

## FORMAS DE ZINCO NO SOLO E SEU USO COMO ÍNDICES AMBIENTAIS EM ÁREAS ADUBADAS COM DEJETOS ANIMAIS

Seganfredo, M. A.<sup>\*1</sup>; Bissani, C. A.<sup>2</sup>; SÁ, E. L. S. de<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Professor Associado do Departamento de Solos, UFRGS, Porto Alegre, RS - Brasil, carlos.bissani@ufrgs.br;  
enilson.sa@ufrgs.br

**RESUMO:** Em regiões de criações animais intensivas, onde os dejetos são usados como fertilizantes do solo continuamente ou em excesso, pode ocorrer expressivo acúmulo de zinco (Zn) no solo. O objetivo deste trabalho foi determinar a relação entre o Zn de formas de diferente estabilidade química no solo e seu potencial de uso para fins ambientais, aplicáveis às áreas com uso de dejetos animais. Foram analisadas 22 amostras da camada 0-20cm de áreas com e sem uso de dejetos animais localizadas em Concórdia SC. Foram determinados o Zn total (ZnT) após digestão com água régia (HCl:HNO<sub>3</sub> - 3:1) e o Zn extraível com HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> (ZnD). O Zn reativo, representado pelo pool do Zn trocável (ZnF1), Zn ligado à matéria orgânica (ZnF2) e Zn adsorvido à superfície dos óxidos de Fe e Al não cristalizados (ZnF3) foi extraído, respectivamente, com nitrato de estrôncio, hipoclorito de sódio 5,0 % pH 8,5 sob aquecimento a 90-95°C e oxalato de amônio acidificado. As formas recalcitrantes de Zn foram extraídas com HCL 6,0 mol L<sup>-1</sup> (ZnF4) e digestão com água régia (ZnF5). Os teores de ZnD e também a relação ZnD/ZnT correlacionaram-se fortemente com a soma das formas reativas de Zn obtidas na extração sequencial e também com o ZnT. A partir dos resultados da pesquisa concluiu-se que o ZnD e a relação ZnD/ZnT apresentam potencial de uso como índices para fins ambientais em áreas com e sem uso de dejetos animais.

**Palavras-chave:** criações intensivas, extrações seletivas, metais no solo.

## ZINC FORMS IN THE SOIL AND ITS POTENTIAL AS ENVIRONMENTAL INDICES IN ANIMAL MANURED AREAS

**ABSTRACT:** In regions of intensive animal husbandry where the excreta are used as soil fertilizers either in the long-term or in excess of crop needs it may occur an undesirable zinc (Zn) accumulation in the soil due the imbalance between the nutrient input via excreta and the output via plant extraction. The objective of this research was to assess the relationship between Zn forms of different chemical stability in the soil and its potential as indices for environmental purposes in animal manured areas. Samples in a total of 22 collected in the 0-20cm top layer from areas with and without animal manuring in the rural region of Concórdia SC - Brazil were analysed for total Zn (ZnT) after digestion with aqua regia (HCl:HNO<sub>3</sub> - 3:1) and available Zn extracted with HCl 0.10 mol L<sup>-1</sup> (ZnD). The reactive forms of Zn were assumed to be the pool of the exchangeable Zn forms (ZnF1), the Zn bound to the organic matter (ZnF2) and the Zn adsorbed to the poorly cristalized iron (Fe) and aluminum (Al) hydrous oxides (ZnF3). The recalcitrant forms of Zn were assumed to be those extracted with HCl 6.0 mol L<sup>-1</sup> (ZnF4) and aqua regia (HCl:HNO<sub>3</sub> - 3:1) (ZnF5). The results showed that ZnD and the ratio ZnD/ZnT strongly correlated to the reactive forms of Zn as well as to the ZnT. It was concluded that both ZnD and the ratio ZnD/ZnT might be used as Zn indices for environmental purposes in areas either with or without animal manures.

**Keywords:** intensive husbandry, sequential extractions, soil metals.

### INTRODUÇÃO

Em regiões de criações animais intensivas, onde os dejetos são usados como fertilizantes do solo continuamente ou em excesso, pode ocorrer significativo acúmulo de zinco (Zn) no solo, em função do desbalanço entre adições e remoções.

Entretanto, o solo é um sistema dinâmico no qual ocorrem mudanças no curto prazo, como alterações na umidade, pH e estado de oxi-redução, além de progressivas mudanças

em resposta a fatores ambientais e de manejo do solo. Essas variações de condições no ambiente solo exercem grande influência nas formas e disponibilidade dos metais potencialmente poluentes (MPP) como o Zn, e deverão ser consideradas quando da tomada de decisões sobre o manejo de solos contaminados e/ou a deposição de resíduos contendo MPP (Alloway, 1995).

A disponibilidade dos MPP, tanto às plantas quanto aos organismos do solo e ao ambiente de forma geral, depende de sua presença na solução do solo, sendo essa determinada pelas reações de equilíbrio com os componentes sólidos do solo (Camargo et al., 2001). Embora a solução do solo seja o compartimento onde ocorrem todos os processos químicos importantes e de onde as plantas absorvem os nutrientes e de onde esses podem ser mobilizados para os recursos hídricos, a maior parte das formas de MPP está associada à fase sólida (Alloway, 1995; Hooda, 2010).

Quando se deseja conhecer todas as formas existentes nas fases sólida e líquida do solo para fins ambientais, a digestão com água régia (mistura dos ácidos  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  em proporções de 1:2 a 1:4) tem sido uma das alternativas mais frequentemente utilizadas, pois, embora não dissolva os silicatos, libera a maioria dos MPP ligados à fase sólida do solo, justificando, portanto, seu uso como um método de referência (McGrath and Cunliffe, 1985; Laing, 2010). Apesar dos teores totais de MPP serem informativos para fins ambientais, são insuficientes para uma avaliação mais ampla sobre os riscos potenciais dos MPP ao ambiente (Hooda, 2010). Para isso, tornam-se necessárias determinações específicas de uma fração ou conjunto de frações de um determinado MPP na matriz do solo, possibilitando estimar seu grau de disponibilidade (Camargo et al., 2001; Laing, 2010).

Para a determinação das frações de um determinado MPP são usados extratores seletivos em ordem de crescente reatividade, de maneira que as sucessivas frações obtidas correspondam a formas cada vez menos móveis de MPP (Camargo et al., 2001; Laing, 2010). As extrações seletivas fornecem informações importantes sobre a origem, modo de ocorrência, mobilidade, disponibilidade biológica e físico-química e têm se mostrado uma maneira conveniente de se determinar os MPP associados às principais frações em solos e sedimentos (Laing, 2010).

A fração biodisponível, para fins práticos, inclui todas as formas de MPP presentes nas fases sólida e líquida do solo, potencialmente disponíveis às plantas e para a absorção pelos organismos residentes no solo (Hooda, 2010). No caso do Zn, a parte disponível engloba as frações solúvel, adsorvida aos minerais da fração argila e mais aquela complexada por compostos orgânicos solúveis (Tedesco et al., 1995). A extração com  $\text{HCl}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , embora desenvolvida para avaliar a disponibilidade de Zn para as plantas, recentemente tem sido utilizada na identificação do solo como fonte potencial de poluição difusa devido aos excedentes de Zn de origem antrópica (Giroto et al., 2010). Seguindo-se o princípio de que as quantidades de nutrientes que excedem a classe ótima para o desenvolvimento das plantas deixam de ser benéficas, para se tornarem fontes potenciais de poluição difusa, este método configura-se como de interesse ambiental. A validade dessa abordagem confirma-se a partir do fato de que os riscos de difusão dos MPP no ambiente aumentam com suas concentrações no solo (Hooda, 2010).

O objetivo do trabalho foi determinar a relação entre os teores de Zn de formas de diferente estabilidade química e seu potencial de uso para fins ambientais em áreas com e sem 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  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis e de matéria orgânica; médios de  $\text{K}^+$  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 total (ZnT) após digestão com água régia (HCl:HNO<sub>3</sub> - 3:1) conforme McGrath and Cunliffe (1985) e de Zn extraível com HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> (ZnD) conforme Tedesco et al. (1995), com modificações descritas em Seganfredo (2013). Para a determinação do Zn reativo (ZnF<sub>1,2,3</sub>), formado pela soma do Zn trocável extraído por nitrato de estrôncio (SrNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>, com o Zn ligado à matéria orgânica (ZnF<sub>2</sub>) e o Zn adsorvido à superfície dos óxidos de Fe e Al não cristalizados (ZnF<sub>3</sub>), seguiu-se a proposta de Ahnstrom and 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. Os detalhes e ajustes metodológicos encontram-se em Seganfredo (2013). Visando determinar o grau de relacionamento das diferentes formas de Zn 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

As variáveis analíticas, suas legendas e respectivas condições de preditivas e/ou de resposta nos estudos de correlação, encontram-se na Tabela 1, enquanto a amplitude de valores das diferentes formas de Zn na Tabela 2 e os resultados das correlações, na Tabela 3.

Na Tabela 3 verifica-se que o Zn da fração trocável (ZnF<sub>1</sub>), que representa as formas mais facilmente disponíveis obtidas por extração seletiva não se correlacionou fortemente com nenhuma das outras variáveis. Entretanto, apesar do baixo valor de "r" do ZnF<sub>1</sub> com os demais indicadores das frações de Zn mais reativas do solo (ZnD, ZnF<sub>2</sub> e ZnF<sub>3</sub>), a presença de expressivas quantidades de Zn na fração F<sub>1</sub> é de grande relevância sob o ponto de vista ambiental, devido ao extrator Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> usado na F<sub>1</sub> ser um sal neutro, cujos valores extraídos se aproximam daqueles dessorvíveis para a solução do solo no mais curto prazo (Ahnstrom and Parker, 1999). Também é importante destacar que nas quantidades de MPP disponíveis para fins ambientais deverão ser incluídas, além das formas prontamente dessorvíveis como é o caso daquelas extraídas por sais neutros como o Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, também as formas potencialmente disponíveis no curto prazo, como aquelas extraídas pelo HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Assim, tendo-se que os resultados da pesquisa indicaram forte correlação do ZnD com a soma das formas reativas de Zn (ZnF<sub>1</sub>+ZnF<sub>2</sub>+ZnF<sub>3</sub>) obtidas por extrações seletivas e também com o Zn total do solo, considera-se que o ZnD e sua proporção em relação ao Zn total do solo (ZnD/ZnT) apresentam potencial de uso como índices para fins ambientais.

### CONCLUSÕES

A pesquisa indicou que Zn extraível com HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> e também sua proporção em relação ao total de Zn extraído do solo por água régia (HCl:HNO<sub>3</sub> - 3:1) apresentam potencial de uso como índices para fins ambientais.

### 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.
- 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; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B. et al. ed. Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq/Fapesp/Potafos, 2001. p.89-124.

GIROTTI, 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.

LAING, G.D. Analysis and fractionation of trace elements in soils. In: HOODA, P. Trace elements in soils. Chichester: Wiley-Blackwell, 2010. p. 51-.80.

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.** Formas de Zn de diferente estabilidade química no solo de áreas de cinco localidades e respectivas condições de variável preditiva e/ou de resposta.

Variável analítica	Variável preditiva (X) Variável de resposta (Y)	Legenda
ZnD	X e Y	Zn extraído por HCl 0,10 mol L <sup>-1</sup>
ZnF1	X e Y	Zn extraído por nitrato de estrôncio (SrNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup>
ZnF2	X e Y	Zn extraído por NaClO 5,0 %, pH ajustado para 8,5 e aquecimento a 90-95 °C
ZnF3	X e Y	Zn extraído por oxalato de amônio acidificado pH 3,0
ZnT	X e Y	Zn total extraído por água régia (HCl:HNO <sub>3</sub> - 3:1)
ZnD/ZnT	X e Y	Relação entre Zn extraído por HCl 0,10 mol L <sup>-1</sup> e Zn extraído por água régia (%)

**Tabela 2.** Teores de Zn em diferentes frações em solo de áreas com e sem uso de dejetos animais como fertilizantes do solo.

Fração	Áreas sem dejetos	Áreas com dejetos
	----- mg kg <sup>-1</sup> ----- ----- Local 1 -----	
ZnF1	0,78 a 3,90	0,67 a 11,3
ZnF2	1,94 a 50,9	53,8 a 161
ZnF3	1,24 a 4,52	1,99 a 5,49
ZnD	2,01 a 15,1	8,92 a 22,0
ZnT	121 a 176	162 a 239
	----- Local 2 -----	
ZnF1	0,33 a 2,91	0,72 a 30,1
ZnF2	18,1 a 26,3	13,0 a 200
ZnF3	1,89 a 2,18	1,02 a 7,56
ZnD	5,19 a 6,43	4,03 a 96,1
ZnT	172 a 196	104 a 332

**Tabela 3.** Coeficientes de correlação "r"<sup>#</sup> entre variáveis analíticas relativas às formas de Zn de diferente estabilidade química, para áreas de cinco localidades.

Variáveis de resposta (Y)	Variáveis preditivas (X) <sup>#</sup>			
	ZnD	ZnF1+ZnF2+ZnF3	ZnT	ZnD/ZnT
ZnD	1,0000	0,8575	0,8314	0,9678
ZnF1	0,0779	0,1591	0,1387	0,1489
ZnF1+ZnF2+ZnF3	0,8575	1,0000	0,8962	0,8224
ZnT	0,8314	0,8962	1,0000	0,7509
ZnD/ZnT	0,9678	0,8224	0,7509	1,0000

<sup>#</sup> Todos os coeficientes de correlação foram significativos (P ≤ 0,0001) pelo teste t, exceto para a variável ZnF1.