



Cobre e suas formas predominantes no solo 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- A premissa de benefícios a baixos riscos no uso de dejetos animais como fertilizantes do solo tem sido questionada, em função do aumento das áreas com excedentes de nutrientes, citando-se como exemplo o cobre (Cu). O objetivo do trabalho foi determinar as formas de Cu predominantes em áreas com uso de dejetos animais, visando associá-las à sua disponibilidade para as plantas e mobilidade no ambiente. Foram analisadas 10 amostras de solo coletadas em microbacia hidrográfica de Concórdia, SC, sendo três áreas de mata secundária, uma de mata primária, uma de campo naturalizado e cinco em áreas de lavouras adjacentes com mais de 10 anos de aplicação de dejetos suínos, independente do uso anterior de outros tipos de dejetos. Para as análises de Cu, o solo foi amostrado na camada 0-20 cm e na TFSA determinou-se os teores de Cu reativo, formado pela soma do Cu ligado à matéria orgânica (CuF2) e Cu adsorvido à superfície dos óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade (CuF3). A fração recalcitrante de Cu foi obtida a partir do Cu extraído com HCl 6,0 mol L⁻¹ (CuF4), após a extração de CuF3, que foi somado ao Cu determinado nos extratos do solo remanescente da extração do CuF4 após digestão com água régia (HCl:HNO₃ - 3:1). As formas predominantes de Cu em áreas com e sem uso de dejetos animais são as recalcitrantes, com evidências de aumento nos teores e proporções das formas mais facilmente disponíveis nas áreas com aplicação de dejetos.

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

INTRODUÇÃO- A premissa para o uso de dejetos animais como fertilizantes do solo é a de que são fontes de nutrientes de baixo custo para as plantas, melhoram as propriedades químicas, físicas e biológicas do solo e de que esse tipo de reciclagem seria de riscos ambientais pouco expressivos (Konzen, 2003; Comissão de Química e Fertilidade do Solo-RS/SC, 2004).

Entretanto, a condição de benefícios a baixos riscos tem sido questionada, em função do aumento das áreas com excedentes de nutrientes. Esses excedentes se devem, principalmente, ao aumento do número de animais por empreendimento, que aumenta a oferta de dejetos por área; à redução do desperdício de água nas instalações, que resulta em maior concentração de nutrientes nos dejetos, com destaque para aqueles de suínos e bovinos leiteiros, e ao aumento dos custos de transporte, que induzem à aplicação dos dejetos em áreas próximas aos

locais de armazenagem (Instituto Cepa/SC, 2005; Mattias, 2006; Seganfredo, 2007).

Nessas situações, os nutrientes acumulados no solo, citando-se entre eles o Cu, podem se tornar fonte potencial de contaminação do próprio solo e também dos recursos hídricos, para onde se transferem via escoamento superficial e subsuperficial. Em função disso, necessita-se conhecer quais as formas predominantes no solo e seu grau de mobilidade no ambiente, usando-se metodologias apropriadas ao tipo de solo avaliado (Tiessen & Moir, 1993; Camargo et al., 2001; Silveira et al., 2006). Para o conhecimento das formas dos nutrientes de interesse agrícola presentes no solo e sua disponibilidade às plantas e ao ambiente, no curto e no longo prazo, podem ser usados métodos de extração seletiva, que removem primeiramente as formas mais facilmente disponíveis e, na sequência, aquelas mais estáveis (Tiessen & Moir, 1993). Utilizando esses métodos, torna-se possível estimar as quantidades desses nutrientes de acordo com a estabilidade química de suas formas, que poderão ser associadas à disponibilidade para as plantas ou facilidade de movimentação no ambiente, tanto via deslocamento superficial quanto subsuperficial (Sharpley, 1995).

O objetivo do trabalho foi determinar as formas de cobre predominantes em áreas com uso de dejetos animais, visando associá-las à sua disponibilidade para as plantas e mobilidade no ambiente.

MATERIAL E MÉTODOS- Foram analisadas 10 amostras de solo coletadas em quatro propriedades de uma microbacia hidrográfica de Concórdia, SC, sendo o tipo de uso do solo e a identificação das propriedades e amostras apresentados na Tabela 1.

As características predominantes dos solos são pH baixo a muito baixo; textura argilosa; médios a altos teores de Ca²⁺ e Mg²⁺ trocáveis e de matéria orgânica; teores 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 reativo, formado pela soma do Cu ligado à matéria orgânica (CuF2) e Cu adsorvido à superfície dos óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade (CuF3), seguindo-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 de amônio acidificado para pH 3,0 com ácido oxálico, conforme Sheldrick (1984). Os detalhes metodológicos constam em Seganfredo (2013).

Para a obtenção da fração recalcitrante (CuF4+CuF5) os resíduos remanescentes da extração com oxalato de amônio foram primeiramente submetidos à extração com HCl 6,0 mol L⁻¹ sob agitação por 24 h a 120 oscilações por minuto (Silveira et al., 2006), obtendo-se a fração CuF4. Na sequência, os resíduos da extração com HCl foram submetidos à digestão com água régia (HCl:HNO₃ - 3:1), conforme McGrath & Cunliffe (1985), obtendo-se a fração CuF5. Ajustes metodológicos e detalhes relativos à extração com HCl e digestão com água régia encontram-se em Seganfredo (2013). O Cu total do solo (CuT) foi obtido somando-se o Cu de todas as frações (CuF2+CuF3+CuF4+CuF5).

TABELA 1. Tipo de uso do solo e identificação das amostras coletadas em quatro propriedades em áreas com e sem uso de dejetos animais.

Nº da prop	Amostra#	Tipo de uso do solo
1	VIS	Mata secundária
1	VIC	Milho para silagem (adjacente à área VIS)
2	GAS	Pastagem de <i>Axonopus spp.</i>
2	GAC	Milho para silagem (adjacente à área GAS)
3	SAS	Mata secundária
3	SAC	Milho para grãos (adjacente à área da SAS)
4	GOS1	Mata primária
4	GOS2	Mata secundária
4	GOC1	Milho para grãos (adjacente à área GOS2)
4	GOC2	Milho para grãos (adjacente à área GOS2)

Final S identifica áreas sem uso de dejetos animais, enquanto o final C, áreas com uso de dejetos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO- Os teores de Cu de determinados para cada uma das frações são apresentados na Tabela 1.

A característica marcante dos estudos com extratores seletivos foi a não detecção de Cu em formas trocáveis (F1) e sua predominância em formas mais estáveis, tanto para os solos com dejetos quanto para aqueles sem dejetos (Figura 1), corroborando Silveira et al. (2006) quanto à predominância do Cu na fração residual. Quanto à proporção das formas mais reativas (CuF2 + CuF3) em relação àquelas recalcitrantes, observa-se na Figura 1 que nas quatro propriedades a fração mais reativa foi maior nas áreas com dejetos (VIC, GAC, SAC, GOC1 e GOC2) do que nas áreas sem dejetos (VIS, GAS, GOS1 e GOS2), mesmo comparando as áreas da propriedade 4 que possui as menores diferenças (GOS1 e GOS2 comparadas a GO1 e GO2). Esses resultados confirmam que o uso de dejetos

animais como fertilizantes do solo por longos períodos pode causar alterações nas formas de Cu do solo, aumentando os teores e proporções das formas mais facilmente disponíveis (Giroto et al., 2010). Os altos teores de Cu encontrados nas áreas sem dejetos estão de acordo com os resultados e justificativas apresentadas por Mattias (2006), que, analisando a mineralogia dos três solos predominantes na bacia do Lajeado Fragosos, relatou a predominância de rochas basálticas e altos teores de Cu total em solos sem adição de dejetos.

TABELA 1. Cobre de extrações seletivas e cobre total de amostras de solo de áreas com e sem dejetos animais.

Área#	CuF2+CuF3	CuF4+CuF5	CuT
	----- mg kg ⁻¹ -----		
VIS	44,0	215	259
VIC	58,6	196	255
GAS	43,3	267	310
GAC	68,7	230	298
SAS	32,7	242	275
SAC	55,3	218	274
GOS1	30,7	128	159
GOS2	31,9	147	179
GOC1	57,8	219	276
GOC2	64,0	255	319

Final S representa as áreas sem dejetos e final C, com dejetos.

Os teores relativos de Cu referentes a cada uma das frações são apresentados na Figura 1.

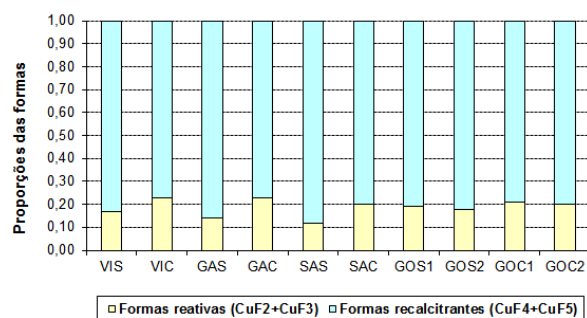


FIGURA 1. Frações reativas (Cu2+CuF3) e recalcitrantes (CuF4+CuF5) do Cu e suas proporções em relação ao Cu total do solo.

Ainda que, de maneira geral, apenas cerca de 8 a 16 % do Cu total tenha se encontrado em formas potencialmente reativas, em todas as áreas com e sem dejetos, os valores excedem em muito o teor de 0,40 mg kg⁻¹, que é o limite crítico da classe ótima de disponibilidade de Cu para o desenvolvimento da maioria das plantas de interesse comercial (Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC, 2004). Sob o ponto de vista agrônomo, as consequências dos excedentes devidos ao acúmulo de Cu no solo podem ser diminuídas mediante o cultivo de plantas de genótipos mais tolerantes, considerando-se que para determinadas condições edafoclimáticas tais consequências são planta-



dependentes (Hooda, 2010). Entretanto, sob o ponto de vista de qualidade ambiental, a situação é mais complexa, pois, mesmo admitindo-se que no âmbito regional haveria organismos do solo e aquáticos seletivamente adaptados aos excedentes de Cu, a transferência desse metal via sedimentos e águas superficiais e subsuperficiais poderá provocar danos persistentes em ambientes à jusante das referidas áreas (EPA, 2007).

Portanto, tendo-se a repetibilidade da tendência de aumento das formas de Cu mais facilmente disponíveis nas áreas de uso de dejetos, comparativamente às áreas sem dejetos (Giroto et al., 2010) e o conceito de biodisponibilidade (Hooda, 2010), o desejável é que as quantidades aplicadas desses resíduos sejam limitadas àquelas removidas pelas plantas (USDA, 2009). Além disso, torna-se recomendável o periódico monitoramento dos teores existentes no solo, de maneira que se evitem os acúmulos em quantidades que representem riscos às plantas e organismos mais sensíveis e, também, a transferência de sedimentos e águas contendo Cu em concentrações que poderiam causar danos a organismos do solo e aquáticos não adaptados às altas concentrações desse metal (USDA, 2009).

CONCLUSÕES- As formas predominantes de Cu em áreas com e sem uso de dejetos animais são as recalcitrantes, com evidências de aumento nos teores e proporções das formas mais facilmente disponíveis nas áreas com aplicação de dejetos.

REFERÊNCIAS

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.

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 SOLO-RS/SC. Manual de adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. 10. ed. Porto Alegre: SBCS-NRS, 2004. 394 p.

EPA. United States Environmental Protection Agency. Aquatic life ambient freshwater quality criteria - copper. Washington: EPA, 2007. 48 p. Disponível em: <http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/aqlife/copper/upload/2009_04_27_criteria_copper_2007_criteria-full.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2013.

GIROTO, E.; CERETTA, C.A.; BRUNETTO, G.; SANTOS, D.R.; SILVA, L.S.; LOURENZI, C.R.; LOURENSINI, F.; VIEIRA, R.C.B.; SCHMATZ, R. Acúmulo e formas de cobre e zinco no solo após aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34:955-965, 2010.

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

INSTITUTO CEP/SC. Levantamento agropecuário catarinense 2002-2003: dados preliminares. Florianópolis: Instituto Cepa, 2005. 255p.

KONZEN, E.A. Fertilização de lavoura e pastagem com dejetos de suínos e cama de aves. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2003. 10p. (EMBRAPA-CNPMS. Circular Técnica, 31).

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.

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.

SEGANFREDO, M. A. Uso de dejetos suínos como fertilizante e seus riscos ambientais. In: SEGANFREDO, M. A. *Gestão ambiental na suinocultura*. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2007. p.151-175.

SHARPLEY, A. N. Soil phosphorus dynamics: agronomic and environmental impacts. *Ecological Engineering*, 5:261-279, 1995.

SHELDRIK, B.H. Ed. *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.

TIESSEN, H.E.; MOIR, J.O. Characterization of available phosphorus by sequential extraction. In: CARTER, M. R. E. *Soil sampling and methods of analysis*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1993. p. 75-86.