



Cobre de diferentes graus de disponibilidade no solo e derivação de possíveis índices para fins ambientais em áreas com uso de dejetos animais

Carlos Alberto Bissani⁽¹⁾; Milton Antonio Seganfredo⁽²⁾; Enilson Luiz Saccol de Sá⁽¹⁾

⁽¹⁾ Professor Associado, Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves 7712, Caixa Postal 15100, Porto Alegre, RS, CEP 91540-000, email: carlos.bissani@ufrgs.br; enilson.sa@ufrgs.br. ⁽²⁾ Pesquisador, Embrapa Suínos e Aves, Vila Tamanduá BR 153 Km 110, CEP 89700-000 Concórdia SC, email: milton.seganfredo@embrapa.br.

RESUMO- Em áreas de uso de dejetos animais como fertilizantes do solo pode ocorrer acúmulo de cobre (Cu), pois as quantidades adicionadas excedem aquelas removidas pelas plantas. O objetivo deste trabalho foi determinar a relação entre o Cu de formas de diferente estabilidade química, visando identificar índices ambientais aplicáveis às áreas de uso de dejetos animais. Analisou-se 22 amostras da camada 0-20 cm de campo naturalizado (1), mata secundária (4), mata primária (1) e áreas com uso predominante de dejetos suínos por mais de 10 anos (16), todas do município de Concórdia, SC. Na TFSA determinou-se os teores de Cu total (CuT) após digestão com água régia (HCl:HNO₃) e de Cu extraível com HCl 0,10 mol L⁻¹ (CuD). Para a determinação do Cu reativo, formado pela soma do Cu ligado à matéria orgânica (CuF2) e Cu adsorvido à superfície dos óxidos de Fe e Al não cristalizados (CuF3) procedeu-se à extração com hipoclorito de sódio (NaClO) 5,0 % pH 8,5 sob aquecimento a 90-95 °C e, após remoção dos extratos, com oxalato de amônio acidificado para pH 3,0. Os teores de Cu extraível com HCl 0,10 mol L⁻¹ correlacionaram-se fortemente com as formas reativas e também com os teores totais de Cu no solo. Os teores de Cu reativo (CuF2+CuF3) e de Cu extraível com HCl 0,10 mol L⁻¹ (CuD) e a relação CuD/Cu total mostraram-se potenciais índices de disponibilidade de Cu para fins ambientais em áreas com e sem uso de dejetos animais.

Palavras-chave: metais no solo, elementos-traço, extração sequencial, qualidade ambiental, correlação

INTRODUÇÃO- Em áreas de uso de dejetos animais como fertilizantes do solo pode ocorrer significativo acúmulo de alguns metais potencialmente poluentes (MPP), entre os quais está o cobre (Cu) (Mattias, 2006), pois as quantidades adicionadas excedem aquelas removidas pelas plantas (Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC, 2004).

Tendo-se que o solo é a fonte primária de metais para microrganismos, plantas, animais e, entre esses, os humanos, solos com excessivas quantidades de MPP devido às atividades antrópicas representam riscos ao ambiente, às cadeias alimentares e à saúde pública (Alloway, 1995; Tack, 2010). Em função disso, torna-se relevante conhecer as quantidades totais existentes no

solo e a proporção dessas disponíveis ao ambiente, com destaque para os organismos vivos. A fração biodisponível de MPP, tais qual o Cu, inclui todas as formas presentes nas fases sólida e líquida do solo potencialmente disponíveis às plantas e à absorção pelos organismos residentes no solo.

Nos solos de regiões tropicais e subtropicais, a retenção e solubilidade dos MPP são determinadas prioritariamente pelos os óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, pela sua participação principalmente em reações de adsorção e complexação (Alloway, 1995; Camargo et al., 2001) e pela matéria orgânica, pelo seu envolvimento em reações de troca de íons e de precipitação e na formação de complexos orgânicos solúveis e complexos de superfície (Tack, 2010). Assim, quando da avaliação do potencial do solo de liberar MPP no ambiente, além das formas mais prontamente disponíveis, deverão ser incluídas todas as formas potencialmente reativas, podendo-se tomar, como referência para fins práticos, aquelas disponibilizadas no transcurso de um ciclo de alguma cultura anual de interesse (Camargo et al., 2001; Hooda, 2010). Quanto aos teores totais, o método mais utilizado envolve a digestão do solo com os ácidos fortes HCl e HNO₃ (McGrath & Cunliffe, 1985). O método, embora não dissolva os silicatos, libera a maioria dos MPP ligados à fase sólida do solo e, por isso, tem sido a principal referência para fins ambientais (McGrath & Cunliffe, 1985; Quevauviller, 2002).

O objetivo deste trabalho foi determinar as relações entre os teores de Cu das formas químicas mais solúveis e das formas mais estáveis, visando identificar possíveis índices ambientais aplicáveis às áreas com uso de dejetos animais como fertilizantes do solo.

MATERIAL E MÉTODOS- Foram analisadas 22 amostras coletadas na camada 0-20 cm de dois locais em Concórdia SC. No local 1, amostrou-se três áreas de mata secundária, uma de mata primária, uma de campo naturalizado e cinco em áreas adjacentes de lavouras com uso durante mais de 10 anos de dejetos suínos, independente do uso anterior de outros tipos de dejetos. No local 2, amostrou-se uma de área de mata secundária, uma de área de antiga lavoura e mais dez pontos em área adjacente que recebeu dejetos suínos durante mais de 10 anos e, ocasionalmente, também dejetos de aves. As

características predominantes dos solos são pH baixo a muito baixo; textura argilosa; médios a altos teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis e de matéria orgânica; médios de K^+ trocável; alta capacidade de troca de cátions a pH 7,0 e valores de saturação por bases muito baixos a médios. Para as análises de Cu, o solo foi amostrado na camada 0-20 cm, com pá-de-corte, secado ao ar, moído e peneirado em malha 2 mm, passando a denominar-se terra fina seca ao ar (TFSA). Na TFSA, determinou-se os teores de Cu total (CuT) após digestão com água régia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ - 3:1) conforme McGrath & Cunliffe (1985) e de Cu extraível com HCl 0,10 mol L^{-1} (CuD) conforme Tedesco et al. (1995), com modificações descritas em Segnanfredo (2013). Para a determinação do Cu reativo, formado pela soma do Cu ligado à matéria orgânica (CuF2) e Cu adsorvido à superfície dos óxidos de Fe e Al não cristalizados (CuF3), seguiu-se a proposta de Ahnstrom & Parker (1999), adaptada por Silveira et al. (2006) para solos tropicais. Primeiramente, procedeu-se à extração com hipoclorito de sódio (NaClO) 5,0 % com pH ajustado para 8,5 e aquecimento em banho-maria a 90-95 °C e, na sequência, após remoção dos extratos, com oxalato amônio com pH ajustado para 3,0 com ácido oxálico conforme Sheldrick (1984). Os detalhes e ajustes metodológicos encontram-se em Segnanfredo (2013).

Visando determinar o grau de relacionamento das diferentes formas de Cu entre si, foram estabelecidos dois grupos de variáveis, sendo um para as variáveis preditivas (X) e o outro para as variáveis de resposta (Y). No estudo de correlação, formou-se um banco único de dados com os resultados analíticos dos locais 1 e 2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO-A legenda das variáveis analisadas em laboratório e as respectivas condições de preditivas e/ou de resposta nos estudos de correlação, encontram-se na Tabela 1, a amplitude de valores das diferentes formas de Cu na Tabela 2 e os resultados das correlações, na Tabela 3.

TABELA 1. Formas de Cu de diferente estabilidade química para áreas de cinco localidades e respectivas condições de variável preditiva e/ou de resposta nos estudos de correlação entre variáveis.

Variável analítica	Preditiva (X) Resposta (Y)	Legenda
CuD	X e Y	Cu extraído por HCl 0,10 mol L^{-1}
CuF2	X e Y	Cu extraído por NaClO 5,0 %, pH ajustado para 8,5 e aquecimento a 90-95 °C
CuF3	X e Y	Cu extraído por oxalato de amônio acidificado pH 3,0
CuT	X e Y	Cu total extraído por água régia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ - 3:1)
CuD/CuT	X e Y	Relação entre Cu extraído por HCl 0,10 mol L^{-1} e Cu extraído por água régia (%)

A correlação forte positiva e significativa entre o CuD e o Cu da soma das frações CuF2 e CuF3 confirma a alta reatividade da MO e dos óxidos amorfos ou não cristalizados, dois fatores reconhecidamente importantes na retenção de Cu no solo (Silveira et al., 2006; Abreu et al., 2007) (Tabela 3). A correlação forte entre essas variáveis já era esperada, pois a soma $\text{CuF2}+\text{CuF3}$ representa o total do Cu reativo no solo, que é aquele potencialmente disponível tanto para as plantas quanto para o acesso pelos extratores químicos seletivos usados nas extrações das frações CuF2 e CuF3 e, em última instância, também aquele potencialmente dessorvível para o ambiente (Silveira et al., 2006; Tack, 2010).

TABELA 2. Cobre e suas frações em áreas com e sem uso de dejetos animais como fertilizantes do solo.

Fração	Áreas sem dejetos	Áreas com dejetos
	----- mg kg^{-1} -----	
	----- Local 1 -----	
CuF2	3,5 a 23,5	21,1 a 39,8
CuF3	19,5 a 28,6	27,6 a 40,1
CuD	3,1 a 18,7	17,4 a 34,6
CuT	149 a 298	238 a 290
	----- Local 2 -----	
CuF2	18,6 a 25,9	12,5 a 44,3
CuF3	18,2 a 19,6	14,2 a 71,2
CuD	10,1 a 16,8	7,9 a 39,3
CuT	247 a 272	156 a 335

O alto "r" e a significância estatística das associações $\text{CuD}*(\text{CuF2}+\text{CuF3})$ demonstram a utilidade do CuD que expressa o Cu potencialmente disponível às plantas como uma forma de estimar o "pool" de Cu reativo. Por outro lado, a correlação forte entre CuD e CuT (0,81) (Tabela 3) é consequência de que na análise pelo método da água régia incluem-se todas as formas de Cu mais facilmente disponíveis, de maneira que as formas acessíveis ao HCl 0,10 mol L^{-1} , que é um extrator menos agressivo, são extraídas também pela água régia.

TABELA 3. Coeficientes de correlação "r"[#] entre variáveis analíticas relativas às formas de Cu de diferente estabilidade química, para áreas de cinco localidades.

Variáveis de resposta (Y)	Variáveis preditivas (X) [#]			
	CuD	CuF2+CuF3	CuT	CuD/CuT
CuD	1,000	0,884	0,806	0,945
CuF2+CuF3	0,884	1,000	0,762	0,767
CuT	0,806	0,762	1,000	0,607
CuD/CuT	0,945	0,767	0,607	1,000

[#] Todos os coeficientes de correlação foram significativos ($P \leq 0,003$) pelo teste t.

Tendo-se que a soma (CuF2+CuF3) representa as formas mais facilmente disponíveis às plantas e, ao mesmo tempo, também aquelas potencialmente dessorvíveis para o ambiente, a mesma poderia ser utilizada como um índice para fins ambientais. Além deste e do CuD, também poderiam ser usados como índices para fins ambientais a relação (CuF2+CuF3)/CuT e a relação CuD/CuT. Pela simplicidade de obtenção e o consistente poder de discriminação entre áreas com e sem dejetos, justificam-se novos testes em outros tipos de solos visando confirmar a validade, principalmente da relação CuD/CuT e do CuD, como índices para fins ambientais.

CONCLUSÕES- Os teores de Cu extraível com HCl 0,10 mol L⁻¹ correlacionaram-se fortemente com as formas reativas e também com os teores totais de Cu no solo. Os teores de Cu das formas reativas e de Cu extraível com HCl 0,10 mol L⁻¹ (CuD) e a relação CuD/Cu total mostram-se potenciais índices de disponibilidade de Cu para fins ambientais em áreas com e sem uso de dejetos animais.

REFERÊNCIAS

ABREU, C.A.; LOPES, A.S.; SANTOS, G.C.G. Micronutrientes. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. Fertilidade do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.645-736.

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

ALLOWAY, B.J. Soil processes and the behaviour of metals. In: ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. 2nd ed. Londres: Blackie, 1995. p.11-31.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E. Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq/Fapesp/Potafos, 2001. p.89-124.

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLOS/SC. Manual de adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. 10. ed. Porto Alegre: SBCS-NRS, 2004. 394 p.

HOODA, P.S. Assessing bioavailability of soil trace elements. In: HOODA, P.S. Trace elements in soils. Chichester: Wiley-Blackwell, 2010. p.229-265.

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

McGRATH, S.P.; CUNLIFFE, C.H. A simplified method for the extraction of metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 36:794-798, 1985.

QUEVAUVILLER, P. Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: New CRMs for trace-element extractable contents. *Trends in Analytical Chemistry*, 21:774-785, 2002.

SEGANFREDO, M.A. Fósforo, cobre e zinco em solos submetidos à aplicação de dejetos animais: teores, formas e indicadores ambientais. 2013. 137f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

SHELDRIK, B.H. Analytical methods manual. Ottawa: Land Resource Research Institute, 1984. p. 11/1-11/3. Disponível em: <<http://sis.agr.gc.ca/cansis/publications/manuals/1984-30/84-011-extractable-Al-Fe-Mn-Si.pdf>>. Acesso em 31 de jan. 2013.

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; O'CONNOR, G.A.; CHANG, A.C. Heavy metal sequential extraction methods: a modification for tropical soils. *Chemosphere*, 64:1929-1938, 2006.

TACK, F.M.G. Trace elements: general soil chemistry, principles and processes. In: HOODA, P. Trace elements in soils. Chichester: Wiley-Blackwell, 2010. p. 9-37.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. Análises de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre: UFRGS, Departamento de Solos, 1995. 174 p. (UFRGS. Boletim Técnico, 5).