

FRACIONAMENTO QUÍMICO DO ZINCO DE SOLOS COM E SEM USO DE DEJETOS ANIMAIS

Seganfredo, M. A.¹; Bissani, C. A.²; Sá, E. L. S. de²

¹Pesquisador da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC - Brasil, milton.seganfredo@embrapa.br

²Professor Associado do Departamento de Solos, UFRGS, Porto Alegre, RS – Brasil, carlos.bissani@ufrgs.br,
enilson.sa@ufrgs.br

RESUMO: Usar dejetos animais como fertilizantes do solo em excesso ou continuamente nas mesmas áreas poderá causar o acúmulo de alguns metais, como zinco (Zn), devido à desproporção entre quantidades adicionadas e removidas pelas plantas. O objetivo desta pesquisa foi determinar as formas de Zn predominantes em áreas com e sem uso de dejetos animais, visando associá-las à sua disponibilidade para as plantas e sua mobilidade no ambiente. Analisou-se amostras de solo de quatro propriedades com longo histórico de uso de dejetos animais como fertilizantes do solo. Para as análises de Zn, o solo foi amostrado na camada 0-20 cm e na TFSA extraiu-se sequencialmente o Zn de formas reativas e recalcitrantes. Iniciou-se com o nitrato de estrôncio (SrNO_3)₂ 0,10 mol L⁻¹ (ZnF1) seguido do hipoclorito de sódio (NaClO) 5,0 % com pH 8,5 e aquecimento a 90-95 °C (ZnF2) e, na terceira etapa, pelo oxalato de amônio acidificado com ácido oxálico para pH 3,0 (ZnF3). Para a determinação das formas recalcitrantes, os resíduos remanescentes da extração com oxalato de amônio foram submetidos à extração com HCl 6,0 mol L⁻¹, obtendo-se a fração ZnF4, e, na sequência, à digestão com água régia (HCl:HNO₃ - 3:1), obtendo-se a fração ZnF5. As formas predominantes de Zn em ambas as situações com e sem dejetos animais foram as recalcitrantes, porém, nas áreas com dejetos houve aumento nos teores e nas proporções das formas mais facilmente disponíveis, com os valores ultrapassando aqueles interpretados como "alto" em diagnósticos de fertilidade do solo.

Palavras-chave: metais no solo, poluição difusa, qualidade ambiental.

ZINC CHEMICAL FRACTIONATION IN SOIL WITH AND WITHOUT ANIMAL MANURING

ABSTRACT: Applying animal manures in excess of crop needs or either in the long-term may result in the accumulation of some metals in the soil, especially Zn. The objective of the research was the assessment of the prevailing forms of Zn in areas with and without animal manuring intending to relate them to the Zn amounts available either to plants or water and sediment runoff. The soil was sampled in the 0-20 cm top layer in areas with long-term use of animal manuring and adjacent areas with no use of manuring or fertilizers. The soil Zn chemical fractionation was carried out in sequence as follows: Fraction 1 (ZnF1) was extracted with 0.10 mol L⁻¹ strontium nitrate (SrNO_3)₂; Fraction 2 (ZnF2) was extracted in water bath at 90-95 °C with sodium hypochlorite (NaClO) 5.0% after pH adjusted to 8.5; Fraction 3 (ZnF3) was extracted with 0.20 mol L⁻¹ ammonium oxalate acidified to pH 3.0 with oxalic acid. The recalcitrant forms ZnF4 and ZnF5 were extracted respectively with HCl 6.0 mol L⁻¹ and with aqua regia (HCl:HNO₃ - 3:1) in digestion block. The results showed that in both areas with and without animal manuring the prevailing forms of Zn were the recalcitrant ones (ZnF4 and ZnF5) but soil manuring clearly increased the total Zn content and the proportion of easily available forms of Zn which far surpassed the limit defined as "high" for soil fertility and plant nutrition purposes.

Keywords: soil metals, nonpoint pollution, environmental quality.

INTRODUÇÃO

A aplicação dos dejetos animais na condição de fertilizantes do solo tem sido a principal forma de reciclagem desses resíduos, especialmente nas regiões de criações intensivas, como as regiões Sul e Centro-Oeste do Brasil.

Apesar do seu potencial de suprimento de nutrientes para as plantas, no entanto, os dejetos animais quando usados continuamente nas mesmas áreas agrícolas poderão causar o acúmulo de alguns elementos, estando o Zn entre aqueles de maior risco, principalmente em zonas de produção de aves e suínos em sistemas confinados. Evitar esse acúmulo se torna uma tarefa complexa, devido à desproporção entre as quantidades de Zn existentes nos dejetos animais e aquelas removidas pelas plantas (Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC, 2004). Similarmente a outros metais, a disponibilidade de Zn tanto para as plantas quanto sua movimentação no ambiente está relacionada às quantidades presentes na solução do solo, e essas são determinadas pelas reações de equilíbrio com os componentes sólidos do solo (Camargo et al., 2001). A disponibilidade de Zn dependerá, portanto, do balanço dos efeitos exercidos pela intensidade, quantidade e poder tampão do solo durante um período considerado (Abreu et al., 2007; Hooda, 2010). No caso do Zn, a parte disponível dependerá, principalmente, das quantidades adsorvidas aos minerais da fração argila e daquelas complexadas por compostos orgânicos solúveis (Tedesco et al., 1995). No entanto, o solo é um sistema dinâmico no qual algumas práticas de manejo, como as adubações com dejetos animais, poderão alterar as formas e disponibilidade de metais, como o Zn (Giroto et al., 2010; Hooda, 2010).

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

MATERIAL E MÉTODOS

Analisou-se 10 amostras de solo de quatro propriedades de uma microbacia hidrográfica de Concórdia SC, identificando-se, na Tabela 1, o tipo de uso do solo, as amostras e o respectivo número da propriedade. 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, 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 Zn, 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 Zn de formas reativas ($\text{ZnF1}+\text{ZnF2}+\text{ZnF3}$) e de formas recalcitrantes ($\text{ZnF4}+\text{ZnF5}$), seguindo-se o método de Ahnstrom and Parker (1999), adaptado por Silveira et al. (2006) para solos tropicais. O ZnF1 foi extraído com nitrato de estrôncio (SrNO_3)₂ 0,10 mol L⁻¹; O ZnF2 com hipoclorito de sódio (NaClO) 5,0 % com pH ajustado para 8,5 e aquecimento em banho-maria a 90-95 °C e o ZnF3 com oxalato de amônio acidificado para pH 3,0 com ácido. Para a obtenção da fração recalcitrante ($\text{ZnF4}+\text{ZnF5}$) os resíduos remanescentes da extração com oxalato de amônio foram submetidos à extração com HCl 6,0 mol L⁻¹ sob agitação por 24 h a 120 oscilações por minuto, obtendo-se ZnF4 (Silveira et al., 2006). Na sequência, os resíduos da extração com HCl foram submetidos à digestão com água régia (HCl:HNO₃ - 3:1), conforme McGrath and Cunliffe (1985), obtendo-se ZnF5. Os detalhes de todas as etapas de extração encontram-se em Seganfredo (2013).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores absolutos do Zn das frações reativas ($\text{ZnF1}+\text{ZnF2}+\text{ZnF3}$) e recalcitrantes ($\text{ZnF4}+\text{ZnF5}$) e do total de todas as frações (ZnT) encontram-se na Tabela 2 e seus valores relativos, na Figura 1.

As formas de Zn predominantes foram as recalcitrantes, com mais de 50 %, exceto na área com dejetos SAC com 33 % (Figura 1). O fato de 67 % do Zn da área SAC estar nas frações mais reativas se deve ao tipo de dejetos utilizados na mesma, oriundos de instalações para suínos até 60 dias. Nessa fase de crescimento, os teores de Zn nas rações podem atingir até 4.500 mg Zn kg⁻¹ (Arantes et al., 2007). Outro aspecto a destacar na Figura 1 é o contraste entre áreas com e sem dejetos, evidenciando-se assim, que o uso desses resíduos como fertilizantes do solo pode alterar as formas de Zn no solo, aumentando as proporções daquelas mais facilmente disponíveis. Os resultados desta pesquisa estão de acordo com Giroto et al. (2010), que ao realizarem o fracionamento

químico de um solo Argissolo Vermelho distrófico arênico, cultivado com e sem dejetos suínos, verificaram expressivo aumento das formas mais facilmente disponíveis de Zn em relação àquelas recalcitrantes.

Os altos teores de Zn encontrados nas áreas sem dejetos são devidos à predominância de rochas basálticas com altos teores de Zn nos solos da região amostrada (Matias, 2006). Ainda que em nove das 10 áreas apenas cerca de 30% do Zn total tenha sido determinado em formas potencialmente reativas, em todas as áreas, com ou sem dejetos, os valores dessa fração extrapolaram o valor de $0,50 \text{ mg kg}^{-1}$, que é o limite crítico da classe "alto" de disponibilidade de Zn para o desenvolvimento da maioria das plantas de interesse comercial (Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC, 2004). Ainda que os métodos de extração não sejam os mesmos, a comparação se mostra útil para fins ambientais, pois a soma do Zn da fração reativa ($\text{ZnF1}+\text{ZnF2}+\text{ZnF3}$), além de incorporar a fração mais prontamente disponível, representa as formas potencialmente disponíveis durante um ciclo de cultivo e também aquelas dessorvíveis para o ambiente (Camargo et al., 2001; Hooda, 2010). A partir da repetição do padrão de aumento das formas de Zn mais facilmente disponíveis nas áreas com uso de dejetos, comparativamente àquelas sem dejetos (Giroto et al., 2010), e tendo-se em conta o conceito de biodisponibilidade (Hooda, 2010), a alternativa de menor risco ambiental quando do uso dos dejetos animais como fertilizantes do solo é limitar as quantidades de Zn aplicadas, àquelas removidas pelas plantas (Beegle et al., 2000; USDA, 2009). Além disso, deve-se monitorar periodicamente os teores existentes no solo, de maneira que não se atinjam os limites de risco às plantas e organismos do solo e aquáticos não adaptados às altas concentrações desse metal (USDA, 2009).

CONCLUSÃO

As formas de Zn predominantes no solo foram as recalcitrantes, tanto nas áreas com quanto naquelas sem dejetos, mas nas áreas com dejetos aumentaram as proporções das formas mais facilmente disponíveis, cujos teores extrapolaram os limites da classe "alto" definidos para solos agrícolas.

REFERÊNCIAS

- ARANTES, V.M.; THOMAZ, M.C.; KRONKA, R.N. et al. Níveis de zinco na dieta de leitões recém-desmamados sobre o perfil de parâmetros sanguíneos. *Ciência Animal Brasileira*, 8:193-205, 2007.
- ABREU, C.A.; LOPES, A.S.; SANTOS, G.C.G. Micronutrientes. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H.; FONTES, R.L.F. et al. ed. *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.
- BEEGLE, D.B.; CARTON, O.T.; BAILEY, J.S. Nutrient management planning: justification, theory, practice. *Journal of Environmental Quality*, 29:72-79, 2000.
- CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B. et al. ed. *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. 48p. 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.

- GIROTTO, E.; CERETTA, C.A.; BRUNETTO, G. et al. 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.
- 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.
- SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; O'CONNOR, G.A. et al. Heavy metal sequential extraction methods: a modification for tropical soils. *Chemosphere*, 64:1929-1938, 2006.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A. et al. Análises de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre: UFRGS, Departamento de Solos, 1995. 174 p. (UFRGS. Boletim Técnico, 5).

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 propriedade	Amostra#	Tipo de uso do solo
1	VIS	Mata secundária
1	VIC	Milho silagem, adjacente à área VIS
2	GAS	Pastagem de <i>Axonopus spp.</i>
2	GAC	Milho silagem, adjacente à área GAS
3	SAS	Mata secundária
3	SAC	Milho grãos, adjacente à área da SAS
4	GOS1	Mata primária
4	GOS2	Mata secundária
4	GOC1	Milho grãos, adjacente à área GOS2
4	GOC2	Milho grãos, adjacente à área GOS2

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

Tabela 2. Teores de Zn obtidos no fracionamento químico e de Zn total de solo de áreas com e sem dejetos animais.

Área#	ZnF1+ZnF2+ZnF3	ZnF4+ZnF5	ZnT
		----- mg kg ⁻¹ -----	
VIS	4,71	127	132
VIC	68,2	127	195
GAS	11,1	152	164
GAC	65,0	151	216
SAS	26,1	176	202
SAC	172	154	326
GOS1	59,3	140	200
GOS2	19,1	142	161
GOC1	63,2	142	205
GOC2	60,8	178	239

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

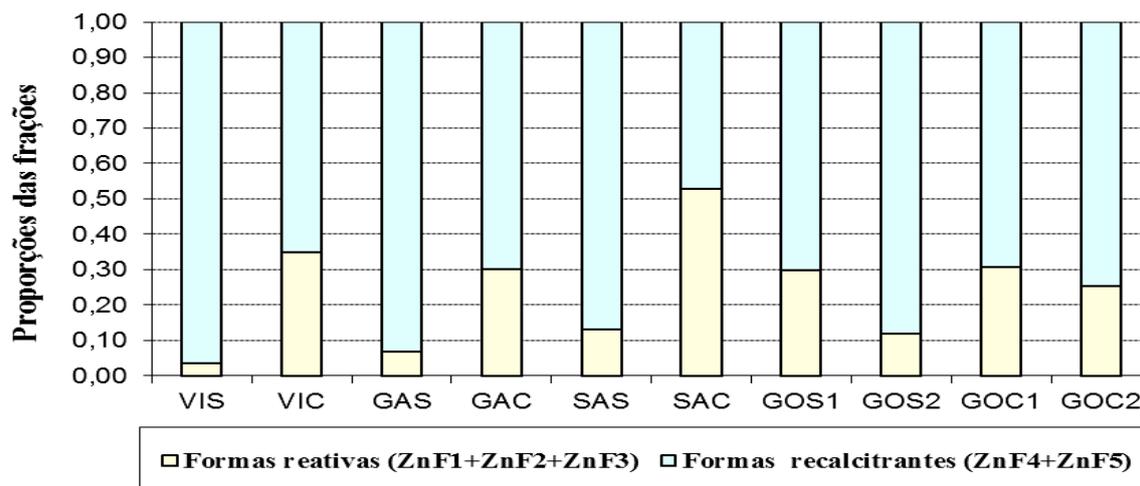


Figura 1. Formas reativas (ZnF1+ZnF2+ZnF3) e recalcitrantes (ZnF4+ZnF5) do Zn e suas proporções em relação ao Zn obtido na soma das frações.