídos com ácido clorídrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e o procedimento de extração sequencial com o teor e a quantidade de Cu e de Zn da parte aérea da grama-missioneira-gigante, acumulado no período de out/2009 a nov/2011, cultivado em um Latossolo sem e com aplicação anuais de doses de dejetos líquido de suíno (DLS). Chapecó, SC, 2011

Fração (0 a 5 cm)	Teor (mg kg^{-1})	Quantidade (g ha^{-1})
	Coeficiente de correlação (r)	
.....Cu.....		
F ₄	ns	0,63*
F ₃₄	ns	0,58*
F ₂₄	ns	0,58*
HCl	ns	0,83***
.....Zn.....		
F ₂	0,72**	0,66*
F ₃	ns	0,63*
F ₄	ns	0,65*
F ₁₂	0,63*	ns
F ₁₂₃	0,65*	0,76**
F ₁₂₄	ns	0,67*
F ₁₂₃₄	0,68*	0,76**

*, ***, significativo ($p < 0,05$ e $0,01$, respectivamente). ns: não significativo ($p < 0,05$). F₁, F₂, F₃, F₄, F₅: extraído com água deionizada (solúvel); MgCl₂ (trocável); cloridrato de hidroxilamina (mineral); HNO₃ + H₂O₂ (orgânica); HNO₃ + HF + HClO₄ (residual), respectivamente. HCl: extraído com ácido clorídrico.

Ao contrario do observado com o Cu, os teores de Zn da parte aérea da grama-missioneira-gigante, acumulados no período de out/2009 a nov/2011, se correlacionaram positivamente com a forma da fração trocável desse metal, obtida no solo da camada de 0 a 5 cm. Já, as quantidades de Zn extraídas pela grama foram correlacionadas

com os teores desta fração e os teores das frações mineral e orgânica, dessa mesma camada de solo (Tabela 24).

Os resultados obtidos indicam que a quantidade de Cu mais absorvido pela grama-missioneira foram os extraídos com HCl e os que estão na forma orgânica. Já com o teor de Zn isso ocorreu com os que estão na forma trocável, enquanto que a quantidade desse metal com os que estão na forma trocável, mineral e orgânica.

5 CONCLUSÕES

A aplicação de doses crescentes de dejetos líquidos de suíno, em um Latossolo Vermelho cultivado com grama-missioneira-gigante, por quatro anos consecutivos:

a) aumenta os teores de fósforo disponível e os valores de matéria orgânica, até a profundidade de 10 cm do solo;

b) aumenta de forma linear o teor de Cu em forma orgânica e decresce a forma residual, na camada de 0 a 5 cm do solo;

c) aumenta de forma linear a quantidade de Cu da parte aérea da grama, devido ao acréscimo dos teores desse metal na forma disponível (extração com ácido clorídrico) e na fração orgânica do solo da camada de 0 a 5 cm;

d) aumenta de forma linear o teor e a quantidade de Zn da parte aérea da grama devido ao acréscimo dos teores desse metal na forma trocável (teor/quantidade), mineral e orgânica (quantidade) do solo da camada de 0 a 5 cm.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados indicam que a aplicação consecutiva de DLS, durante quatro anos, em um Latossolo cultivado com grama-missioneira-gigante, proporcionou acúmulos de Cu e Zn no solo, mas as concentrações desses metais foram menores das preconizadas pela legislação ambiental, para considerar o solo contaminado. Entretanto, como o teor desses metais no solo aumenta com as doses aplicadas de DLS na superfície do solo, recomenda-se o monitoramento de Cu e de Zn do solo, principalmente, na camada de 0 a 10 cm. Dessa forma, entre outras práticas, a análise química de Cu e de Zn do solo pode contribuir para evitar a contaminação ambiental com esses metais, em Latossolos cultivados com pastagens e com aplicações continuadas e por muito tempo destes dejetos.

Os resultados também indicam que o Cu tende a acumular mais no solo, enquanto o Zn tende a ser mais extraído pela grama-missioneira-gigante. Embora o acúmulo desses metais no solo possa ocorrer em várias formas, a maior parte do Cu adicionado com os DLS e acumulado no solo encontra-se em fração residual e orgânica, enquanto a de Zn em fração mineral, dificultando a transferência para a pastagem, pois são formas pouco disponíveis.

REFERÊNCIAS

ABREU, C. A.; ABREU, M. F. BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. *Tópicos em Ciências do Solo*, v. 2, p. 629-645, 2002.

ADELI, A.; BOLSTER, C. H.; ROWE, D. E.; MCLAUGHLIN, M. R.; BRINK, G. E. Effect of long-term swine effluent application on selected soil properties. *Soil Science*, Baltimore, v. 173, n. 01, p. 223-235, 2008.

AGNE, S. A. A. *Atributos físico-hídrico-mecânicos de um Latossolo Vermelho após aplicações de dejetos suíno em pastagem perene*. Passo Fundo, 2013. 122 p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Curso de Pós-graduação em Agronomia, Universidade de Passo Fundo, 2013.

ALLOWAY, B. J. *Heavy metals in soils*. 2 ed. Glasgow: Blackie Academic, 1995. 364 p.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 22, n. 01, p. 345–353, 1998.

ANICETO, K. C. P.; HORBE, A. M. C. Solos urbanos formados pelo acúmulo de resíduos em Manaus, Amazonas, Brasil. *Acta Amazonica*, Manaus, v. 42, n.01, p. 135-148, 2012.

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 solos do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 26, n. 01, p. 17-27, 2002.

ARGENTON, J. *Propriedades físicas do solo em dois sistemas de cultivo com plantas de cobertura de verão intercalares à cultura do milho*. Lages, 2000, 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade do Estado de Santa Catarina, 2000.

ARRUDA, C. A. O.; ALVES, M. V.; MAFRA, A. L.; CASSOL, P. C.; ALBUQUERQUE, J. A.; SANTOS, J. C. P. Aplicação de dejetos suíno e estrutura de Latossolo Vermelho sob semeadura direta. *Ciência Agrotécnica*, Lavras, v. 34, n. 4, p. 804-809, 2010.

ARTUR, A. G.; CRUZ, M. C. P.; FERREIRA, M. E.; BARRETO, V. C. M.; YAGI, R. Esterco bovino e calagem para formação de mudas de Guanandi. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 42, n. 06, p. 843-850, 2007.

ASSOCIAÇÃO CATARINENSE DE CRIADORES DE SUÍNOS. *Relatório Anual 2011*. Concórdia: ACCS, 2011, 34 p. Disponível em: <http://www.accs.org.br/editar/arquivos/editar_relatorios/Relatorio2011.pdf>. Acesso em: 03 jan. 2013.

BACKES, C.; LIMA, C. P.; GODOY, L. J. G.; SANTOS, A. J. M.; VILLAS BÔAS, R. L.; BÜLL, L. T. Produção, acúmulo e exportação de nutrientes em grama esmeralda adubada com lodo de esgoto. *Bragantia*, Campinas, v. 69, n. 02, p. 413-422, 2010.

BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, C.H. Plant water relations as affected by heavy metals stress: a review. *Journal of Plant Nutrition*, Madison, v. 13, n. 01, p. 1-37, 1990.

BAYO, J.; GÓMES-LÓPES, M. D.; FAZ, A.; CABALLERO, A. Environmental assessment of pig slurry management after local characterization and normalization. *Journal of Cleaner Production*, Knoxville, v. 32, n. 01, p. 227-235, 2012.

BARROS, I. T.; ANDREOLI, C. V.; SOUZA JUNIOR, I. G.; COSTA, A. C. S. Avaliação agronômica de biossólidos tratados por diferentes métodos químicos para aplicação na cultura do milho. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 15, n. 6, p. 630-638, 2011.

BASSO, C. J., CERETTA, C. A.; DURIGON, R.; POLETTO, N.; GIROTTI, E. Dejetos líquidos de suínos: II-Perdas de nitrogênio e fósforo por percolação no solo sob plantio direto. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 35, n. 06, p. 1305-1312, 2005.

BASSO, C. J.; CERETTA, C. A.; FLORES, E. M. M.; GIROTTO, E. Teores totais de metais pesados no solo após aplicação de dejetos líquidos de suínos. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 42, n. 4, p. 653-659, 2012.

BECKETT, P. H. T. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. *Advances in Soil Sciences*, Stewart, v. 9, n. 01, p. 143-176. 1989.

BERTOL, O. J.; FEY, E.; FAVARETTO, N.; LAJORANTI, O. J.; RIZZI, N. E. Mobilidade de P, Cu e Zn em colunas de solos sob sistema de semeadura direta submetida às adubações mineral e orgânica. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 34, n. 01, p. 1841-1850, 2010.

BERTOL, O. J.; LANA, M. C.; FEY, E.; RIZZI, N. E. Mobilidade de íons em solo sob sistema de semeadura direta, submetido às adubações mineral e orgânica. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 35, n. 04, p. 1311-1321, 2011.

BERTOL, O. J.; RIZZI, N. E.; BERTOL, I.; ROLOFF, G. Perdas de solo e água e qualidade do escoamento superficial associadas à erosão entre sulcos em área cultivada sob semeadura direta e submetida às adubações mineral e orgânica. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 31, n. 04, p. 781-792, 2007.

BERWANGER, A. L.; CERETTA, C. A.; RHEINHEIMER, D. S. Alterações no teor de fósforo no solo com aplicação de dejetos líquidos de suínos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 32, n. 06, p. 2525-2532, 2008.

BIAU, A.; SANTIVERI, F.; MIJANGOS, I.; LLOVERAS, J. The impact of organic and mineral fertilizers on soil quality parameters and the productivity of irrigated maize crops in semiarid regions. *European Journal of Soil Biology*, Praga, v. 53, n. 01, p. 56-61, 2012.

BOLAN, N. S. Describing the effect of adsorption of phosphate by iron and aluminum hydroxides. *Journal of Soil Science*, Cambridge, v. 36, n. 01, p. 187-197, 1985.

BORGES, M. R.; COUTINHO, E. L. M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. I – Fracionamento. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 28, n. 03, p. 543-555, 2004.

BORGES JÚNIOR, M.; MELLO, J. W. V.; SCHAEFER, C. E. G. R.; DUSSIN, T. M.; ABRAHÃO, W. A. P. Valores de referência local e avaliação da contaminação por zinco em solos adjacentes a áreas mineradas no município de Vazante, MG. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 32, n. spe, p. 2883-2893, 2008.

BRADLEY, S. B.; COX, J. J. Heavy metals the Hamps and Manifold Valleys, North Staffordshire, U. K.: Partitioning of metals in floodplain soils. *The Science of the Total Environment*, v. 65, p. 135-153, 1987.

BURAK, D. L.; ANDRADE, F. V.; FONTES, M. P. F.; FERMANDES, R. B. A. *Metais pesados em solos: aspectos gerais*. In: POLANCZYK, R. A. (coord). Estudos avançados em produção vegetal, Alegre: UFES, Centro de Ciências Agrárias, 2008.

CANCIAM, L.; MORAES, M. T.; ARNUTI, F.; PIOVESAN, M. T.; JANDREY, W. F.; SILVA, V. R. Influência de diferentes doses de dejetos líquidos de suínos na cultura de girassol (*Helianthus annuus* L.). In.: Congresso Sul Brasileiro de Produção Animal Sustentável, 1, 2010, Chapecó. *Anais...*, Chapecó: [s.n.], 2010.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MORAES, A.; RUMJANEK, V. M. Adsorção de Cu e Cd em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. *Revista Ciência Rural*, Santa Maria, v. 29, n. 01, p. 21-26, 1999.

CANTO, E. L. *Minerais, minérios, metais, de onde vêm? Para onde vão?* São Paulo: Editora Moderna Ltda. 1996. 128 p.

CASSOL, P. C.; SILVA, D. C. P.; ERNAME, P. R.; KLAUBERG FILHO, O.; LUCRÉCIO, W. Atributos químicos em Latossolo Vermelho fertilizado com dejetos suíno e adubo solúvel. *Revista de Ciências Agroveterinárias*, Lages, v. 10, n. 2, p. 103-112, 2011.

CAVANAGH, A.; GASSER, M. O.; LABRECQUE, M. Pig slurry as fertilizer on willow plantation. *Biomass and Bioenergy*, Aberdeen, v. 35, n. 01, p. 4165-4173, 2011.

CAZARRÉ, M. M. *Otimização de lagoas anaeróbias para o tratamento de dejetos de suínos*. 2001. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Sanitária Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

CERETTA, C. A.; DURIGON, R.; BASSO, C. J.; BARCELOS, L. A. R.; VIEIRA, F. C. B. Características químicas de solo sob aplicação de esterco líquido de suínos em pastagem natural. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 38, n. 06, p. 729-735, 2003.

CERETTA, C. A.; BASSO, C. J.; VIEIRA, F. C. B.; HERBES, M. G.; MOREIRA, I. C. L.; BERWANGER, A. L. Dejeito líquido de suínos: I-perdas de nitrogênio e fósforo na solução escoada na superfície do solo, sob plantio direto. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 35, n. 06, p. 1296-1304, 2005.

CHEN, W.; LI, L.; CHANG, A. C.; WU, L.; CHANEY, R. L.; SMITH, R.; AJWA, H. Characterizing the solid-solution partitioning coefficient and plant uptake factor of As, Cd, and Pb in California croplands. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, Zürich, v.129, n. 01, p. 212-220, 2009.

CHITOLINA, J. C.; SILVA, F. C.; BARBIERI, V.; PODSCLAN, S. B. Extração sequencial e especiação de metais pesados no decorrer do processo de compostagem de resíduos sólidos domiciliares. *Holos Environment*, Rio Claro, v. 12, n. 1, p. 99-106, 2012.

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO DO RIO GRANDE DO SUL E SANTA CATARINA. *Manual de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina*. Porto Alegre: SBCS, 2004. 400 p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. *Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento*

de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Brasília, 2006, publicada no Diário Oficial da União de 30 de agosto de 2006. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. *Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 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.* Brasília, 2009, publicada no Diário Oficial da União de 30 de dezembro de 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>.

CORRÊA, J. C.; BARILLI, J.; REBELLATTO, A.; VEIGA, M. *Aplicações de dejetos de suínos e as propriedades do solo.* Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2011. p. 1-18.

COSTA, C. N. *Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul.* 2005. 110 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

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

DAI PRÁ, M. A.; CORRÊA, E. K.; CORRÊA, L. B.; LOBO, M. S.; SPEROTO, L.; MORAES, E. *Compostagem como alternativa para a gestão ambiental na produção de suínos.* Porto Alegre: Editora Evangraf Ltda., 2009. 144 p.

D'AMORE, J. J.; AL-ABED, R.; SCHECKEL, K. G.; RYAN, J. A. Methods for speciation of metals in soils: a review. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 34, n. 01, p. 1707-1745, 2005.

DECHEN, A. R.; NACHTIGALL, G. R. Elementos requeridos à nutrição de plantas. In.: NOVAIS, R. F. (Editor). *Fertilidade do solo*. Viçosa: SBCS, 2007. p. 91-132.

DIESEL, R.; MIRANDA, C. R.; PERDOMO, C. C. *Coletânea de tecnologias sobre dejetos suínos*. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves e Extensão – EMATER/RS, 2002. (Boletim Informativo de Pesquisa, 14).

DING, Z.; WANG, Q.; HU, X. Fractionation of Zn and Pb in bulk soil and size fractions of water-stable micro-aggregates of lead/zinc tailing soil under simulated acid rain. *Procedia Environmental Sciences*, Beijing, v.10, n. 01, p. 325-330, 2011.

DONER, H. E. Chloride as a factor in mobilities of Ni (II), Cu (II) and Cd (II) in soil. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 42, n. 01, p. 882-885, 1978.

DRUMOND, L. C. D.; ZANINI, J. R.; AGUIAR, A. P. A.; RODRIGUES, G. P.; FERNANDES, A. L. T. Produção de matéria seca em pastagem de Tifton 85 irrigada, com diferentes doses de dejetos líquidos de suíno. *Engenharia Agrícola*, Jaboticabal, v. 26, n. 2, p. 426-433, 2006.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 2006. 306 p.

EPSTEIN, E.; BLOOM, A. *Nutrição mineral de plantas: princípios e perspectivas*. Londrina: Editora Planta, 2006. 403 p.

ESCOSTEGUY, P. A. V. *Poluição do solo com metais*. In: AZEVEDO, A. C.; DALMOLIN, R. S. D.; PEDRON, F. A. (Ed.). *Solos & ambiente: I Fórum solos & ambiente*. Santa Maria: Pallotti, 2004. 167 p.

FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; PATEIRO-MOURE, M.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; GARRIDO-RODRÍGUEZ, B.; ARIAS-ESTÉVEZ, M. Zinc distribution and acid-base mobilization in vineyard soils and

sediments. *Science of the Total Environment*, Barcelona, v. 44, n. 01, p. 470-479, 2012.

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Science Agricola*, Piracicaba, v. 58, n. 03, p. 627-646, 2001.

FRANCHINI, J. C.; MALAVOLTA, E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Alterações químicas em solos ácidos após a aplicação de resíduos vegetais. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 23, n. 01, p. 533-542, 1999.

FUNDAÇÃO DO MEIO AMBIENTE DE SANTA CATARINA. Instrução Normativa 11: suinocultura. *FATMA*. 2009. Disponível em: http://www.fatma.sc.gov.br/images/stories/Instrucao%20Normativa/IN%2011/in_11.pdf.

GABAS, S. G. Avaliação da adsorção de cádmio e chumbo em solo laterítico compactado por meio de extração sequencial. São Paulo, 2005, 258 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

GAIVIZZO, L. H. *Fracionamento e mobilidade de metais pesados em solo com descarte de lodo industrial*. Porto Alegre, 2001, 88 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

GARRIDO, T.; MENDOZA, J.; ARRIAGADA, F. Changes in the sorption, desorption, distribution, and availability of copper, induced by application of sewage sludge on Chilean soils contaminated by mine tailings. *Journal of Environmental Sciences*, [s. l.], v. 24, n. 5, p. 912-918, 2012.

GATIBONI, L. C.; BRUNETTO, G.; KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D. S.; CERETTA, C. A.; BASSO, C. J. Formas de fósforo no solo após sucessivas adições de dejetos líquidos de suíno em pastagem natural. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 32, n. 04, p. 1753-1761, 2008.

GIROTTTO, E. *Cobre e zinco no solo sob uso intensivo de dejetos líquido de suínos*. Santa Maria, 2007, 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Curso de Pós - graduação em Agronomia, Universidade Federal de Santa Maria, 2007.

GIROTTTO, E.; CERETTA, C. A.; BRUNETTO, G.; SANTOS, D. R.; SILVA, L. S.; LOURENZI, C. R.; LORENSINI, F.; VIEIRA, R. C. B.; SCHUMATZ, R. Acúmulo e formas de cobre e zinco no solo após aplicações sucessivas de dejetos líquido de suínos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 34, n. 03, p. 955-965, 2010a.

GIROTTTO, E.; CERETTA, C. A.; SANTOS, D. R.; BRUNETTO, G.; ANDRADE, J. G.; ZALAMENA, J. Formas de perdas de cobre e fósforo em água de escoamento superficial e percolação em solo sob aplicações sucessivas de dejetos líquido de suínos. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 40, n. 9, p.1948-1954, 2010b.

HATI, K. M.; MANDAL, K. G.; MISRA, A. K.; GHOSH, P. K.; BANDYOPADHYAY, K. K. Effect of inorganic fertilizer and farmyard manure on soil physical properties, root distribution, and water-use efficiency of soybean in Vertisols of central India. *Bioresource Technology*, Oxford, v. 97, n. 16, p. 2182-2188, 2006.

HERNÁNDEZ, D.; POLO, A.; PLAZA, C. Long-term effects of pig slurry on barley and N use efficiency under semiarid Mediterranean conditions. *European Journal of Agronomy*, Montpellier, v. 44, n. 01, p. 78-86, 2013.

HUGEN, C. *Valores de referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do estado de Santa Catarina*. Lages, 2010. 70 f. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo), Programa de Pós-graduação em Ciências Agrárias, Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC, Lages, 2010.

KABALA, C.; SINGH, B. R. Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 30, n. 01, p. 485-492, 2001.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. *Trace elements in soil and plants*. 3ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 331 p.

KING, L. D. Soil heavy metals. In: ALVAREZ, V. H.; FONTES, L. E. T.; FONTES, M. P. F. (Eds.). *O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado*. Viçosa: SBCS, UFV- DPS, 1996. p. 823–836.

KLEIN, V. A.; CAMARA, R. K. Rendimento de soja e intervalo hídrico ótimo em Latossolo Vermelho sob plantio direto escarificado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 31, n. 02, p. 221-227, 2007.

KONZEN, E. A. *Fertilização de lavoura e pastagem com dejetos suínos e cama de aves*. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2003. 3. p. (Circular Técnica, 31).

KRASNODEBSKA-OSTREGA, B.; EMONS, H.; GOLIMOWSKI, J. Selective leaching of elements associated with Mn-Fe oxides in Forest soil, and comparison of two sequential extraction methods. *Frenesius Journal Analytical Chemistry*, [s.l.], v. 371, p. 385-390, 2001.

KUMMER, C. *Mineralogia e fracionamento de metais pesados em solos de área de mineração e processamento de chumbo*, Adrianópolis –PR. Curitiba, 2008, 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Paraná, 2008.

LAMBERS, H.; CHAPIN, F. S.; PONS, T. L. *Plant Physiological Ecology*. Springer: New York, 1998. 540 p.

LARCHER, W. *Ecofisiologia vegetal*. São Carlos: Rima Artes e Textos, 2000. 531 p.

LEGROS, S.; CHAURAND, P.; ROSE, J.; MASON, A.; BRIOIS, V.; FERRASSE, J. H.; SAINT MACARY, H.; BOTTERO, J. Y.; DOELSCH, E. Investigation of copper speciation in pig slurry by a multitechnique approach. *Environmental Science Technology*, Florida, v. 44, n. 18, p. 6926-6932, 2010a.

LEGROS, S.; DOESLCH, E.; MASION, A.; ROSE, J.; PROUX, O.; HAZEMANN, J. L.; SAINT MACARY, H.; BOTTERO, J. Y. Combining size fractionation, scanning electron microscopy and X-ray absorption spectroscopy to probe Zn speciation in pig slurry. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 39, n. 02, p. 1-10, 2010b.

LEGROS, S.; DOELSCH, E.; FEDER, F.; MOUSSARD, G.; SANSOULET, J.; GAUDET, J. P.; RIGAUD, S.; BASILE DOELSCH, I.; SAINT MACARY, H.; BOTTERO, J.Y. Fate and behaviour of Cu and Zn from pig slurry spreading in a tropical water-soil-plant system. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, Zürich, v. 164, n. 01, p. 70-79, 2013.

LI, F., NI, L., YUAN, J., DANIEL SHENG, G. Cultivation practices affect heavy metal migration between soil and *Vicia faba* (broad bean). *Chemosphere*, [s. l.], v. 80, n. 01, p.1393-1398, 2010.

LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STÜPP, V.;ROBERGE, F. D.; BARRERA, P. B. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. *Química Nova*, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 734-742, 2001.

LI, R.; WANG, J. J.; ZHANG, Z.; SHEN, F.; ZHANG. G.; QIN, R.; LI, X.; XIAO, R. Nutrient transformations during composting of pig manure with bentonite. *Bioresource Technology*, Oxford, v. 121, n. 01, p. 362-368, 2012.

LOPES, A. S. *Manual internacional de fertilidade do solo*. Piracicaba, POTAFOS, 1995. 177p.

LOPES, C. *Adsorção e compartimentos de cobre e zinco em Latossolo Vermelho com aplicação de dejetos suíno*. Lages, 2009. 164 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Programa de Pós-graduação em Ciências Agrárias, Centro de Ciências Agroveterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC. 2009.

LOPES, C.; HERVA, M.; FRANCO-URÍA; A.; ROCA, E. Multicorrelation models and uptake factors to estimate extractable metal concentrations from soil and metal in plants in pasturelands

fertilized with manure. *Environmental Pollution*, Amherst, v. 166, n. 01, p. 17-22, 2012.

LÓPEZ-MOSQUERA, M. E., BARROS, R., SAINZ, M. J., CARRAL, E., SEOANE, S. Metal concentrations in agricultural and forestry soils in northwest Spain: implications for disposal of organic wastes on acid soils. *Soil Use and Management*, Stirling, v. 21, n. 01, p. 298-305, 2005.

LOURENZI, C. R.; CERETTA, C. A.; SILVA, L. S.; TRENTIN, G.; GIROTTO, E.; LORENSINI, F.; TIECHER, T. L.; BRUNETTO, G. Soil chemical properties related to acidity under successive pig slurry applications. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 35, n. 05, p. 1827-1836, 2011.

MALAVOLTA, E. *Manual de nutrição mineral de plantas*. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 2006. 638 p.

MARSCHNER, H. *Mineral nutrition of higher plants*. 3 Ed., London: Academic Press, 2002. 890 p.

MATTIAS, J. L. *Metais pesados em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos em duas microbacias hidrográfica de Santa Catarina*. Santa Maria, 2006. 164 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Curso de Pós - graduação em Agronomia, Universidade Federal de Santa Maria, 2006.

MATTIAS, J. L.; CERETTA, C. A.; NESI, C. N.; GIROTTO, E.; TRENTIN, E. E.; LOURENZI, C. R.; VIEIRA, R. C. B. Copper, zinc and manganese in soils of two watersheds in Santa Catarina with intensive use of pig slurry. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 34, n. 04, p. 1445-1454, 2010.

MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; JORDÃO, C. P.; COSTA, L. M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo vermelho-amarelo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 20, n. 01, p. 379-386, 1996.

McBRIDE, M.; RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T.; RUSSO, J. J.; SAUVÉ, S. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in

soil fifteen years after sludge application. *Soil Science*, Baltimore, v.162, n. 01, p.487–500, 1997.

MIELNICZUK, J.; BAUER, C.; VEZZANI, F. M.; LOVATO, T.; FERNANDES, F. F.; DEBARBA, L. Manejo de solo e culturas e sua relação com os estoques de carbono e nitrogênio do solo. In: TÓPICOS EM CIÊNCIA DO SOLO, v. 1, Viçosa, MG: SBCS, 2000.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. *Principles of plant nutrition*. 3 ed. Bern: International Potash Institute, 1982. p. 655.

MIRANDA, M. *Desempenho agronômico da grama-missioneira-gigante em Latossolo com uso de dejetos líquido de suíno*. Passo Fundo, 2010. 111 p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Curso de Pós-graduação em Agronomia, Universidade de Passo Fundo, 2010.

MOTA, F. S.; BEIRSDORF, M. I. C.; GARCEZ, J. R. B. *Zoneamento agroclimático do Rio Grande do Sul e Santa Catarina*. Porto Alegre: Ministério da Agricultura, Departamento Nacional de Pesquisa Agropecuária do Sul, 1970.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL, NRC. *Nutrient requirements of beef cattle*. Minerals, 5. Seventh revised edition: Update, 2000. Washington: National Academies Press, 2000. 54 p.

OLIVEIRA, L. F. C.; LEMKE-DE-CASTRO, M. L.; RODRIGUES, C.; BORGES, J. D. Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás. *Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 14, n. 7, p. 776-782, 2010.

OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. Dinâmica de metais-traços em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: revisão. *Revista Virtual Química*, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 88-102, 2011.

PAIS, I.; JONES Jr., J. B. *The handbook of trace elements*. Boca Raton: St. Lucie, 2000. 223 p.

PARDO, T.; CLEMENTE, R.; BERNAL M. P. Effects of compost, pig slurry and lime on trace element solubility and toxicity in two soils

differently affected by mining activities. *Chemosphere*, [s. l.], v. 84, n. 01, p. 642-650, 2011.

PERDOMO, C. C.; LIMA, G. J. M. M. D.; NONES, K. Produção de suínos e meio ambiente. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO DA SUINOCULTURA, 9, 2001, Gramado. *Anais...* Gramado: [s.n.], 2001. 17 p.

PEREIRA, E. R. *Qualidade da água residuária em sistemas de produção e de tratamento de efluentes de suínos e seu reuso no ambiente agrícola*. 2006. 130 f. Tese (Doutorado) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ). Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2006.

POPOVIC, O.; JENSEN, L. S. Storage temperature affects distribution of carbon, VFA, ammonia, phosphorus, copper and zinc in raw pig slurry and its separated liquid fraction. *Water Research*, Delft, v. 46, n. 01, p. 3849-3858, 2012.

PORTUGAL, A. F.; COSTA, O. D. V.; COSTA, L. M. Propriedades físicas e químicas do solo em áreas com sistemas produtivos e mata na região da zona da mata mineira. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 34, n. 02, p. 575-585, 2010.

QUEIROZ, F. M.; MATTOS, A. F.; PEREIRA, O. G.; OLIVEIRA, R. A. Características químicas de solo submetido ao tratamento com esterco líquido de suínos e cultivado com gramíneas forrageiras. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 34, n. 05, p.1487-1492, 2004.

RHEINHEIMER, D. S.; ANGHINONI, I.; CONTE, E. Sorção de fósforo em função do teor inicial e de sistemas de manejo de solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 27, n. 01, p. 41-49, 2003.

SANTOS, J. S.; SOUZA, F. M.; SANTOS, M. L. P. Distribuição de Zn, Pb, Ni, Cu, Mn e Fe nas frações do sedimento superficial do rio cachoeira na região sul da Bahia, Brasil. *Química Nova*, São Paulo, v. 36, n. 02, p. 230-236, 2013.

SCHEFFER-BASSO, S. M.; SCHERER, C. V.; ELLWANGER, M. F. Resposta de pastagens perenes à adubação com chorume suíno: pastagem natural. *Revista Brasileira de Zootecnia*, Piracicaba, v. 37, n. 02, p. 221-227, 2008.

SCHERER, E. E.; BALDISSERA, I. T.; NESI, C. N. Propriedades químicas de um Latossolo vermelho sob plantio direto e adubação com esterco de suínos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 31, n. 01, p. 123-131, 2007.

SCHERER, E. E.; NESI, C. N. Características químicas de um Latossolo sob diferentes sistemas de preparo e adubação orgânica. *Bragantia*, Campinas, v. 68, n. 03, p. 715-721, 2009.

SCHERER, E. E.; NESI, C. N.; MASSOTTI, Z. Atributos químicos do solo influenciados por sucessivas aplicações de dejetos de suínos em áreas agrícolas de Santa Catarina. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 34, n. 04, p. 1375-1383, 2010.

SCHNITZER, M. Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. *Soil Science Society America Proceedings*, New York, v. 33, n. 01, p. 75-81, 1969.

SEGANFREDO, M. A.; SOARES, I. J.; KLEIN, C. S. *Potencial fertilizante e poluente dos dejetos de suínos no contexto das pequenas propriedades do Oeste de SC*. Concórdia, Embrapa Suínos e Aves, 2003. 4 p. (Comunicado Técnico, 342).

SEGANFREDO, M. A. *Gestão ambiental na Suinocultura*. Brasília, DF: Embrapa Informações Tecnológica, 2007. 302 p.

SIMÃO, J. B. P.; SIQUEIRA, J. O. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediação. *Informe Agropecuário*, Belo Horizonte, v. 22, n. 210, p. 18-26, 2001.

SIMS, J. T.; CUNNINGHAM, S. D.; SUMNER, M. E. Assessing soil quality for environmental purposes: roles and challenges for soil scientists. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 26, n. 01, p. 20-25, 1997.

SILVA, M. L. S.; VITTI, G. C. Fracionamento de metais pesados em solo contaminado antes e após cultivo de arroz. *Química Nova*, São Paulo, v. 31; n. 6; p. 1385-1391, 2008.

SPARKS, D. L.; PAGE, A. L.; HELMKE, P. A.; LOEPPERT, R. H.; SOLTANPOUR, P. N.; TABATABAI, M. A.; JOHNSTON, C. T.; SUMNER, M. E. *Methods of soil analysis, Part 3 – Chemical methods*. Madison, Wisconsin, USA: Soil Science Society of America, Inc. American Society of Agronomy, Inc. 1996. 553 p.

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

SOUZA, F. R.; FAQUI, V.; TORRES, P. R. F.; BALIZA, D. P. Calagem e adubação orgânica: Influência na adsorção de fósforo em solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 30, n. 06, p. 975-983, 2006.

SOUZA, R. A. S.; BISSANI, C. A.; TEDESCO, M. J.; FONTOURA, R. C. Extração sequencial de zinco e cobre em solos tratados com lodo de esgoto e composto de lixo. *Química Nova*, São Paulo, v. 35, n. 02, p. 308-314, 2012.

TCACENCO, F. A.; SOPRANO, E. Produtividade e qualidade da grama-missioneira-gigante (*Axonopus jesuiticus* Araújo) submetida a vários intervalos de cortes. *Pasturas Tropicales*, Colômbia, v. 19, n. 03, p. 28-35, 1997.

TRANNIM, I. C. B.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Atributos químicos e físicos de um solo tratado com biossólido industrial e cultivado com milho. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campinas Grande, v. 12, n. 3, p. 223-230, 2008.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. *Análise de solo, plantas e outras matérias*. 2ª edição revisada e ampliada, Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS, 1995, 174 p. (Boletim Técnico n° 5).

TELLA, M.; DOELSCH, E.; LETOURMY, P.; CHATAING, S.; CUOQ, F.; BRAVIN, M. N.; SAINT MACARY, H. Investigation of

potentially toxic heavy metals in different organic wastes used to fertilize market garden crops. *Waste Management*, Padova, v. 07, n. 01, p. 1-9, 2012.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analyst Chemistry*, Illinois, v. 51, n. 07, p.844-851, 1979.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Test methods for evaluating solid wastes*. Washington, DC, 1986.

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

WANG, J. J; HARRELL, D. L. Effect of ammonium, potassium, and sodium cations and phosphate, nitrate and chloride anions on zinc sorption and lability in selected acid and calcareous soils. *Soil Science Society America Journal*, Madison, v. 69, n. 4, p.1 036-1046, 2005.

WANG, G.; SU, M. Y.; CHEN, Y. H.; LIN, F. F.; LUO, D.; GAO, S. F. Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in southeastern China. *Environmental Pollution*, Amherst, v. 144, n. 01, p. 127-135, 2006.

WERLE, R.; GARCIA, A. R.; ROSOLEM, C. A. Lixiviação de potássio em função da textura e da disponibilidade do nutriente no solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 32, n. 06, p. 2297-2305, 2008.

VALLADARES, G. S.; SANTOS, G. C. G.; ABREU, C. A.; CAMARGO, O. A.; FERRERO, J. P. Zinco total e disponível em amostras de perfis de solos do Estado de São Paulo. *Bragantia*, Campinas, v. 68, n. 04, p. 1105-1114, 2009.

VALLS, J. F. M. A grama-missioneira-gigante: híbrido entre duas forrageiras cultivadas do gênero *Axonopus* (Gramineae). In: CONGRESSO NACIONAL DE GENÉTICA, 46, 2000, Águas de Lindoia SP. *Genetics and Molecular Biology*, v. 23, fasc. 03, supplement, p. 388, 2000.

VEIGA, M.; PANDOLFO, C. M.; BALBINOT JUNIOR, A. A.; SPAGNOLLO, E. Chemical attributes of a Hapludox soil after nine years of pig slurry application. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 47, n. 12, p. 1766-1773, 2012.

VENDRAME, P. R.; EBERHARDT, D. N.; BRITO, O. R.; MARCHÃO, R. L.; QUANTIN, C.; BECQUER, T. Formas de ferro e alumínio e suas relações com textura, mineralogia e carbono orgânico em Latossolos do Cerrado. *Semina: Ciências Agrárias*, Londrina, v. 32, suplemento 1, p. 1657-1666, 2011.