

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
FACULDADE DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**FÓSFORO, COBRE E ZINCO EM SOLOS SUBMETIDOS À APLICAÇÃO DE  
DEJETOS ANIMAIS: TEORES, FORMAS E INDICADORES AMBIENTAIS**

**Milton Antonio Seganfredo**

**Tese de Doutorado**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
FACULDADE DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**FÓSFORO, COBRE E ZINCO EM SOLOS SUBMETIDOS À APLICAÇÃO DE  
DEJETOS ANIMAIS: TEORES, FORMAS E INDICADORES AMBIENTAIS**

Milton Antonio Seganfredo

Engenheiro-Agrônomo (UFSM)  
Mestre em Solos (UFRGS)

Tese apresentada como um dos requisitos à obtenção do  
Grau de Doutor em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS), Brasil  
Abril, 2013

MILTON ANTONIO SEGANFREDO  
Engenheiro Agrônomo – UFSM  
Mestre em Ciência do Solo - UFRGS

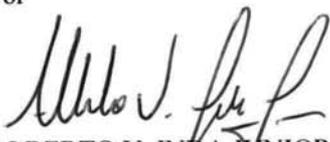
## TESE

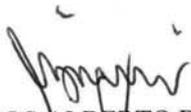
Submetida como parte dos requisitos  
para obtenção do Grau de  
**DOUTOR EM CIÊNCIA DO SOLO**  
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo  
Faculdade de Agronomia  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Porto Alegre (RS), Brasil

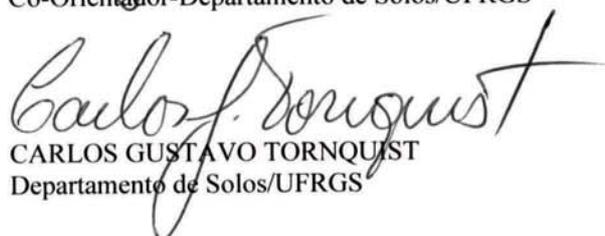
Aprovado em: 28.04.2013  
Pela Banca Examinadora

  
ENILSON LUIZ SACCOL DE SÁ  
Orientador-Departamento de Solos/UFRGS

Homologado em: 04.07.2013  
Por

  
ALBERTO V. INDA JUNIOR  
Coordenador do Programa de  
Pós- Graduação em Ciência do Solo

  
CARLOS ALBERTO BISSANI  
Co-Orientador-Departamento de Solos/UFRGS

  
CARLOS GUSTAVO TORNQUIST  
Departamento de Solos/UFRGS

  
PEDRO ALBERTO SELBACH  
Departamento de Solos/UFRGS

  
PAULO CEZAR CASSOL  
CAV/UDESC

  
PEDRO ALBERTO SELBACH  
Diretor da Faculdade de Agronomia

Dedicado

Aos meus pais Egidio e Tereza, pelo exemplo de persistência no trabalho com as ferramentas disponíveis, sem a acomodação na renúncia a "dias melhores".

À Neli, Felipe, Augusto e Eduardo, meu combustível e mola propulsora em todos os momentos, principalmente naqueles de dificuldade.

Se a um cientista é facultado deduzir e,  
se a um cientista são aceitáveis os axiomas e,  
se o fato de um cientista não conhecer todas as áreas da ciência  
não o impede de ser um bom cientista e,  
se o fato de ele não ver algo não significa que esse algo não existe e,  
se a partir de um efeito inteligente se deduz uma causa inteligente,  
então...,

por que razão não seria racional a um cientista deduzir que Deus existe ?

## AGRADECIMENTOS

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, mediante seu Programa de Pós-Graduação, pela oportunidade de realização do Curso de Doutorado.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, representada pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Faculdade de Agronomia, pela oportunidade de realização do curso de Doutorado em Ciência do Solo.

Ao Professor Enilson Luiz Saccol de Sá, que na condição de orientador viabilizou a concretização deste trabalho e na condição de amigo transmitiu apoio e confiança durante a realização do curso.

Ao Professor Carlos Alberto Bissani, pela solicitude, amizade e orientação sobre o conteúdo de Química do Solo durante todo o período de realização deste trabalho.

Ao Professor Pedro Alberto Selbach, pela orientação durante a fase inicial do projeto de pesquisa, além da sempre presente solicitude e amizade.

Ao Professor Flávio Anastácio de Oliveira Camargo, pela orientação prestada durante parte da elaboração do projeto de pesquisa.

Aos Professores do Departamento de Solos e do PPG Ciência do Solo, pelos ensinamentos e contribuições durante a realização do curso.

Aos Laboratoristas Adão Luís e Luís Antônio, pelo auxílio e orientações referentes à operação de equipamentos e técnicas analíticas.

Ao Sr. Jader Amaro, secretário do PPGCS, pela solicitude e presteza no atendimento das demandas acadêmicas de todos os estudantes dos Cursos de Mestrado e Doutorado da FA/UFRGS.

Ao "seu Zé da casa-de-vegetação" e ao "seu Sidinei, artífice do LAS", pela solicitude e auxílio prestados sempre que solicitados.

Ao Prado e ao Tonho, "pela persistente bem-humorada amizade de longa data".

Aos funcionários, guardas, porteiros e auxiliares de limpeza "anônimos" da Faculdade de Agronomia da UFRGS, pelo intercâmbio de bom-humor.

Ao amigo e pesquisador a Embrapa Pecuária Sudeste, Waldomiro Barioni Júnior, pela solicitude e auxílio prestados nas análises estatísticas.

To Professor Andrew Newey Sharpley for the solicitude readiness wise clues and all of the help whenever asked about the P complex issue.

To Dr. Wim Chardon for the solicitude readiness and all of the help about the so many questions I made to him about animal wastes.

Aos estudantes dos Cursos de Mestrado e Doutorado da FA/UFRGS durante o período março/2008-abril/2013, pela convivência e compartilhamento de espaços nos laboratórios do Departamento de Solos da FA/UFRGS.

Aos amigos do ambiente acadêmico e de fora deste, que por diferentes formas, manifestaram seu apoio e incentivo para que este trabalho fosse realizado.

# **FÓSFORO, COBRE E ZINCO EM SOLOS SUBMETIDOS À APLICAÇÃO DE DEJETOS ANIMAIS: TEORES, FORMAS E INDICADORES AMBIENTAIS<sup>(1)</sup>**

Autor: Milton Antonio Seganfredo  
Orientador: Enilson Luiz Saccol de Sá  
Co-Orientador: Carlos Alberto Bissani

## **RESUMO**

O uso de dejetos animais como fertilizantes em excesso e/ou por longos períodos pode causar acúmulo e alterar as formas e disponibilidade de P, Cu e Zn do solo. O objetivo do trabalho foi avaliar alterações nos teores, formas e disponibilidade destes elementos no solo e verificar sua validade e de alguns índices ambientais em áreas de uso de dejetos animais. O trabalho constou de análises químicas em solo coletado na camada 0-20 cm em dois locais de uso contínuo e uso passado de dejetos animais, no município de Concórdia SC, no sul do Brasil. Realizaram-se extrações independentes e fracionamento químico para P, Cu e Zn, além de análises de outros atributos químicos do solo. As formas predominantes de Cu e Zn foram as recalcitrantes em ambos os locais, porém, os dejetos animais causaram expressivo aumento nos teores e proporções das formas mais facilmente disponíveis. Os teores de Cu e Zn extraíveis com HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> (CuD e ZnD) e as proporções entre CuD e Cu total e entre ZnD e Zn total do solo mostraram-se potenciais índices para discriminar áreas com e sem uso de dejetos animais. As formas de P predominantes nas áreas sem dejetos foram as recalcitrantes e nas áreas com dejetos, as mais reativas, sendo que nessas últimas aumentou a proporção de P inorgânico e diminuiu aquelas de P orgânico e de P residual no solo, havendo indícios de que essas alterações persistem no longo prazo. O uso de dejetos animais aumentou expressivamente a taxa de ocupação dos sítios potencialmente reativos para P do solo, resultando em P extraído por água (PAG) muito acima daquele considerado como o limite crítico para baixo risco ambiental. O índice grau de saturação de P (GSP) mostrou-se válido para solos com uso de dejetos animais, confirmando seu potencial de uso como índice para fins ambientais.

<sup>(1)</sup> Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (137p.) Abril, 2013.

# PHOSPHORUS, COPPER AND ZINC IN SOILS RECEIVING ANIMAL WASTES: CONTENTS, FORMS AND ENVIRONMENTAL INDICES<sup>(1)</sup>

Author: Milton Antonio Seganfredo  
Adviser: Enilson Luiz Saccol de Sá  
Co-adviser: Carlos Alberto Bissani

## ABSTRACT

Land application of animal wastes in the long term and or in excess of crop needs may cause the build up of P, Cu and Zn in the soil and change their dominant forms and availability. The objective of the research was to assess contents and dominant forms of P, Cu and Zn as well as their availability in the soil and check for their usefulness as soil indices applied to areas receiving animal wastes. The research consisted of chemical analysis for soil characterization followed by sequential and single extractions for P, Cu and Zn from soil samples taken from the top 20 cm layer of animal manured areas and adjacent forest or pasture fields in two locations in Concórdia SC, Southern Brazil. In one of the places animal wastes were continuously applied for at least 10 years while in the other one no manures were applied since 8 years from sampling which followed a period of at least 10 years of intensive manuring. The predominant forms of Cu and Zn were the recalcitrant ones in both locations in no manured areas as well as in nearly all of the manured areas. However, animal wastes clearly increased the amount and proportion of the more available forms of Cu and Zn as measured by both sequential and single extractions. Cu and Zn extracted by HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> (respectively CuD and ZnD) as well as the ratio CuD/total Cu and ZnD/total Zn showed good potential as soil indices to discriminate manured from no manured areas. Regarding to P the predominant forms in no manured areas were the recalcitrant ones while in the manured areas predominated the more available ones with a clear increase in the inorganic forms. The build up of soil P and the change in the dominant forms of this element appear to be long lasting. The long term use of animal wastes greatly increased the soil P saturation which resulted in water extractable P far exceeding the critical limit for low environmental risks. The degree of P saturation (DPS) confirmed its applicability for clay soils and showed to be a good tool to discriminate manured from no manures areas.

<sup>(1)</sup> Doctorate Thesis in Soils Science. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (137p.) April, 2013.

## SUMÁRIO

	Página
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	01
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	04
2.1. Potencial fertilizante dos dejetos animais.....	04
2.2. Riscos ambientais no uso de dejetos animais como fertilizantes do solo.....	06
2.3. Formas de fósforo do solo e sua disponibilidade.....	10
2.4. Métodos de avaliação da disponibilidade de fósforo e seu potencial de uso como indicadores ambientais .....	11
2.4.1. Fósforo extraído com água.....	12
2.4.2. Fósforo extraído com resina aniônica.....	13
2.4.3. Fósforo extraído com bicarbonato de sódio.....	14
2.4.4. Fósforo extraído pelo método Mehlich-1.....	15
2.4.5. Fósforo extraído com hidróxido de sódio .....	17
2.5. Métodos de análise de fósforo para fins ambientais.....	19
2.5.1. Fósforo extraído com oxalato de amônio .....	19
2.5.2. Índice de adsorção de fósforo .....	19
2.5.3. Capacidade máxima de adsorção de fósforo.....	20
2.5.4. Grau de saturação de fósforo.....	21
2.6. Métodos para a determinação das formas de fósforo do solo....	24
2.7. Formas de cobre e zinco do solo e sua disponibilidade .....	26
2.8. Métodos para a determinação dos teores totais dos metais potencialmente poluentes e seu potencial de uso para fins ambientais.....	31
2.9. Métodos para a determinação de cobre e zinco em extrações únicas e seu potencial de uso como indicadores ambientais.....	33
2.10. Determinação das formas de cobre e zinco do solo por métodos de fracionamento químico.....	35
2.11. Perspectivas do uso de métodos de diagnóstico da fertilidade do solo como indicadores com propósitos ambientais em áreas de uso de dejetos animais .....	36
<b>3. HIPÓTESES E OBJETIVOS.....</b>	38
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	39
4.1. Caracterização do solo.....	40
4.2. Determinação das formas de cobre e zinco do solo por extrações únicas .....	43

	Página
4.3. Determinação das formas de cobre e zinco do solo por fracionamento químico.....	44
4.4. Determinação das formas de fósforo do solo por extrações únicas .....	45
4.5. Determinação das formas de fósforo do solo por fracionamento químico.....	48
4.6. Determinação de fósforo, ferro e alumínio do solo para fins ambientais.....	49
4.7. Determinação da capacidade máxima de adsorção de fósforo do solo.....	50
4.8. Determinação do grau de saturação de fósforo do solo.....	51
4.9. Determinação do índice de adsorção de fósforo.....	51
4.10. Índices calculados a partir do fósforo, cobre, zinco, ferro e alumínio do solo determinados nas extrações únicas e nos fracionamentos químicos.....	51
4.11. Análises estatísticas.....	52
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>53</b>
5.1. Caracterização dos solos das áreas do local 1.....	53
5.2. Caracterização dos solos das áreas do local 2.....	55
5.3. Teores e frações de fósforo obtidos no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 1.....	57
5.4. Teores e frações de fósforo obtidos no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2.....	66
5.5. Relações entre formas de fósforo e alguns atributos do solo das áreas dos locais 1 e 2.....	74
5.6. Relação do grau de saturação de fósforo com outros índices relativos a este elemento.....	81
5.7. Teores e frações de cobre e zinco obtidos no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 1.....	86
5.8. Teores e frações de cobre e zinco obtidas no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2.....	98
5.9. Relações entre formas de cobre e alguns atributos do solo das áreas dos locais 1 e 2.....	109
5.10. Relações entre formas de zinco e alguns atributos do solo das áreas dos locais 1 e 2.....	115
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>120</b>
<b>7. CONSIDERAÇÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>122</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>124</b>
<b>9. RESUMO BIOGRÁFICO.....</b>	<b>137</b>

## RELAÇÃO DE TABELAS

	Página
1. Identificação das amostras e tipo de uso do solo dos locais 1 e 2.....	41
2. Teor de argila e atributos das amostras de solo da camada 0-20 cm das áreas das quatro propriedades rurais do local 1 (média de três repetições de laboratório).....	54
3. Teor de argila e atributos das amostras de solo da camada 0-20 cm das áreas do local 2 (média de três repetições de laboratório).....	56
4. Teores de fósforo obtidos por métodos de extração única, das amostras de solo da camada 0-20 cm das áreas do local 1 (média de três repetições de laboratório).....	59
5. Teores de fósforo inorgânico (Pi), fósforo total (PT) e fósforo orgânico (Porg) obtidos no fracionamento químico <sup>(1)</sup> das amostras de solo da camada 0-20 cm do local 1 (média de três repetições de laboratório).....	60
6. Teores de fósforo obtidos por métodos de extração única das amostras de solo da camada 0-20 cm das áreas do local 2 (médias de três repetições de laboratório).....	67
7. Teores de fósforo inorgânico (Pi), fósforo total (PT) e fósforo orgânico (Porg) obtidos no fracionamento químico <sup>(1)</sup> das amostras de solo da camada 0-20 cm do local 2 (média de três repetições de laboratório).....	69
8. Formas de fósforo obtidas no fracionamento químico do solo e em extrações únicas, alguns atributos químicos do solo e respectivas condições de variável preditiva e/ou de resposta nos estudos de correlação entre variáveis.....	75
9. Coeficientes de correlação "r"# entre variáveis analíticas relativas às formas de fósforo obtidas em fracionamento químico de solo, extrações únicas e alguns atributos químicos dos solos das áreas dos locais 1 e 2.....	76
10. Teores de fósforo obtidos em extrações únicas das amostras de solo das áreas com e sem dejetos animais dos locais 1 e 2, relações entre si e com alguns índices derivados.....	83
11. Teores de cobre obtidos por fracionamento químico de solo <sup>(1)</sup> , extrações únicas <sup>(2)</sup> e índices derivados para as áreas das quatro propriedades do local 1 (média de três repetições de laboratório por amostra).....	87

	Página
12. Teores de zinco obtidos por fracionamento químico de solo <sup>(1)</sup> , extrações únicas <sup>(2)</sup> e índices derivados para as áreas do local 1 (média de três repetições de laboratório por amostra).....	93
13. Teores de cobre obtidos por fracionamento químico do solo <sup>(1)</sup> , extrações únicas <sup>(2)</sup> e índices derivados para as áreas do local 2 (média de três repetições de laboratório por amostra).....	99
14. Teores de zinco obtidos por fracionamento químico do solo <sup>(1)</sup> , extrações únicas <sup>(2)</sup> e índices derivados para as áreas do local 2 (média de três repetições de laboratório por amostra).....	105
15. Formas de cobre obtidas no fracionamento químico do solo e em extrações únicas, alguns atributos químicos do solo e respectivas condições de variável preditiva e/ou de resposta nos estudos de correlação entre variáveis.....	110
16. Coeficientes de correlação " $r^{\#}$ " entre variáveis analíticas relativas às formas de Cu obtidas em fracionamento químico de solo, extrações únicas e alguns atributos do solo das amostras de solo das áreas dos locais 1 e 2.....	111
17. Formas de zinco obtidas no fracionamento químico do solo e extrações únicas, alguns atributos químicos do solo e respectivas condições de variável preditiva e/ou de resposta nos estudos de correlação entre variáveis.....	115
18. Coeficientes de correlação " $r^{\#}$ " entre variáveis analíticas relativas às formas de Zn obtidas em fracionamento químico de solo, extrações únicas e alguns atributos químicos do solo das amostras de solo das áreas dos locais 1 e 2.....	116

## RELAÇÃO DE FIGURAS

	Página
1. Formas de P total e suas proporções em relação ao total de P recuperado no fracionamento das amostras de solo das áreas do local 1.....	62
2. Proporções de P nas formas inorgânicas, orgânicas e residual, em relação ao total de P recuperado no fracionamento das amostras de solo das áreas do local 1.....	63
3. Proporção de P inorgânico de cada uma das frações F1, F2 e F3, em relação ao total de P recuperado nas frações reativas (F1+F2+F3), em fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 1.....	63
4. Taxa de ocupação dos sítios potencialmente reativos para P [(Pox/Feox+Alox)-expressos em mmol kg <sup>-1</sup> ] das amostras de solo das áreas do local 1.....	64
5. Proporções de P nas formas reativas (F1+F2+F3) e recalcitrantes (F4+F5) em relação ao total de P recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 1.....	65
6. Formas de P e suas proporções em relação ao total de P recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2.....	71
7. Proporção do P inorgânico total, P orgânico total e P residual, sobre o P total recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2.....	71
8. Proporções de P das formas reativas e recalcitrantes em relação ao total de P recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2.....	72
9. Relação entre o P extraído por água (PAG) e o grau de saturação de P (GSP) de amostras de solo de áreas com e sem uso de dejetos animais (locais 1 e 2).....	81
10. Relação entre o P extraído pelo método Mehlich-1 (P-M1) e o grau de saturação de P (GSP) de amostras de solo de áreas com e sem uso de dejetos animais (locais 1 e 2).....	82
11. Relação entre o P extraído por água (PAG) e o P extraído por NaOH 0,10 mol L <sup>-1</sup> (P-NaOH) de amostras de solo de áreas com e sem uso de dejetos animais (locais 1 e 2).....	84

	Página
12. Relação entre o P extraído pelo método Mehlich-1 (P-M1) e o P extraído por NaOH 0,10 mol L <sup>-1</sup> (P-NaOH) de amostras de solo de áreas com e sem uso de dejetos animais (locais 1 e 2).....	84
13. Relação entre o P extraído pelo método Mehlich-1 (P-M1) e o P extraído por oxalato de amônio (Pox) de amostras de solo de áreas com e sem uso de dejetos animais (locais 1 e 2).....	85
14. Formas de Cu e suas proporções em relação ao total de Cu recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 1.....	89
15. Frações reativas (F2+F3) e recalcitrantes (F4+F5) do Cu e suas proporções em relação ao total de Cu recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 1.....	90
16. Formas de Zn e suas proporções em relação ao total de Zn recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 1.....	94
17. Formas reativas (F1+F2+F3) e recalcitrantes (F4+F5) do Zn e suas proporções em relação ao total de Zn recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 1.....	97
18. Formas de Cu e suas proporções em relação ao total de Cu recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2.....	101
19. Frações reativas (F2+F3) e recalcitrantes (F4+F5) do Cu e suas proporções em relação ao total de Cu recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2.....	103
20. Formas de Zn e suas proporções em relação ao total de Zn recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2.....	107
21. Formas reativas (F1+F2+F3) e recalcitrantes (F4+F5) do Zn e suas proporções em relação ao total de Zn recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2.....	108

## 1. INTRODUÇÃO

Uma das alternativas de destinação dos dejetos animais é o uso como fertilizantes do solo e essa tem sido a forma predominante nas regiões de criações intensivas, como suinocultura, avicultura e bovinocultura leiteira, destacando-se o Sul e Centro-Oeste do Brasil. A razão dessa opção de destinação é a premissa de que são fonte de nutrientes de baixo custo para as plantas, melhoram as condições químicas, físicas e biológicas do solo e de que esse tipo de reciclagem seria de riscos ambientais pouco expressivos.

Essa premissa vem merecendo reavaliação, no entanto, face aos custos de armazenagem e aplicação ao solo, que restringem a competitividade desses resíduos como insumo alternativo aos fertilizantes formulados. Além disso, a escassez de áreas aptas para uso agrícola e a superposição de criações intensivas nas mesmas áreas, especialmente no Sul do Brasil, fazem com que a quantidade de dejetos exceda a capacidade de sua reciclagem unicamente na condição de fertilizantes do solo. Nessas situações, os dejetos animais podem causar o acúmulo principalmente de P, Cu e Zn no solo, tornando-o uma fonte potencial de transferência desses elementos para os recursos hídricos, via escoamento superficial e subsuperficial. Evitar esse acúmulo se torna uma tarefa complexa, mesmo que as diretrizes estabelecidas por órgãos de fiscalização ambiental como ocorre no Paraná, Rio Grande do Sul e Santa Catarina, condicionem o uso dos dejetos animais às recomendações da Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC. Essa dificuldade se deve à desproporção entre as quantidades de nutrientes existentes nos dejetos animais e aquelas removidas pelas plantas.

Apesar dos conflitos e controvérsias, a literatura sobre o uso dos dejetos animais como fertilizantes do solo já contém evidências sobre a

necessidade de que, além do potencial desses resíduos de suprirem nutrientes para as plantas, sejam avaliados também os riscos ambientais dessa prática. Para uma avaliação mais detalhada sobre esses aspectos, faz-se necessário relacionar as formas e quantidades acumuladas no solo, com o potencial de transferência dessas para os recursos hídricos e, para este fim, alguns indicadores denominados de "índices ambientais" têm sido propostos.

Apesar disso, no entanto, a avaliação dos riscos ambientais associados ao uso dos dejetos animais como fertilizantes do solo é uma prática ainda pouco difundida, em função dos custos e complexidade de grande parte dos métodos laboratoriais propostos como índices ambientais. Para facilitar a difusão e adoção deste tipo de avaliação, uma alternativa seria o uso de métodos já conhecidos por parte dos laboratórios de análises de solo e plantas e/ou que tenham similaridade e/ou incorporem tais métodos. Com isso, seria aproveitada a estrutura laboratorial já existente e a familiaridade dos laboratoristas com os métodos e dos usuários com os tipos de laudos.

Estudos recentes têm demonstrado que os métodos estabelecidos para fins de diagnóstico da fertilidade do solo relativos ao P apresentam correlação forte não apenas com as formas de P associadas à eutroficação, mas também com diversos parâmetros indicadores de fontes de poluição difusa, destacando-se o índice grau de saturação de P. Deve-se atentar, porém, para o fato de que, se por um lado os métodos de amostragem e de análise de solo para fins de diagnóstico da fertilidade do solo podem ser úteis também para o manejo do P sob o ponto de vista ambiental, as classes estabelecidas como referência para o desenvolvimento das plantas podem não ser adequadas sob o ponto de vista do manejo ambiental.

Quanto aos métodos para fins ambientais relativos ao Cu e Zn, ainda faltam referenciais consensuais como no caso do P, para o qual destacam-se a biodisponibilidade às algas e o grau de saturação de P do solo e o P potencialmente transferível aos recursos hídricos. Sobre o Cu e Zn e outros metais potencialmente poluentes (MPP), é reconhecida, no entanto, a importância de se conhecer sua dinâmica e quantificar suas formas no solo, pois esse é a fonte primária desses elementos para microrganismos, plantas, animais e, entre esses, os humanos. Por essa razão, solos com excessivas quantidades de MPP devidas às atividades antrópicas, representam riscos ao

ambiente, às cadeias alimentares e à saúde pública. A partir do desencadeamento dos danos, sua reversão se torna complexa ou economicamente inviável e isso justifica adotar o princípio da precaução, quando da manipulação dos MPP nas atividades agrícolas, assim como nas industriais e domésticas.

Embora haja carência de índices simplificados de aplicação universal como aqueles citados acima para o P, as avaliações sobre os riscos potenciais ao ambiente e à vida terrestre devidos aos excedentes dos MPP, citando-se entre eles o Cu e Zn, poderão ser feitas com base nos teores totais e/ou disponíveis nas águas, nas plantas e/ou no solo sob a influência dos referidos excedentes. O grau das ameaças e/ou a necessidade de ações corretivas são avaliados confrontando-se os resultados obtidos nas análises de águas, solos e/ou plantas com valores de referência pré-estabelecidos como sendo toleráveis ou desejáveis quanto à produtividade do solo e qualidade e/ou riscos ao ambiente e à saúde pública. Para o Brasil, valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas, incluindo-se os metais Cu e Zn, encontram-se descritos na Resolução CONAMA nº 420. Destaca-se, porém, conforme consta na referida resolução, que os valores de referência de qualidade do solo para substâncias químicas naturalmente presentes no solo serão estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes dos Estados e do Distrito Federal, em até 4 anos após a publicação da resolução, ocorrida em 30 de dezembro de 2009.

A fração biodisponível de um determinado MPP inclui todas as formas presentes nas fases sólidas e líquida do solo potencialmente disponíveis às plantas e para a absorção pelos organismos residentes no solo. Assim, os métodos de determinação do Cu e Zn disponíveis para fins de diagnóstico da fertilidade do solo podem ser utilizados também para fins ambientais, uma vez que permitem a detecção de excedentes de Cu e Zn no solo devido às atividades antrópicas.

Pelo exposto, ainda que hajam métodos mais restritivos sob o ponto de vista ambiental, os métodos de análise de solos utilizados para fins de diagnóstico da fertilidade do solo mostram-se válidos como índices de excedentes de P, Cu e Zn no solo, auxiliando na identificação de riscos às plantas e aos recursos hídricos e organismos aquáticos e do solo.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Potencial fertilizante dos dejetos animais

O estímulo ao uso dos dejetos animais como fertilizantes do solo advém da premissa de que são fonte de nutrientes de baixo custo para as plantas, melhoram as condições químicas, físicas e biológicas do solo e de que essa seria uma prática segura sob o ponto de vista ambiental.

O potencial fertilizante ou a possibilidade de substituição da adubação química, no todo ou em parte, pelos dejetos animais para culturas anuais e pastagens, já foi demonstrado para as principais regiões agrícolas brasileiras (Ernani, 1984; Konzen, 2003; Benedetti et al., 2009).

Para a Região Sul, Ernani (1984) observou que os dejetos sólidos de suínos poderiam substituir os fertilizantes formulados industrializados e Seganfredo (1998) relatou produtividade de milho (*Zea mays* L.) obtida com dejetos líquidos de suínos, equivalente àquela obtida com fertilizantes formulados N-P-K, num Brunizem Chernozêmico do Oeste de SC. Figueroa et al. (2012) observaram que, num Latossolo Vermelho do Planalto do RS, a aplicação de 2,8 Mg ha<sup>-1</sup> de dejetos de aves poedeiras foi suficiente para suprir N à cultura do trigo, proporcionando produtividade de grãos semelhante àquela obtida com a aplicação de uréia na dose de 60 kg N ha<sup>-1</sup>. Ainda na região sul do Brasil, num experimento conduzido num Neossolo Litólico do Planalto Serrano de SC, Espanhol et al. (2007) testaram o efeito da cama de aviário nas doses de 0, 5, 10 e 20 Mg ha<sup>-1</sup> no peso e produtividade de maçãs. Após dois anos de avaliação, os autores sugeriram que a aplicação de cama de aviário, associada ao manejo mecânico de plantas espontâneas com roçadas, seria uma alternativa viável para aumentar a produtividade em sistema de

produção de maçã em solos ácidos e com deficiência de nutrientes, especialmente em sistemas de produção agroecológicos.

No estado de São Paulo, num experimento testando a cama de aviário em doses de até 16 Mg ha<sup>-1</sup> como substituto da uréia numa pastagem de *Panicum maximum* cv. Mombaça, conduzida num sistema de pastejo rotacionado num Neossolo Quartzarênico, Benedetti et al. (2009) concluíram que o uso do referido resíduo promoveu produtividades equivalentes à uréia e foi capaz de repor parte dos nutrientes removidos do solo.

Para a região Central do Brasil, foram obtidas produtividades de milho de 8,1 e 8,4 Mg ha<sup>-1</sup> em sistema de plantio direto no Estado de Goiás, para doses de 50 e 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de dejetos líquidos suínos (Konzen, 2003). Em sistema de plantio convencional num Latossolo Vermelho do estado de Minas Gérias, Konzen (2003) relata produtividades de milho de 5,2 a 7,6 Mg ha<sup>-1</sup> obtidas no período 1985/87, com a aplicação de 45 a 180 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de dejetos suínos. Como não houve resposta para suplementações de 30, 60 e 90 kg ha<sup>-1</sup> de N em cobertura, mesmo para as mais altas doses de dejetos, o autor concluiu que esses resíduos seriam capazes de suprir integralmente a demanda desse nutriente para produtividades de 7,0 a 8,0 Mg ha<sup>-1</sup> de milho. Entretanto, devido ao efeito residual insuficiente, mesmo para doses entre 130 e 180 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de dejetos suínos, o mesmo autor sugeriu doses anuais de 45 a 90 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> como adubação de manutenção.

Esses relatos confirmam o potencial de uso dos dejetos animais como fertilizantes, corroborando verificações feitas na Europa e nos EUA. Entretanto, a produtividade das plantas, especialmente quando avaliada em experimentos de curto prazo, não se constitui num indicador suficiente para se avaliar as perspectivas de sustentabilidade de sistemas agrícolas adubados com dejetos animais (Sharpley et al., 1994; Sims et al., 2002).

Em função do desbalanço entre as quantidades de nutrientes adicionadas via dejetos animais e aquelas removidas pelas plantas (Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC, 2004), o uso continuado e/ou intensivo desses resíduos poderá causar, no longo prazo, o acúmulo de nutrientes no solo, transformando-o em fonte potencial de poluição dos recursos hídricos (Scherer et al., 2010).

## **2.2. Riscos ambientais no uso de dejetos animais como fertilizantes do solo**

A premissa de que os dejetos animais seriam um insumo de baixo custo e seu uso como fertilizantes do solo uma prática segura sob o ponto de vista ambiental vem merecendo reavaliação. Entre os fatores a considerar estão a composição química desses resíduos, que é muito heterogênea, face ao tipo de alimentação e manejo dos animais e dos dejetos, os custos de armazenagem e transporte e a escassez de áreas aptas para uso agrícola nas regiões de criações animais intensivas (Testa et al., 1996; Marcato, 1997; Instituto Cepa/SC, 2005; Seganfredo & Giroto, 2005; Seganfredo, 2007).

Além disso, na avaliação das possibilidades de uso dos dejetos animais como fertilizantes do solo, torna-se importante considerar que, embora fonte de nutrientes, esses resíduos são utilizados num ambiente onde plantas, solo, águas e práticas agrícolas são fatores interdependentes (Sharpley et al., 1996; Sims et al., 2002; Sharpley et al., 2004). Com frequência, no entanto, surgem correntes de opiniões conflitantes quanto à relevância dos benefícios e riscos ambientais desta prática.

Os conflitos são recorrentes, especialmente quanto ao impacto dos dejetos animais nas condições químicas do solo e as causas das divergências se originam, principalmente, dos critérios e forma de amostragem, métodos e procedimentos laboratoriais utilizados, objetivos da pesquisa e subjetividade nas interpretações dos resultados e projeção dos possíveis benefícios e/ou riscos ambientais. Como exemplo, cita-se relato de Beck et al. (2004), um dos poucos a abordarem diretamente o conflito entre a concepção persistente por longo período de que em solos ácidos o P seria um elemento imóvel, devido sua forte adsorção aos complexos de Fe e Al. Segundo os autores, em áreas de produção animal intensiva, as quantidades de dejetos excedem as possibilidades de uso como fertilizantes, mudando o equilíbrio entre quantidades disponíveis e capacidade de adsorção do solo, corroborando Sims et al. (2002).

Como consequência das excessivas taxas de adição, a capacidade finita de adsorção do solo se torna progressivamente menor e, por conseguinte, também sua capacidade de adsorver P. Esse processo resulta

num aumento de formas de P com potencial de transferência para as águas de superfície e subsuperfície (Sharpley et al., 1996; Sims et al., 1998).

Outro aspecto a observar em relação ao uso dos dejetos animais como fertilizantes do solo é o de que, ao contrário dos fertilizantes industrializados, que podem ser formulados para as condições específicas de cada planta e solo, os dejetos animais apresentam, no mesmo composto, vários nutrientes em quantidades desproporcionais em relação à capacidade de extração das plantas (Sharpley, 1995; Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC, 2004). Com isso, a utilização em excesso e/ou prolongada desses resíduos poderá resultar em proporções inadequadas ou excessivas dos elementos no solo, destacando-se o P, Cu e Zn (Seganfredo, 2007). O grau da desproporção entre adição e remoção dependerá da composição dos dejetos, da capacidade de extração das plantas, do tipo de solo e das quantidades cumulativas aplicadas ao solo (Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC, 2004).

Nos casos em que os dejetos animais forem usados por longos períodos e as doses forem calculadas com base em qualquer um dos elementos nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), os demais geralmente estarão em excesso, especialmente os micronutrientes, dentre eles o Cu e Zn. Isso ocorrerá mesmo quando tomadas como referência as tabelas das recomendações oficiais de adubação, caso o elemento usado como base de cálculo não seja aquele demandado em menores quantidades pelas plantas (Sharpley, 1995; Sims et al., 2002; Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC, 2004). Não sendo observada esta base de cálculo, no longo prazo poderão ocorrer desbalanços de nutrientes no solo e aumento dos riscos à qualidade das plantas, solo e águas (Sharpley et al., 1996).

A literatura sobre o impacto do uso de dejetos animais como fertilizantes do solo demonstra que não basta conhecer apenas o potencial desses resíduos de suprirem nutrientes para as plantas, sendo necessário associar os teores acumulados no solo, com o grau de risco que esses representam ao ambiente (Gorsuch et al., 2006). Neste aspecto, um dos elementos mais influenciados pelo uso dos dejetos animais como fertilizantes é o P, pois além do acúmulo no solo (Sims et al., 2002; Nair & Harris, 2004) ocorrem aumentos nas formas mais facilmente disponíveis (Giroto et al., 2010;

Scherer et al., 2010; Cassol et al., 2012) que são mais vulneráveis às transferências via escoamento superficial e subsuperficial (Pote et al., 1996; Scherer et al., 2010).

Visando melhor entender quais as formas de P predominantes no solo e os processos que controlam sua remoção e transporte via escoamento superficial e subsuperficial, alguns indicadores denominados de "índices ambientais" têm sido propostos (Sharpley et al., 2006). Parte desses índices são derivados ou incorporam procedimentos de análise desenvolvidos com o objetivo de avaliar a disponibilidade de nutrientes para as plantas e que se tornaram métodos de rotina em laboratórios que executam análises voltadas para fins de diagnóstico da fertilidade do solo. No entanto, apesar da utilidade comprovada em diversas condições de clima e solo (Schoumans, 2009), alguns entraves ainda dificultam sua maior utilização, destacando-se os custos e/ou as dificuldades operacionais para alguns e falta de familiaridade quanto à interpretação dos resultados para outros.

Para facilitar a difusão e uso desse tipo de avaliação, uma alternativa é o uso de métodos já conhecidos dos laboratórios de rotina e/ou que tenham similaridade e/ou incorporem tais métodos. Isso possibilitaria o aproveitamento da estrutura laboratorial já existente e o uso de métodos para os quais já haveria alguma familiaridade tanto de parte dos laboratoristas, quanto dos usuários dos resultados, já habituados aos laudos dos métodos utilizados para o diagnóstico da fertilidade do solo.

Além do P, outros elementos com risco de significativo acúmulo no solo devido ao uso de dejetos animais como fertilizantes são o Cu e o Zn (Mattias, 2006; Miranda et al., 2007), em função da concentração em que ocorrem e que resulta das altas taxas excretadas em relação àquelas ingeridas pelos animais (Marcato, 1997). Para os suínos, a taxas de excreção de Cu são similares àquelas de Zn, atingindo de 85 a 98 % (Marcato, 1997), enquanto que para frangos de corte, as taxas são de 50 % para o Cu e 70 % para o Zn (Silva et al., 2008). Essas taxas serão tanto maiores, quanto maiores forem as "margens de segurança" utilizadas na formulação das dietas, que significam excedentes de nutrientes adicionados na intenção de compensar a baixa eficiência de absorção dos minerais pelos suínos e aves e também as eventuais deficiências na condução das criações (Favero, 2003). Apesar da

recomendação de que o suprimento de nutrientes seja feito de acordo com as exigências específicas de cada espécie e fase animal (Rostagno, 2011), nas rações de suínos o Cu pode atingir  $250 \text{ mg kg}^{-1}$  e o Zn  $4.500 \text{ mg kg}^{-1}$ , quando bastariam, respectivamente, entre 6 e  $13,4$  e  $55$  e  $123 \text{ mg kg}^{-1}$  de ração (Rutz & Lima, 2001; Arantes et al., 2007; Rostagno, 2011). Situação similar ocorre com as rações de frangos de corte, pois apesar das exigências serem de  $6,5$  a  $12,5 \text{ mg kg}^{-1}$  de ração para o Cu e de  $42,3$  a  $81,3 \text{ mg kg}^{-1}$  de ração para o Zn (Rostagno, 2011) as análises de Cu e Zn nas camas de aviário (Espanhol et al., 2007; Nachtigall et al., 2007) indicam doses excessivas desses elementos nas rações. Assim, tendo-se que a maior parte do Cu e Zn é excretada via dejetos, quando esses resíduos são usados como fertilizantes do solo em doses calculadas segundo seu conteúdo de N, P ou K, poderá ocorrer o acúmulo de Cu e Zn no solo, devido sua baixa remoção pelas plantas. Com isso, o Cu e o Zn excedentes se tornam fonte potencial de desequilíbrios químicos e biológicos no solo e de poluição das águas via escoamento superficial e subsuperficial (Giroto et al., 2010).

A necessidade de critérios no uso dos dejetos animais como fertilizantes do solo é reconhecida na legislação de Santa Catarina, Paraná e Rio Grande do Sul, os três principais estados onde se desenvolvem as criações animais em sistemas confinados como suinocultura, avicultura e bovinocultura leiteira. Nesses três estados, o uso dos dejetos animais está condicionado a um plano de manejo de nutrientes, estabelecido com base em manuais de recomendações de adubação (Santa Catarina, 2002; FATMA, 2004; FEPAM, 2007; IAP, 2009). Essa base legal desautoriza a aplicação indiscriminada dos dejetos no solo, porém, ainda não é capaz de impedir que, no longo prazo, ocorra o acúmulo de nutrientes no solo, especialmente o P, Cu e Zn. Esse acúmulo decorre do desbalanço entre as quantidades de nutrientes adicionadas via dejetos animais e aquelas removidas pelas plantas via massa vegetativa e/ou grãos. Com isso, faz-se necessário o contínuo monitoramento da evolução dos teores de nutrientes no solo, de forma que nas áreas de uso de dejetos animais como fertilizantes, não sejam ultrapassadas as classes de interpretação alto ou muito alto, estabelecidas em manuais de recomendações de adubação (Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC, 2004).

### 2.3. Formas de fósforo do solo e sua disponibilidade

A disponibilidade de P envolve um conceito predominantemente funcional ao invés de uma quantidade mensurável de P. Como o P ingressa na planta através do sistema radicular ou de simbioses radiculares a partir da solução do solo, o teor referido como disponível envolve aquele já existente na solução do solo e mais aqueles que nela são liberados e/ou adicionados durante o tempo de desenvolvimento da planta. O P pode se transferir para a solução do solo por dessorção ou dissolução de formas inorgânicas associadas à fase sólida do solo ou por mineralização do P orgânico (Tiessen & Moir, 1993).

As formas orgânicas e inorgânicas de P existentes no solo podem ser determinadas usando-se extratores químicos, aos quais sua disponibilidade relativa é associada (Hedley et al., 1982; Tiessen & Moir, 1993; Sharpley, 1995). No entanto, essas formas de P não são estáticas, ocorrendo interações e contínuas transferências entre formas, para manter as condições de equilíbrio entre os compartimentos (Tiessen & Moir, 1993; Sharpley, 1995).

Embora o material de origem e a textura tenham grande influência nos teores e disponibilidade de P do solo, na maioria dos solos agrícolas, as quantidades e sua dinâmica são determinadas pelas práticas de manejo do solo, principalmente as adubações e tipos de cultivo. Tais práticas influenciam a atividade biológica e as proporções de P orgânico e inorgânico predominantes no solo. Enquanto nos solos de floresta predominam as formas orgânicas, com cerca de 70 %, nos solos cultivados a tendência se inverte, com as formas inorgânicas apresentando 50 a 75 %, embora nessas condições as proporções possam variar desde 10 até 90 % (Sharpley, 1995). Em solos ácidos não calcários, que são aqueles mais frequentes nas regiões tropicais e subtropicais, predominam as formas ligadas aos sesquióxidos hidratados e compostos de Fe e Al amorfos e cristalinos. As formas orgânicas incluem aquelas relativamente mais disponíveis (lábeis) como fosfolipídeos, inositol e ácidos fúlvicos, e as formas mais estáveis como os ácidos húmicos. A intermediação dinâmica entre as formas orgânicas e inorgânicas é feita pelos microrganismos do solo (Sharpley, 1995).

#### **2.4. Métodos de avaliação da disponibilidade de fósforo e seu potencial de uso como indicadores ambientais**

Os principais métodos utilizados para a avaliação da disponibilidade de P em uso no Brasil são a extração com ácidos diluídos (método Mehlich-1) e extração com resina aniônica (Tedesco et al., 1995). Esses métodos foram desenvolvidos para a estimativa da disponibilidade de P para as plantas, buscando compatibilizar correlação forte com a produtividade das plantas em variados tipos de solos com fatores como custos, rapidez de execução e repetibilidade de resultados, comparando-se diferentes laboratórios.

Os métodos acima referidos, embora originalmente desenvolvidos para identificar as concentrações ótimas de nutrientes para o desenvolvimento das plantas, têm mostrado utilidade também para identificar concentrações de P suficientemente altas para causar a poluição dos recursos hídricos a partir de fontes difusas (Sharpley, 1995; Sims et al., 2002; Sims, 2009).

Ao se avaliar as possibilidades de uso dos métodos estabelecidos para fins de diagnóstico da fertilidade do solo, como alternativas de avaliação para propósitos ambientais, a primeira pergunta surgida é se esses métodos seriam adequados para estimar as formas associadas à eutroficação (Sharpley, 1995). Embora naquele período ainda houvessem dúvidas sobre a adequabilidade desses métodos de fornecerem as informações necessárias para os planejamentos ambientais, estudos recentes têm demonstrado que esses métodos estão bem correlacionados com as formas anteriormente citadas e com diversos parâmetros necessários para avaliar fontes de poluição difusa (Sharpley, 1995; Sims, 2002; Nair & Harris, 2004; Nair et al., 2010).

Pesquisas conduzidas nos EUA demonstraram que, em solos adubados com dejetos de aves, o P determinado pelos métodos originalmente desenvolvidos para diagnóstico da fertilidade do solo esteve positivamente correlacionado com o P solúvel e o P biodisponível às algas (Sims et al., 2002). Esses estudos sugeriram que as aplicações das camas de aviário baseadas no teor de nitrogênio não apenas elevaram os teores de P para a classe excessiva pelos critérios utilizados para fins de diagnóstico da fertilidade do solo, como também permitiram identificar a diminuição da capacidade do solo de fixar P em formas menos móveis. Estudos

subsequentes mostraram clara relação entre as quantidades excessivas sob o ponto de vista agrônomo indicadas pelos métodos de rotina e aquelas determinadas por três índices ambientais, sendo eles o grau de saturação de P do solo, o P facilmente dessorvível e o P solúvel (Sims et al., 2002).

Conforme Mallarino & Bundy (2006), os métodos de amostragem e de análise de solo para fins de diagnóstico da fertilidade do solo geralmente são adequados para o manejo do P sob o ponto de vista ambiental. Deve-se atentar, porém, para o fato de que, se por um lado os métodos de amostragem e de análise de solo para fins de diagnóstico da fertilidade do solo podem ser úteis também para o manejo do P sob o ponto de vista ambiental, as classes estabelecidas como referência para o desenvolvimento das plantas podem não ser adequadas sob o ponto de vista do manejo ambiental (Mallarino & Bundy, 2006). Por exemplo, os valores para altas produtividades das principais culturas de grãos da região Sul do Brasil são de 24 mg kg<sup>-1</sup> para solos com 21 a 40 % de argila e de 42 mg kg<sup>-1</sup> para solos com menos de 20 % de argila. Solos com esses teores de P, embora enquadrados na classe adequada sob o ponto de vista agrônomo, poderão ser fonte de transferência de P para os recursos hídricos via escoamento superficial e subsuperficial (Nair & Harris, 2004; Nair et al., 2010; Scherer et al., 2010). Para minimizar tais perdas, são necessárias práticas adequadas de manejo do solo e das culturas, evitando-se ao máximo possível manter o solo descoberto.

Nos itens seguintes, descreve-se os principais métodos originalmente desenvolvidos para fins de diagnóstico da fertilidade do solo e ora em uso também para fins ambientais. Além desses, descreve-se também o grau de saturação de P, o único método relacionado neste trabalho originalmente desenvolvido especificamente para fins ambientais.

#### **2.4.1. Fósforo extraído com água**

A extração com água foi proposta como um método para determinação do P disponível às plantas, na Holanda, por Paauw (1971). A importância do P extraído com água (PAG) como um índice ambiental deve-se a sua forte relação com o P prontamente transferível aos recursos hídricos,

especialmente via escoamento superficial (Sharpley, 1982; Pote et al., 1996; Pautler & Sims, 2000; McDowell & Sharpley, 2001; Self-Davis et al., 2009).

A extração de P com água caracteriza-se como um método rápido e simples de determinar a quantidade de P potencialmente liberada para os recursos hídricos. O método pressupõe que a extração com água reproduz as reações entre o solo e as águas de escoamento superficial e, por essa razão, mostra-se válido para solos de diferentes características e localizados em diferentes climas e condições de manejo (Sharpley et al., 2006).

Além da correlação com a concentração de P nas águas de escoamento, o PAG tem demonstrado correlação forte também com os métodos utilizados para avaliação da capacidade dos solos de suprirem o P necessário para as plantas (Beck et al., 2004; Pautler & Sims, 2000). A principal vantagem do PAG em relação aos métodos que usam extratores químicos é o de que não possui os inconvenientes da diferença de acidez ou alcalinidade em relação à solução do solo e, por essa razão, não inclui frações de P de baixa solubilidade, como por exemplo de fosfatos de cálcio (Self-Davis et al., 2009).

As correlações entre PAG e concentração de P nas águas de escoamento superficial têm sido consistentemente fortes, mesmo havendo variações nas proporções solo:água desde 1:2 até acima de 100:1 (Furhman et al., 2005). A validade do PAG como um índice para fins ambientais para áreas de uso de dejetos animais foi comprovada em diferentes condições de clima e de solo (Pote et al., 1996; Hooda et al., 2000; Pautler & Sims, 2000; Nair & Harris, 2004; Nair et al., 2010).

#### **2.4.2. Fósforo extraído com resina aniônica**

Um dos métodos preferidos para a determinação do P inorgânico (Pi) disponível às plantas é a extração com resinas aniônicas, que segue o princípio de simular o equilíbrio entre o P da fase sólida e o P da solução do solo. O P trocável e parte do P precipitado mais facilmente solúvel será adsorvido pela resina e posteriormente desorvido desta e medido colorimetricamente ou em aparelho ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry). A soma das formas medidas pelo método da

resina é similar àquela determinada por métodos isotópicos (Tiessen & Moir, 1993). Este método também tem sido utilizado por alguns pesquisadores como um índice para a estimativa do P potencialmente disponível às algas (Sharpley, 1995).

Exemplo de uso do método de extração de P com resina aniônica aplicado a áreas com uso de dejetos animais encontra-se em Silva et al. (2010), cujos dados demonstram, claramente, teores excessivos de P acumulados no solo devido ao uso, por longo período, de dejetos líquidos bovinos num Latossolo Bruno sob plantio direto em sistema de rotação de culturas de inverno e verão, no estado do Paraná.

#### **2.4.3. Fósforo extraído com bicarbonato de sódio**

A extração com bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) é um dos métodos mais difundidos no mundo para a determinação do P potencialmente disponível às plantas. A premissa referente ao uso deste método é a de que o mesmo simularia a ação radicular das plantas, pelo fato dessas produzirem  $\text{CO}_2$  e esse, ao formar bicarbonatos na solução do solo, promove a solubilização do P (Tiessen & Moir, 1993).

A extração com  $\text{NaHCO}_3$  foi proposta por Olsen et al. (1954), inicialmente como um método para a estimativa do P disponível às plantas para solos calcários, porém, tem apresentado resultados satisfatórios também para solos ácidos (Sims, 2009).

O princípio deste método é o uso de solução de  $\text{NaHCO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  ajustada para pH 8,5 para diminuir a concentração de Ca na solução, pela precipitação deste como  $\text{CaCO}_3$  (Sims, 2009; Soinnie, 2009) e também a do Al e Fe solúveis, pela formação de óxidos e hidróxidos de Fe e Al, aumentando, com isso, a solubilidade do P (Sims, 2009). Além disso, o aumento das cargas negativas e/ou decréscimo do número de sítios de adsorção nas superfícies de adsorção dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al em alto pH, também contribuem para aumentar a dessorção de P para a solução (Sims, 2009). Nos solos calcários, a principal função do  $\text{NaHCO}_3$  seria a diminuição da concentração do Ca na solução, pela precipitação como  $\text{CaCO}_3$  (Sims, 2009), enquanto, nos solos ácidos, o principal fator seria a ação do alto pH da solução tamponada

( $\text{NaHCO}_3$  a pH 8,5), aumentando a dessorção de P (Soinne, 2009). No caso de solos contendo P ligado a óxidos de Fe e Al, a concentração de P na solução aumenta com o aumento de pH, porque a mais alta concentração de  $\text{OH}^-$  diminui a capacidade do  $\text{P-PO}_4$  de competir por sítios de adsorção (Soinne, 2009).

Como alerta quanto ao uso deste método, Sims (2009) comenta que o mesmo extrai menores quantidades de P do que aqueles que usam extratores ácidos. Adicionalmente, pondera que para uma adequada interpretação dos resultados de solos de características diversificadas seriam necessárias informações sobre sua capacidade de adsorção de P, o que se mostra uma objeção a esse método, devido à morosidade e complexidade para se determinar tal capacidade. Considera ainda o referido autor que deverá haver cautela no uso deste método para a comparação da disponibilidade de P em solos muito diferentes quanto suas características químicas.

#### **2.4.4. Fósforo extraído pelo método Mehlich-1**

Este método, também chamado de duplo ácido, pois utiliza a mistura de ácidos diluídos  $\text{HCl}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , foi proposto inicialmente como um extrator multinutriente (P, K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, e Zn) em 1953 (Sims, 2009). O método extrai P ligado a óxidos de Fe, Al e de fosfatos de Ca, sendo considerado mais adequado para solos com pH menor que 6,5, teor de MO menor que 5 % e capacidade de troca de cátions (CTC) menor que  $10 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  (Mylavarapu & Miller, 2013; Tedesco et al., 1995) e que não tenham sido recentemente adubados com fosfatos de rocha natural (Sims, 2009). Em solos com alto pH, alta CTC e/ou alta saturação de bases, tem sua eficiência de extração reduzida, pois nessas condições a acidez da solução extratora é neutralizada (Sims, 2009). Também pode ter sua eficiência de extração reduzida quando usados solos com altos teores de argila, de hidróxidos de Al e de óxidos de Fe (Sims, 2009). Apesar dessas potenciais limitações, o método tem mostrado satisfatória correlação com a resposta das plantas em solos brasileiros de variadas condições edafoclimáticas (Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC, 2004).

Após sua extração, o fósforo é determinado por espectrofotometria no comprimento de onda 882 nm, numa mistura acidificada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ , que reage com molibdato de amônio usando ácido ascórbico como redutor em presença de antimônio (Murphy & Riley, 1962). A determinação do P extraído pelo método Mehlich-1 tem sido feita também no comprimento de onda 660 nm, em meio fortemente ácido (Tedesco et al., 1995).

A validade do método Mehlich-1 para o propósito de identificar quando os solos com uso de dejetos animais possuem concentrações de P suficientemente altas para colocá-los na condição de fonte de poluição difusa de P (Sims (2009) pode ser verificada em relato de Silva et al. (2010). Os dados de P obtidos pelo método Mehlich-1 (P-M1) apresentados por esses autores demonstram teor de  $52 \text{ mg kg}^{-1}$  de P na camada de 0-5 cm, devido ao uso de dejetos líquidos bovinos por longo período, sendo esse teor maior do que aquele verificado em área adjacente de mesmo solo adubado com N-P-K.

A utilidade do método Mehlich-1 para o propósito acima citado foi verificada também em solos argilosos do Sul do Brasil. Para um Latossolo com sucessão aveia-milho recebendo dejetos líquidos suínos na superfície do solo por 10 anos, Cassol et al. (2012) encontraram teores de P, obtido pelo método Mehlich-1 para a camada 0-5 cm, de cerca de  $32,5 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $82,5 \text{ mg kg}^{-1}$ , para adições anuais de 146 e  $292 \text{ kg ha}^{-1}$  P, respectivamente. Analisando solos do Oeste de Santa Catarina com aplicação de dejetos suínos por mais de 15 anos, Scherer et al. (2010) verificaram que os teores de P na camada 0-10 cm encontraram-se bem acima das classes altas ( $18 \text{ mg dm}^{-3}$  para latossolo e cambissolo e  $24 \text{ mg dm}^{-3}$  para neossolo), estabelecidas para esses solos pela Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC (2004).

Estudo abrangente relacionando o P-M1 com o grau de saturação de P (GSP), um dos principais índices ambientais (Sharpley et al., 2006; Schoumans, 2009), foi conduzido por Beck et al. (2004), que analisaram o P de 62 solos, em duas profundidades (0-5 e 0-15 cm). Os autores opinaram que para esses solos, coletados em lavouras de três regiões do estado da Virginia nos EUA, que possuíam amplas variações de características químicas e de manejo do solo, incluindo lavouras com uso intensivo de fertilizantes

formulados industrializados e dejetos animais, o P-M1 foi a variável isolada mais adequada para a estimativa do GSP via análise de regressão.

Emprego do método Mehlich-1 para fins ambientais em áreas de uso de dejetos animais (aves e bovinos leiteiros) foi feito por Nair et al. (2004), que usaram os valores de P, Al e Fe extraídos por este método para a elaboração do índice capacidade remanescente de adsorver P (CRAP). Esse índice foi determinado a partir do percentual de saturação de P (PSR), definido pela proporção de P em relação à soma de Fe e Al, todos eles extraídos pelo método Mehlich-1, ou seja:  $PSR = PM1/(AlM1 + FeM1)$ . Obtido o valor PSR, que é um índice de mesmo fim que o GSP, descrito em seção abaixo, o cálculo da CRAP foi feito diminuindo-se o valor PSR determinado para cada solo, do valor 0,15 ( $CRAP = 0,15 - PSR$ ). O valor de referência 0,15 provém de pesquisa anterior desses mesmos autores, na qual esse foi o valor de PSR correspondente a  $0,10 \text{ mg L}^{-1}$  de P na solução do solo, que é tido como limite crítico a partir do qual aumenta significativamente o potencial do solo de se converter em fonte de transferência de P para os recursos hídricos.

#### **2.4.5. Fósforo extraído com hidróxido de sódio**

O P extraído com NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (P-NaOH) inclui as formas de P mais fortemente ligadas aos hidróxidos de Fe e Al e superfícies de argilominerais. Essas formas, embora tenham sido consideradas relativamente estáveis, podem incluir uma fração de fósforo orgânico associado à celulose e também de inositol adsorvido aos referidos hidróxidos (Crews, 1996; Tiessen & Moir, 1993).

As quantidades de P extraído por esta solução têm demonstrado correlação forte com o P biodisponível às algas. Em função disso, em áreas com problemas de qualidade da água relacionados ao excesso de P, esse índice poderia ser usado como um indicador preliminar dos solos de maior risco, que seriam posteriormente analisados com métodos mais específicos para propósitos ambientais (Sharpley, 1995). Embora a extração com NaOH  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  seja usada como uma etapa de praticamente todos os esquemas de fracionamento químico de P que seguem a proposição de Hedley (1982) ou suas variantes, são poucas as informações sobre seu uso como um extrator

independente ou único para o P. O seu uso nessa condição é escasso, mesmo quando o foco é a estimativa da disponibilidade de P para as plantas ao invés de um índice para propósitos ambientais, como quando da estimativa das quantidades de P potencialmente disponíveis às algas.

No Brasil, seu uso como um extrator independente foi relatado por Rheinheimer & Anghinoni (2001) e Gatiboni (2003). Em dois latossolos e um argissolo do Rio Grande do Sul (RS), Rheinheimer & Anghinoni (2001) observaram que, em extrações sucessivas, o NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> extraiu cerca de 40 % do P inorgânico (Pi) total, cuja origem seria o P coordenado ao Fe e Al dos óxidos e na superfície da caulinita, com moderada energia. Segundo os autores, as referidas frações atuam como dreno de P em solos fertilizados ou como uma fonte de disponibilidade de curto e médio prazo, podendo manter os níveis de P suficientemente altos para o suprimento das plantas. Ao avaliar o potencial do NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> como método independente para a estimativa da disponibilidade de P a médio prazo, Gatiboni (2003) observou que o mesmo foi capaz de detectar diminuições de P devidas ao cultivo e também de aumentos dos teores de P devidos à adição de fertilizante fosfatado, num argissolo em experimento de casa-de-vegetação.

Dados demonstrando correlação do Pi extraído por NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> com as quantidades extraídas pelas plantas durante um ciclo de cultura foram apresentados por Kuo et al. (2005). A partir dos resultados de experimento de campo conduzido durante nove anos, esses autores observaram que quando o P aplicado via fertilizantes esteve abaixo das quantidades de P removidas pelas plantas, o Pi nativo do solo, medido usando o NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> como extrator, atuou como fonte de P disponível para plantas de milho.

Tendo-se os tipos de usos e resultados relatados nesta seção, a extração com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> mostra-se um método com potencial de uso para fins ambientais, como um indicador do P potencialmente transferível ao recursos hídricos no médio prazo ou período equivalente a um ciclo de culturas. Além disso, considerando-se que as formas de P extraídas por NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> incluem aquelas mais fortemente ligadas aos hidróxidos de Fe e Al e superfícies de argilominerais e mais uma fração do P orgânico, este método

poderia ser uma alternativa ao oxalato de amônio acidificado, na função de um índice do P do solo adsorvido reversivelmente.

## **2.5. Métodos de análise de fósforo para fins ambientais**

### **2.5.1. Fósforo extraído com oxalato de amônio**

O fósforo extraído com oxalato de amônio acidificado a pH 3,0 com ácido oxálico (Pox) é considerado um indicador do P total potencialmente dessorvível do solo (Houben et al., 2011). O oxalato acidificado extrai o P adsorvido aos óxidos e hidróxidos amorfos de Fe e Al, os dois principais compostos responsáveis pela adsorção do P (Hooda et al., 2000; Koopmans et al., 2001; Koopmans et al., 2002). Além do P ligado reversivelmente aos óxidos e hidróxidos de Fe e Al, o oxalato acidificado extrai também o P de algumas formas orgânicas, P adsorvido superficialmente a argilominerais (Torrent & Delgado, 2001) e uma fração de formas cristalinas de Fe e Al (Khiari & Parent, 2005).

O Pox, como um valor independente, não tem sido usado como um índice ambiental, porém, quando calculado como proporção da soma do Fe+Al extraídos por oxalato, compõe um dos mais importantes indicadores para fins ambientais, que é o grau de saturação de P (GSP) (Nair & Harris, 2004; Schoumans, 2009). Além do uso no cálculo do GSP, o Pox tem sido usado também para estimar o P inicialmente adsorvido, quando da estimativa da capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) pela equação de Langmuir (Beauchemin & Simard, 1999). Em alguns casos, é também usado como um indicador da quantidade máxima de P adsorvido reversivelmente pelo solo (Torrent & Delgado, 2001; Houben, 2011).

### **2.5.2. Índice de adsorção de fósforo**

Considerando a importância agronômica e ambiental da caracterização da capacidade de adsorção de P do solo, porém, diante da morosidade, complexidade e custos da determinação das isotermas de P,

Bache & Williams (1971) propuseram o índice de adsorção de fósforo (IAP) como um índice alternativo para o mesmo fim (Sims, 2009).

O IAP envolve o uso de apenas uma solução de equilíbrio, ao invés de uma série de seis a doze soluções, e possibilita estimar a capacidade de adsorção de P do solo com boa aproximação em relação àquela estimada usando as isotermas completas (Sharpley et al., 2006). Vários estudos recentes demonstram correlação do IAP com a capacidade máxima de adsorção de P estimada pela equação de Langmuir usando isotermas completas (Hughes et al., 2000; Sharpley et al., 2006). Além de ser um índice da capacidade de adsorção de P do solo, que é uma de suas características fundamentais (Sharpley & Withers, 1994), o IAP tem sido usado também para propósitos ambientais, em cálculos de saturação de P de solos (Hughes et al., 2000; Pautler & Sims, 2000).

O IAP, apresentado em Sharpley et al. (2006) como um índice ambiental, é calculado usando-se a equação:  $IAP = ADS/\log C_{eq}$ , onde: IAP = índice de adsorção de fósforo ( $L\ kg^{-1}$ ); ADS = P adsorvido, em  $mg\ kg^{-1}$ , para dose de 1.500 mg de P por kg de TFSA e  $C_{eq}$  = P na solução de equilíbrio para a dose 1.500  $mg\ kg^{-1}$  P. Ao invés da unidade  $L\ kg^{-1}$ , o IAP também poderá ser calculado e expresso em  $mg\ kg^{-1}$  (Casson et al., 2006; Sims, 2009).

### **2.5.3. Capacidade máxima de adsorção de fósforo**

Conforme opinam Sharpley & Withers (1994), um índice ambiental terá maior amplitude de aplicação se for capaz de estimar não apenas o P mais facilmente disponível, mas também a capacidade de longo prazo do solo de resistir às perdas de P via escoamento superficial e subsuperficial. Uma das formas de estimar essa capacidade é o uso de isotermas de adsorção de P, pois essas possibilitam calcular a capacidade máxima de adsorção de P do solo (Sharpley & Withers, 1994).

As isotermas de adsorção de P, com o propósito de estimar a CMAP, são construídas adicionando-se ao solo soluções contendo crescentes concentrações de P e, após período de equilíbrio pré-estabelecido, mede-se a concentração de P remanescente no sobrenadante, que é denominado solução de equilíbrio. A partir dos valores das concentrações de equilíbrio

( $C_{eq}$ ), calcula-se a quantidade de P adsorvido correspondente a cada dose adicionada e com esses valores constroem-se as isotermas de adsorção. O modelo matemático mais frequentemente utilizado para o cálculo da CMAP é a equação de Langmuir, na sua forma linearizada.

Para o cálculo dos coeficientes linear e angular da reta, constrói-se um gráfico alocando-se no eixo X os valores das  $C_{eq}$  e no eixo Y os valores do quociente entre as  $C_{eq}$  e os valores do P adsorvido ( $Ads$ ). O valor da CMAP é então calculado a partir do inverso do coeficiente angular da reta, enquanto o coeficiente K, que representa a energia de ligação é calculado pelo quociente entre o coeficiente angular e o linear da reta (Sharpley et al., 2006).

Quando do uso da CMAP para fins ambientais, deve ser considerado, no entanto, que os processos que controlam a adsorção do P adicionado ao solo são influenciados pelo estado atual de adsorção, pois essa determinará quanto da capacidade total ou potencial ainda estará disponível para ocupação. Essa taxa de ocupação determina tanto a maior ou menor facilidade com que o P estará disponível para as plantas, quanto para o transporte via escoamento superficial e subsuperficial (Casson et al., 2006). Assim, no uso da CMAP para fins ambientais, torna-se mais adequado o valor estimado para a situação atual (sem a correção do P inicial), ao invés do valor representativo do potencial total de adsorção, que resulta da soma do P inicial mais o P adsorvido estimado pela equação de Langmuir sem considerar o P inicialmente adsorvido.

#### **2.5.4. Grau de saturação de fósforo**

O grau de saturação de P (GSP) foi usado primeiramente na Holanda, para a estimativa das perdas potenciais de P de solos arenosos, mas mostrou-se aplicável também a solos ácidos com altos teores de argila e de matéria orgânica (Maguire & Sims, 2002; Nair & Harris, 2004).

Este indicador tem sido bastante utilizado como um índice ambiental, em função de sua correlação forte com o P dissolvido nas águas de escoamento superficial e com o P dissolvido na solução do solo em variadas condições experimentais (Torrent & Delgado, 2001).

Numa definição genérica, o GSP é um índice que expressa a proporção entre o P acumulado numa determinada camada do solo e a capacidade de adsorção de P (CAP) dessa camada (Schoumans, 2009). Para solos arenosos da Holanda, a CAP usada no cálculo do GSP foi representada pela equação  $CAP = 0,5(Al_{ox} + Fe_{ox})$ , considerando que a proporção das formas de Fe e Al extraídos por oxalato de amônio acidificado que reagiriam reversivelmente com o P, seriam de 50 % (Schoumans, 2009). O valor de 50 % tem sido referido na literatura internacional como fator alfa (fator  $\alpha$ ) (Schoumans, 2009).

O GSP, no caso das extrações de P, Fe e Al com oxalato de amônio acidificado e sem o uso do fator  $\alpha$  (Sharpley et al., 2006; Schoumans, 2009) é calculado usando-se a seguinte equação:  $GSP = [P_{ox} / (A_{lox} + Fe_{ox})] * 100$ ; GSP = grau de saturação de P, expresso em %;  $P_{ox}$  = P total extraído por oxalato de amônio acidificado, em  $mmol\ kg^{-1}$ ;  $A_{lox}$  = Al extraído por oxalato de amônio acidificado, em  $mmol\ kg^{-1}$ ;  $Fe_{ox}$  = Fe extraído por oxalato de amônio acidificado, em  $mmol\ kg^{-1}$ .

Alternativamente ao  $P_{ox}$ , nos cálculos do GSP pode-se usar o P extraído pelo método Mehlich-1 ou Mehlich-3, que poderão ser usados também como alternativas ao oxalato de amônio para a extração de Fe e Al (Nair et al., 2004; Sharpley et al., 2006). No cálculo da CAP, em substituição ao valor determinado conforme acima descrito, pode-se usar a CMAP estimada pela equação de Langmuir aplicada a dados de isotermas de adsorção. Como alternativa à CMAP, pode-se usar o valor obtido da isoterma de ponto único para a dose de P de  $1.500\ mg\ kg^{-1}$  (Bache & Williams, 1971; Casson et al., 2006).

Independentemente do método usado para o cálculo da CAP, o princípio envolvido no GSP é o de que quanto maior o número de sítios de adsorção ocupados com P, menor a capacidade do solo de comportar novas adições de P e maior a facilidade de dessorção deste elemento. Para solos nessas condições, maior será o potencial de transferência de P para os recursos hídricos (Beauchemin & Simard, 1999; Casson et al., 2006). Na representação gráfica desse fenômeno, utiliza-se o GSP como variável preditiva (X) e o PAG como variável de resposta (Y) (Nair & Harris, 2004; Nair et al., 2010). Independentemente do tipo de solo, a partir de uma determinada

taxa de ocupação dos sítios potencialmente reativos para P, aumentam significativamente os riscos de dessorção de P do solo e isso, num gráfico  $(X)*(Y)$ , será representado por uma mudança brusca na variável de resposta (Y), sendo essa mudança brusca denominada "change point" (Casson et al., 2006; Nair & Harris, 2004; Nair et al., 2010). Ainda que existam variações quanto às opções de cálculo dos componentes do GSP e também quanto ao valor numérico deste, o fato relevante é a determinação do "change point". A vantagem do uso da água (PAG) como o método para obtenção da variável de resposta (Y) é a sua correlação com o P potencialmente transferível via águas de escoamento, concomitantemente ao fato de já existirem valores de limites críticos para variadas condições de clima e solo e a consistência desses valores ao redor de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  para PAG (Pote et al., 1996; Beachemin & Simard, 1999; Hooda et al., 2000; Nair & Harris, 2004; Nair et al., 2010).

Estudos da aplicação do GSP como um índice ambiental para a avaliação dos riscos de poluição difusa relativa ao P em áreas de uso de dejetos animais, foram relatados por Beck et al. (2004), Nair et al. (2004), Nair & Harris, (2004) e Sharpley et al. (2004).

Em alguns países, o GSP é usado como uma referência de limites de P para áreas de risco de poluição dos recursos hídricos por P e/ou áreas com excedentes de P. No Canadá, foi proposto um GSP de 9 %, como limite para o horizonte A de solos agrícolas (Casson et al., 2006), enquanto que na Holanda, o limite proposto foi de 25 % (Schoumans, 2009). Destaca-se, no entanto, que esses valores em percentuais deverão ser vistos com cautela, antes de sua aplicação a outros locais e, principalmente, quando se deseja usá-lo como referência para se limitar novas adições de P ao solo. Como primeira providência, deverá ser analisado qual o método usado para a extração do P, Fe e Al (oxalato de amônio acidificado, Mehlich-1 ou Mehlich-3), pois seus resultados não são diretamente comparáveis. Igualmente importante é conhecer se nos cálculos do GSP foi aplicado o fator  $\alpha$  (fator alfa) e se o valor deste foi determinado para cada solo especificamente (Sharpley et al., 2006). Tendo-se que os valores do fator  $\alpha$  podem variar desde 21 até 68 % (Pautler & Sims, 2000), o seu uso deverá estar condicionado a sua determinação para cada solo em particular, pois os mecanismos que controlam a adsorção e dessorção de P são solo-específicos (Sharpley et al., 2006).

No Brasil, este índice já foi utilizado para estimar as perdas potenciais de P para os recursos hídricos via escoamento superficial de solos adubados com resíduos urbanos (Jordão, 2006), porém, não há informações de que tenha sido proposto como referência para limitar as quantidades de P adicionadas ao solo.

## **2.6. Métodos para a determinação das formas de fósforo do solo**

Em complementação aos estudos sobre P potencialmente transferível aos recursos hídricos no curto prazo, se torna importante conhecer também as formas de P predominantes no solo e as quantidades envolvidas nas transformações de mais longo prazo, usando-se metodologias apropriadas ao tipo de solo avaliado (Tiessen & Moir, 1993; Camargo et al., 2001; Silveira, 2002; Silveira et al., 2006; Silveira et al., 2008).

Para o conhecimento das formas de P e sua disponibilidade no curto e no longo prazo, são utilizados métodos de extração seletiva, nos quais a mesma amostra de solo é submetida sequencialmente a soluções extratoras de poder de extração progressivamente maior. Esses procedimentos, também denominados fracionamentos ou extrações sequenciais nas suas etapas iniciais, removem as formas mais facilmente disponíveis e, na sequência, aquelas mais estáveis (Tiessen & Moir, 1993).

O fracionamento químico do solo para o P possibilita estimar as quantidades de P orgânico e inorgânico de acordo com a estabilidade química dessas formas, que poderão ser associadas à disponibilidade para as plantas ou facilidade de movimentação no ambiente, tanto via deslocamento superficial quanto subsuperficial (Sharpley, 1995).

Em função das dificuldades operacionais e da deficiente discriminação das formas de P pelos esquemas de fracionamento químico em uso na década de 1960 (Tiessen & Moir, 1993), uma nova proposição foi apresentada por Hedley et al. (1982). O objetivo destes autores era quantificar as formas de P inorgânico disponíveis às plantas e o P inorgânico associado aos compostos de Ca e de Fe+Al, além das formas mais facilmente disponíveis e as mais estáveis de P orgânico. O fato a destacar no esquema de Hedley et al. (1982) é o de que a cada um dos extratos pode ser atribuído

algum papel nas transformações de P verificadas em diferentes condições de incubação nas proximidades das raízes ou de etapas do desenvolvimento do solo (Tiessen & Moir, 1993). As correspondências assim observadas, podem ser usadas para a caracterização da situação (status) de P do solo relativo a um modelo conceitual de compartimento e transformações de P do solo (Tiessen & Moir, 1993). No esquema proposto por Hedley et al. (1982), as formas mais facilmente disponíveis de P inorgânico, englobando o P adsorvido às superfícies de compostos cristalinos, sesquióxidos e carbonatos, são extraídos com resina aniônica e bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ). O P inorgânico de mais lenta disponibilidade para as plantas ligado a fosfatos amorfos e a parte de fosfatos cristalinos de Fe e Al, somado às formas de P orgânico mais estáveis, envolvidas nas transformações de P de longo prazo, são extraídas com  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (Sharpley et al., 2004). Entre as limitações desse esquema, é citado que não é possível uma separação precisa de P inorgânico, pois no solo, o Ca, Al, Fe, P e outros íons encontram-se predominantemente na forma de compostos mistos ao invés de em formas individualizadas. Além disso, algumas formas de P orgânico extraídas pelo  $\text{NaHCO}_3$  são facilmente mineralizáveis e, portanto, contribuem para a fração considerada disponível para as plantas (Tiessen & Moir, 1993).

Buscando contornar as limitações do esquema de fracionamento químico alternativo, proposto por Hedley et al. (1982), Tiessen & Moir (1993) apresentaram uma modificação daquele método, que, além de possibilitar a estimativa das formas mais facilmente disponíveis e daquelas mais estáveis, permite, também, um melhor detalhamento das formas orgânicas e inorgânicas.

O esquema proposto por Tiessen & Moir (1993) é constituído de seis etapas de extração, sendo elas: **(i)** resina aniônica, para a extração do P de formas inorgânicas intercambiáveis livremente, pois a resina aniônica não modifica a solução do solo; **(ii)**  $\text{NaHCO}_3$   $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ , para a extração de formas de P prontamente disponíveis para as plantas, não extraídas na primeira etapa, nas quais se incluem frações de P orgânico mais facilmente disponíveis; **(iii)**  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , para a extração de P orgânico e inorgânico de formas relativamente estáveis, envolvidas em transformações de P no longo prazo; **(iv)**  $\text{HCl}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , para a extração do P ligado especificamente

a fosfatos de cálcio, uma vez que o P ligado a Fe e Al eventualmente restante após a etapa 3, seria insolúvel em HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>; **(v)** HCl concentrado a quente, para a extração de P de formas orgânicas e inorgânicas altamente estáveis; **(vi)** digestão com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %, para a extração do P inorgânico altamente estável, restante após a extração com HCl a quente. Para as etapas **(ii)** a **(v)**, ainda poderão ser individualizadas as frações inorgânicas e orgânicas. Para a determinação do P inorgânico, os extratos são tratados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, seguindo-se a análise do P pelo método Murphy & Riley (1962), após centrifugação dos extratos precipitados mediante refrigeração.

## **2.7. Formas de cobre e zinco do solo e sua disponibilidade**

O Cu e o Zn estão entre os elementos químicos encontrados no solo em concentrações geralmente abaixo de 100 mg kg<sup>-1</sup> (Alloway, 1995) e, por essa razão, são referidos como elementos-traço, sendo que a maioria daqueles que representam riscos ao ambiente e/ou à saúde pública são metais (Hooda, 2010).

Os elementos-traço são também referidos como metais tóxicos, metais traço e metais pesados (Alloway, 1995; Camargo et al., 2001), porém, nenhuma destas denominações é inteiramente satisfatória sob o ponto de vista químico e, por esta razão, tais elementos são frequentemente referidos como elementos-traço potencialmente tóxicos. Como esta definição, segundo Hooda (2010), é ainda deficiente, neste trabalho os elementos-traço metais serão denominados metais potencialmente poluentes e referidos como MPP.

A importância de se conhecer a dinâmica e quantificar as formas dos MPP existentes no solo deve-se ao fato de que este é a fonte primária de micronutrientes para as plantas, animais e, dentre estes, os humanos. Assim, solos com excessivas quantidades de MPP devido às atividades antrópicas representam riscos ao ambiente, às cadeias alimentares e à saúde pública (Alloway, 1995; Camargo et al., 2001; Hooda, 2010; Tack, 2010). A partir do desencadeamento dos danos, sua reversão se torna tecnicamente difícil e economicamente onerosa, justificando, portanto, que seja adotado o princípio da precaução, quando da manipulação dos MPP nas atividades agrícolas, assim como nas industriais e domésticas (Tack, 2010).

Os MPP ocorrem naturalmente no solo, porém, para alguns deles, as quantidades devido às fontes antrópicas são várias vezes maiores que aquelas das fontes naturais (Alloway, 1995), gerando preocupações do ponto de vista ambiental e de saúde pública (Camargo et al., 2001). Diferentemente de contaminantes orgânicos degradáveis, os MPP permanecem no solo indefinidamente, porque não são degradáveis e, por essa razão, os solos contaminados com MPP se constituem num risco de longo prazo para as plantas e ao ambiente (Tack, 2010).

Entre as fontes naturais de MPP estão as deposições provenientes do intemperismo das rochas, incluindo erosão e ação eólica, erupções vulcânicas, incêndios florestais e fontes biogênicas (Hooda, 2010). As principais fontes antrópicas são as deposições atmosféricas (combustão de gasolina e carvão), mineração, incineração de resíduos orgânicos e inorgânicos, combustão de madeira, produção de cimento e fertilizantes e processamentos industriais de matérias-primas contendo metais (Hooda, 2010). Também são importantes fontes de MPP os agroquímicos, fertilizantes e resíduos orgânicos, dejetos animais, resíduos da indústria alimentícia e outras fontes orgânicas aplicadas ao solo, além da deposição de resíduos de componentes eletrônicos e de artefatos militares (Alloway, 1995; Tack, 2010). Entre as fontes antrópicas, merecem destaque as atividades agrícolas, principalmente nas regiões de criações animais intensivas e de deposições de lodos de esgoto, lixo urbano e outros tipos de resíduos orgânicos de origem agrícola e do processamento de vegetais e animais (Alloway, 1995).

Entretanto, o solo é um sistema dinâmico no qual ocorrem mudanças no curto prazo como alterações na umidade, pH e estado de oxidação-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 MPP e deverão ser consideradas quando da tomada de decisões sobre o manejo de solos poluídos e/ou deposição de resíduos contendo MPP. Não menos importantes que as referidas flutuações, são as variações espaciais nas características físicas e químicas do solo, sendo comuns variações no âmbito de microescala (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).

Os sítios ou locais onde se processam as reações dos MPP no solo são os argilominerais, os óxidos de Fe, Al, Mn e a MO. Esses componentes sólidos, que geralmente formam agregados, conectam-se por meio dos poros e possuem a capacidade de adsorver íons, porém, as reações dependem do tipo de componente e são fortemente influenciadas pelo pH, condições de oxirredução e concentração de íons presentes na solução do solo (Abreu et al., 2007; Alloway, 1995).

Na solução solo, os MPP encontram-se na forma de cátions hidratados, que são aquelas mais simples, ou como complexos solúveis. Os MPPs encontrados na forma de íons livres, como por exemplo o  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , apresentam a tendência de estarem circundados por seis moléculas de água num arranjo octaedral, como por exemplo o  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , mas sua representação geralmente é simplificada para  $\text{Zn}^{2+}$ , omitindo-se o estado de hidratação. Os cátions metálicos tendem a formar complexos com ânions inorgânicos, destacando-se o  $\text{OH}^-$ , porém, mais importantes que estes são os complexos formados com compostos orgânicos, pois são mais estáveis. Apesar de existirem na solução do solo, ácidos orgânicos simples, como ácido acético, grande parte da matéria orgânica solúvel é constituída de compostos de mais alto peso molecular. Por esta razão, a matéria orgânica influencia significativamente o comportamento de muitos MPP, destacando-se entre eles o Cu (Camargo et al., 2001; Abreu et al., 2007; Tack, 2010).

Embora a solução do solo seja o local onde ocorrem todos os processos químicos importantes e de onde as plantas absorvem os nutrientes (Abreu et al., 2007) 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). As formas predominantes associadas à referida fase são aquelas adsorvidas, complexadas e/ou imobilizadas no interior dos minerais primários, porém, tais formas diferem quanto sua reatividade (Tack, 2010). Os MPP complexados ou adsorvidos superficialmente aos componentes da fase sólida como argilominerais, óxidos hidratados de Fe e

Mn ou à matéria orgânica representam as formas mais facilmente intercambiáveis com a solução ou fase líquida do solo e, juntamente àqueles presentes nesta fase, representam as formas lábeis de MPP (Hooda, 2010; Tack, 2010). As formas integrantes das estruturas dos argilominerais não se tornam disponíveis, exceto pela ação do intemperismo atuando gradualmente no longo prazo (Tack, 2010).

Quanto à mobilidade dos MPP no solo, são importantes principalmente os fatores pH, potencial redox, textura e teor de matéria orgânica (Camargo et al., 2001). O pH e potencial redox têm grande influência na mobilidade dos MPP no solo, porém, o efeito combinado desses fatores é complexo e específico para cada elemento. No solo, as condições não são as mesmas das soluções "in vitro", devido à heterogeneidade dos solos, da reduzida quantidade de solutos nos poros e à adsorção do íon  $H^+$  às superfícies sólidas. Como o íon  $H^+$  é fortemente atraído pelas cargas negativas das superfícies sólidas, possui a capacidade de substituir a maioria dos outros cátions (Alloway, 1995). Quando a mobilidade relativa é expressa como percentual da quantidade total solúvel e o pH diminui para abaixo de 6,0, a mobilidade decresce na seguinte ordem:  $Cd > Zn > Ni > Mn > Cu > Pb > Hg$ . Quanto ao potencial redox, os MPP apresentam menor mobilidade em condições reduzidas do que nas oxidadas (Abreu et al., 2007), exceto no caso de solos calcários bem drenados e quando do alagamento de solos oxidicos. Solos bem drenados naturalmente possuem pH acima de 7,0, faixa na qual geralmente é baixa a disponibilidade dos MPP. No caso de solos oxidicos convertidos ao alagamento, inicialmente aumentará significativamente a disponibilidade de vários MPP, devido à maior solubilidade das formas reduzidas de Fe e Mn, que em condições oxidadas encontram-se na forma de óxidos hidratados insolúveis. Depois de um período inicial de aumento, as concentrações dos MPP decrescem para muito baixos níveis, possivelmente devido à redução do  $SO_4$  que reage com os MPP (Tack, 2010). Na situação inversa, de conversão de condições redutoras para oxidadas, também ocorrerá inicialmente altos teores de MPP na água dos espaços porosos do solo. Neste tipo de conversão, os componentes importantes que atuam como agentes tamponantes, impedindo o decréscimo do pH, são os carbonatos, os cátions trocáveis, as argilas e os hidróxidos de Al (Tack, 2010).

No que diz respeito ao efeito da composição mineralógica na mobilidade dos MPP no solo, esta será menor naqueles de textura fina, devido esses possuírem partículas de alta reatividade e grande área superficial específica, como argilominerais, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn e substâncias húmicas (Alloway, 1995, Camargo et al., 2001). Os argilominerais são fontes de cargas superficiais negativas e os maiores contribuintes da CTC do solo e, por essa razão, também influenciam a retenção de cátions por adsorção eletrostática, ainda que, no caso dos MPP, seja mais importante a adsorção específica (Camargo et al., 2001).

Quanto aos óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, nos solos livremente drenados os mesmos geralmente encontram-se misturados com as argilas revestindo-as parcialmente, como preenchimento dos espaços porosos do solo e como nódulos concêntricos. Nos solos tropicais, esses óxidos são mais abundantes do que as argilas e dos três tipos citados, os mais frequentes são os óxidos de Fe hidratados, exceto em solos intensivamente intemperizados onde predomina a gibbsita, que é um óxido de Al hidratado (Alloway, 1995). Assim, nos solos de regiões tropicais e subtropicais, os óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn estão entre os fatores chaves determinantes da retenção e solubilidade de MPP, destacando-se entre esses o Cu e Zn (Alloway, 1995; Camargo et al., 2001).

Sobre o efeito da matéria orgânica na mobilidade dos MPP, o mesmo está relacionado não apenas à retenção pelos complexos de superfície, mas também às reações de troca de íons e precipitação. Como a constante de estabilidade dos complexos organo-metálicos aumenta com o pH, aumenta também a estabilidade desses complexos. Entretanto, enquanto os complexos formados pelo Cu permanecem estáveis até pH 4,0, aqueles formados pelo Zn são menos estáveis e se dissociam em pH abaixo de 6,0 (Tack, 2010). Em pH abaixo deste valor, os complexos organo-metálicos possuem cargas predominantemente negativas e podem ser adsorvidos aos óxidos de Fe, que nessas condições adquirem cargas líquidas positivas. Entretanto, mais importante nessas condições, é o fato de que a solubilidade dos ácidos húmicos diminui com a diminuição do pH. Esses dois fatores explicam porque mesmo em pH abaixo de 4,0 ainda são encontrados complexos organo-metálicos. Embora os complexos de zinco da fase sólida

com a MO não sejam estáveis em pH abaixo de 5,0, significativas quantidades de Cu podem ser absorvidas pela MO em pH 3,0 e de Cd em pH 4,0. Assim, solos com altos teores de MO podem complexar alguns metais eficientemente, mesmo em baixo pH. Por outro lado, em pH acima de 6,0, a concentração de metais na solução poderá aumentar devido à formação de complexos organo-metálicos. No balanço final, a MO é de baixa solubilidade, porém, apesar de seu baixo teor no solo, ela é fator-chave na mobilidade e transporte de alguns MPP na forma de complexos orgânicos solúveis, como por exemplo o Cu e o Cd. Além disso, suas reações com os MPP são de interesse ambiental, pois esses, quando complexados com a MO dissolvida, são menos tóxicos aos organismos aquáticos.

Ainda sobre a importância da matéria orgânica na mobilidade dos MPPs, destaca-se que, em condições de campo, dois fatores podem causar perdas por lixiviação maiores do que aquelas verificadas em experimentos com colunas de lixiviação usando solos homogêneos. A primeira refere-se às espécies dos elementos dissolvidos, que podem alterar o comportamento de adsorção. Com a formação de complexos organo-metálicos solúveis, maior será a mobilidade dos cátions em condições de campo do que aquela esperada com base nos experimentos de lixiviação, particularmente no caso do Cu. O segundo fator é o fluxo preferencial, pelo qual os solutos se movem rapidamente pelas rachaduras e macroporos do solo, principalmente nas camadas superficiais do solo (Tack, 2010).

## **2.8. Métodos para a determinação dos teores totais dos metais potencialmente poluentes e seu potencial de uso para fins ambientais**

Os métodos de análise de teores totais ou pseudo-totais de MPP, embora a partir da década de 1980 tenham se popularizado para propósitos ambientais (Hooda, 2010; McGrath & Cunliffe, 1985), já são de longa data conhecidos e utilizados nos laboratórios de análises de solos e de plantas. Nesses laboratórios, os referidos métodos são utilizados principalmente na determinação dos teores totais de macro e micronutrientes em tecidos

vegetais, fertilizantes e corretivos da acidez do solo e para diagnóstico da fertilidade do solo (Tedesco et al., 1995; Abreu et al., 2007).

A determinação dos teores totais de MPP envolve um estágio inicial de dissolução, no qual os elementos são liberados da fase sólida do solo, usando-se ácidos fortes e uma fonte externa de calor, seguindo-se a filtração ou decantação para a obtenção de um sobrenadante límpido, no qual são feitas as determinações (Pueyo et al., 2001; Laing, 2010).

Quando o objetivo é o conhecimento da quantidade total de algum MPP de interesse, ou seja, o somatório de todas as formas existentes nas fases sólida e líquida do solo, torna-se imprescindível a dissolução dos silicatos (EPA, 1996; Hoenig, 2001). Para isso, usa-se o ácido fluorídrico (HF) e digestão em câmara fechada e sob pressão, com suprimento de calor via microondas (EPA, 1996; Chem & Ma, 1998). Entretanto, como o HF é um reagente de alto risco no seu manuseio, a digestão com água régia (mistura dos ácidos  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  em proporções de 1:2 a 1:4) é a alternativa mais frequentemente utilizada (McGrath & Cunliffe, 1985; Pueyo et al., 2001). Embora não dissolva os silicatos, a água régia libera a maioria dos MPP ligados à fase sólida do solo e, por isso, tem sido um método de referência para fins ambientais, uma vez que no curto e médio prazo não se espera que os MPP ligados aos silicatos se tornem disponíveis no ambiente (Pueyo et al., 2001; Quevauviller, 2002; Laing, 2010).

A concentração de Cu total nos solos situa-se entre 10 e 726  $\text{mg kg}^{-1}$  (Valadares, 1975; Abreu et al., 2007; Casali et al., 2008), sendo mais abundante em rochas ígneas básicas e em rochas sedimentares folhelhos (Abreu et al., 2007). No solo, a forma química mais frequente é a divalente e, dentre os MPP, o Cu é o menos móvel no solo, em função de sua forte adsorção aos colóides orgânicos e inorgânicos do solo (Tack, 2010).

Quanto ao Zn total, suas concentrações mais frequentes no solo são de 10 a 300  $\text{mg kg}^{-1}$  e os solos com maiores teores são aqueles originários de rochas ígneas básicas (Abreu et al., 2007). No solo, sua principal forma é a de cátion divalente e, dentre os MPP, é um dos mais móveis no solo (Alloway, 1995; Tack, 2010).

Os teores totais de metais no solo, ainda que não necessariamente forneçam uma indicação da sua disponibilidade ou toxicidade potencial

(Hooda, 2010), têm sido uma das principais referências de suporte para o estabelecimento de leis visando a definição de limites de acúmulo de MPP no solo, citando-se como exemplo, a União Européia (McGrath et al., 1994; European Union, 2009), Brasil (Brasil, 2006), EUA (United States, 1999) e Grã-Bretanha (Great Britain, 2009).

As projeções quanto aos riscos ao ambiente e à vida terrestre devidos aos excedentes de Cu e Zn no solo geralmente são feitas com base nos teores totais e/ou disponíveis nas águas, nas plantas e/ou no solo sob a influência dos referidos excedentes (Hooda, 2010). O grau das ameaças e/ou a necessidade de ações corretivas são avaliados confrontando-se os resultados obtidos nas análises de águas, solos e/ou plantas com valores de referência preestabelecidos como sendo toleráveis ou desejáveis quanto à produtividade do solo e a qualidade e/ou riscos ao ambiente e à saúde pública (Brasil, 2005; Brasil, 2006; Brasil, 2009; Brasil, 2011), União Européia (McGrath et al., 1994; European Union, 2009), EUA (United States, 1999) e Grã-Bretanha (Great Britain, 2009).

Apesar dos teores totais de MPP serem informações importantes para fins de comparação entre diferentes solos quanto aos eventuais acúmulos de MPP e também do estado de um determinado solo, frente aos valores de referência estabelecidos em leis ou normas federais, estaduais e/ou municipais, são ainda insuficientes para uma avaliação mais ampla sobre os riscos potenciais dos MPP ao ambiente (Hooda, 2010). Para isso, tornam-se necessárias medições também sobre a disponibilidade de suas formas na fase sólida e na solução do solo (Hooda, 2010).

## **2.9. Métodos para a determinação de cobre e zinco em extrações únicas e seu potencial de uso como indicadores ambientais**

As extrações únicas, também referidas como extrações simples, são assim denominadas por usarem um extrator ou mistura de extratores visando uma fração ou conjunto de frações de um determinado MPP, numa etapa única de extração, ainda que essa envolva vários passos. As extrações únicas têm por objetivo diferenciar compartimentos de MPP dentro da matriz do solo,

possibilitando estimar seu grau de disponibilidade e, para isso, os principais grupos de extratores são as soluções salinas não tamponadas, soluções salinas tamponadas, agentes quelantes e ácidos diluídos (Abreu et al., 2007; Laing, 2010).

A disponibilidade de um MPP é conceituada como a quantidade desse MPP resultante das interações dos fatores ligados à intensidade, quantidade e poder tampão do solo durante um período considerado (Abreu et al., 2007; Hooda, 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 Cu e 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).

Os principais métodos para a determinação da disponibilidade de Cu e Zn para fins de diagnóstico da fertilidade do solo, utilizados no Brasil, são as extrações com DTPA (ácido dietileno triamino pentacético), HCl e solução Mehlich-1 (Abreu et al., 2007). O método DTPA foi desenvolvido para solos calcários, enquanto os métodos Mehlich-1 e HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> foram originalmente propostos para solos ácidos (Abreu et al., 2007; Tedesco et al., 1995). Enquanto a extração com o agente quelante DTPA predomina na região Sudeste (Abreu et al., 2007; Camargo et al., 2009), a extração com solução ácida HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> é o método mais utilizado na região Sul, ainda que utilizado também no Sudeste do Brasil (Tedesco et al., 1995; Abreu et al., 2007). O princípio das extrações com soluções diluídas de ácidos fortes, como o HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, é o de que removem os metais dos sítios de troca e parte daqueles complexados ou adsorvidos, além daqueles presentes na solução do solo. Adicionalmente, segundo Tedesco et al. (1995), o HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> possibilita extrair maiores teores que outros métodos, o que facilita a determinação por espectrofotometria de absorção atômica.

Da mesma forma como ocorre com o P, alguns métodos de análise de Cu e Zn, atualmente em uso para fins ambientais, foram desenvolvidos para a avaliação das quantidades destes metais potencialmente disponíveis para as plantas (Tedesco et al., 1995; Abreu et al., 2007; Camargo et al., 2009). Entre os propósitos ambientais, está a identificação de excedentes de

Cu e Zn no solo devido às atividades antrópicas. O grau das ameaças e a necessidade de ações corretivas são avaliados confrontando-se os resultados obtidos nas análises do solo de interesse com valores de referência préestabelecidos em pesquisas científicas, conforme citado no item 2.8.

A extração com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> embora desenvolvida para avaliar a disponibilidade de Cu e Zn para as plantas, recentemente tem sido utilizada na identificação do solo como fonte potencial de poluição difusa devido aos excedentes de Cu e Zn de origem antrópica. Análises por este método num experimento avaliando o efeito do uso de dejetos animais num Argissolo Vermelho distrófico arênico foram capazes de identificar excedentes de Cu e Zn no solo, em concentrações que extrapolam aquelas enquadradas na classe alta para fins de diagnóstico da fertilidade do solo (Giroto et al., 2010). Com isso, 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 (Sharpley, 1995), este método configura-se como de interesse ambiental. A validade dessa abordagem confirma-se a partir do fato de que já é conhecido que os riscos de difusão dos MPP no ambiente aumentam com suas concentrações no solo (Hooda, 2010).

#### **2.10. Determinação das formas de cobre e zinco do solo por métodos de fracionamento químico**

Os fracionamentos químicos consistem de extratores seletivos usados numa 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). Na essência, as extrações sequenciais referem-se à fração do solo à qual os MPP estão associados, independente de sua especiação (composição isotópica, estado eletrônico ou de oxidação), medindo-se os conteúdos liberados operacionalmente durante a extração de uma determinada fração do solo (Laing, 2010). Os esquemas de fracionamento químico são considerados operacionalmente definidos, porque a especificidade e seletividade de muitos deles é limitada pela complexidade das reações e da cinética dessas, que frequentemente são desconhecidas.

Apesar disso, no entanto, os esquemas de fracionamento químico 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).

Na literatura, encontram-se vários esquemas de fracionamento químico do solo para Cu e Zn (Ahnstrom & Parker, 1999; Silveira et al., 2006), sendo o precursor de grande parte deles o método proposto por Tessier et al. (1979). Tendo-se a interdependência entre tipo de solo e frações predominantes, os extratores e procedimentos de extração deverão ser planejados em função dos tipos de solos para os quais serão usados, principalmente no caso de solos altamente intemperizados e naqueles submetidos a freqüentes interferências antrópicas (Camargo et al., 2001). Dentro desta concepção e considerando o avançado estado de intemperismo predominante nos solos brasileiros, Silveira et al. (2006) propuseram um esquema de extração sequencial visando adequação a tal característica. O protocolo envolve as seguintes frações: (a) trocável (Troc.), (br) superfície de óxidos (Superf. Ox.), (c) matéria orgânica (MO), (d) óxidos de Mn (Ox. Mn), (e) óxidos de Fe mal-cristalizados (Ox. Fe), (f) óxidos de Fe cristalinos (Fe Crist.) e (g) residual (Res.).

### **2.11. Perspectivas do uso de métodos de diagnóstico da fertilidade do solo como indicadores com propósitos ambientais em áreas de uso de dejetos animais**

Ainda que seja motivo de debate qual ou quais seriam os métodos mais adequados para a avaliação dos riscos ambientais associados ao uso dos dejetos animais como fertilizantes do solo, há necessidade de se testar e desenvolver metodologias apropriadas a tal finalidade. Estudos recentes têm demonstrado, no entanto, que alguns métodos desenvolvidos para fins de diagnóstico da fertilidade do solo poderão ser utilizados também para propósitos ambientais, inclusive em áreas de uso de dejetos animais como fertilizantes do solo.

No caso do P, quando da avaliação sobre as possibilidades de uso dos métodos estabelecidos para fins de diagnóstico da fertilidade do solo, como alternativas de avaliação para propósitos ambientais, a pergunta recorrente é se eles seriam adequados para estimar as formas associadas à eutroficação (Sharpley, 1995). Diversas pesquisas têm demonstrado que tais métodos estão bem correlacionados não apenas com as formas de P associadas à eutroficação, mas também com diversos parâmetros necessários para avaliar fontes de poluição difusa, destacando-se o índice grau de saturação de P (Sharpley, 1995; Sims, 2002; Nair & Harris, 2004; Nair et al., 2010). Deve-se atentar, porém, para o fato de que, se por um lado os métodos de amostragem e de análise de solo para fins de diagnóstico da fertilidade do solo podem ser úteis também para fins ambientais, as classes estabelecidas como referência para aquele tipo de diagnóstico podem não ser adequadas sob o ponto de vista do manejo ambiental (Mallarino & Bundy, 2006).

Para o Cu e o Zn, ainda faltam referenciais consensuais como no caso do P. Entretanto, para fins práticos, a fração biodisponível de um determinado MPP inclui todas as formas presentes nas fases sólidas e líquida do solo potencialmente disponíveis às plantas e para a absorção pelos organismos residentes no solo (Hooda, 2010). Com isso, os métodos de determinação de Cu e Zn disponíveis para fins de diagnóstico da fertilidade do solo poderão ser utilizados para fins ambientais, uma vez que permitem a identificação de excedentes de Cu e Zn no solo devidos às fontes antrópicas.

Pelo exposto, ainda que possam haver métodos mais restritivos sob o ponto de vista ambiental, os métodos de análise desenvolvidos para fins de diagnóstico da fertilidade do solo poderão ser úteis também para a identificação de possíveis excedentes de P, Cu e Zn no solo, que representariam riscos às plantas e, principalmente, aos recursos hídricos e organismos aquáticos e do solo.

### 3. HIPÓTESES E OBJETIVOS

As hipóteses deste trabalho são: **(i)** os dejetos animais podem aumentar os teores, formas e disponibilidade de P, Cu e Zn do solo, detectados por métodos de análises químicas, utilizados para fins de diagnóstico da fertilidade do solo, fracionamentos químicos e fins ambientais; **(ii)** os dejetos animais podem aumentar o potencial de perdas de P, Cu e Zn das áreas onde são usados como fertilizantes, devido ao acúmulo em formas mais facilmente disponíveis.

Os objetivos deste trabalho são: **(i)** avaliar alterações nos teores, formas e disponibilidade de P, Cu e Zn de áreas de aplicação de dejetos animais; **(ii)** verificar a validade destes atributos e de alguns índices ambientais quanto sua capacidade de identificar se o solo estaria ou não na condição de fonte de poluição difusa em áreas de uso de dejetos.

#### 4. MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho constou de análises químicas de amostras de solo coletadas a campo em dois locais com diferentes históricos de uso de dejetos animais como fertilizantes do solo. A coleta no local 1 teve por objetivo as avaliações relativas ao efeito do uso continuado dos dejetos animais, enquanto o local 2, o efeito residual.

O local 1 situa-se na microbacia do Lajeado Fragosos, no município de Concórdia, SC. Abrange 61,5 km<sup>2</sup>, o que corresponde a 7,6 % da área total do município, sendo sua declividade média de 24 %, embora encontrem-se encostas com valores entre 35 e 60 %. Nessa microbacia, ocorrem nitossolos, cambissolos, latossolos e litossolos (Testa & Espirito Santo, 1992; Testa et al., 1996; Potter et al., 1998; Mattias, 2006).

Neste local foram amostradas quatro propriedades, em áreas de lavouras com uso durante mais de 10 anos de dejetos suínos, independente do uso anterior de outros tipos de dejetos. Ainda que no ano 2001 tenha sido estabelecido o volume de 50 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> ano como o limite máximo de aplicação de dejetos suínos para o Estado de Santa Catarina (Santa Catarina, 2002), as quantidades de nutrientes aplicadas por unidade de área não são conhecidas precisamente, em função da variabilidade na composição dos dejetos (Cassol et al., 2012). Além disso, a falta de um limite legal anterior ao ano 2000 e a erosão do solo prejudicam a relação entre as quantidades aplicadas e aquelas remanescentes no solo. Como forma de contornar esses fatores limitantes, em cada propriedade amostrou-se solo em áreas sem uso de dejetos animais.

Numa das propriedades amostrou-se uma área sem dejetos e quatro com dejetos, em duas propriedades uma área sem dejetos e três com dejetos e na quarta propriedade, duas áreas sem dejetos e cinco áreas com dejetos,

totalizando 20 amostras. O solo foi amostrado na camada 0-20 cm, com pá-de-corte, secado ao ar, processado em moínho de facas equipado com peneira 2 mm, passando a denominar-se terra fina seca ao ar (TFSA). Após as análises de P total (Psulf), P extraído pelo método Mehlich-1 (P-M1) e Cu e Zn extraídos por HC 0,10 mol L<sup>-1</sup> (CuD e ZnD) e Cu e Zn total por digestão com água régia (CuT e ZnT), cujos procedimentos de determinação encontram-se descritos nas seções seguintes, foram selecionadas 10 amostras, sendo sua identificação apresentada na Tabela 1. O critério para a seleção das amostras foi a representatividade quanto à amplitude de valores de P-M1, CuD, ZnD, CuT e ZnD encontrados nas regiões de uso intensivo de dejetos animais (Mattias, 2006; Scherer et al., 2007; Scherer et al., 2010).

O segundo local de coleta (local 2) foi o campo experimental da Embrapa Suínos e Aves de Concórdia SC (CNPISA), em área que recebeu dejetos suínos durante mais de 10 anos e, ocasionalmente, também dejetos de aves. Na ocasião da coleta, a área encontrava-se sob vegetação espontânea, predominantemente de gramíneas, por cerca de oito anos. Neste segundo local, foram coletadas 28 amostras de áreas de uso de dejetos animais, duas áreas adjacentes sem uso de dejetos e mais uma área sem uso de dejetos, porém, influenciada por sedimentos e águas de escoamento de área de compostagem de dejetos animais. A coleta e processamento do solo foi feita da mesma forma que para o local 1, seguindo-se o mesmo critério para a seleção das amostras. Após a seleção, obtiveram-se 12 amostras cuja identificação encontra-se na Tabela 1.

As 22 amostras selecionadas (10 do local 1 e 12 do local 2) foram moídas em almofariz de quartzo, procedendo-se às análises descritas nos itens seguintes, usando-se, em todas elas, reagentes padrão analítico. O solo assim processado passou a ser denominado TFSA moída. Nas análises dos resultados foram consideradas as médias de três repetições de laboratório para cada amostra simples de campo.

#### **4.1. Caracterização do solo**

**Determinação do pH do solo.** Para a determinação do pH do solo, adicionou-se 25,0 mL de água destilada a 10,0 g de TFSA e procedeu-se às

TABELA 1. Identificação das amostras e tipo de uso do solo dos locais 1 e 2

Numero da amostra	Número da propriedade	Identificação da amostra <sup>(1)</sup>	Tipo de uso do solo
-----Amostras do local de coleta 1-----			
1	1	VIS	Mata atlântica secundária
2	1	VIC	Milho para silagem (adjacente à área VIS)
3	2	GAS	Pastagem de <i>Axonopus spp.</i>
4	2	GAC	Milho para silagem (adjacente à área GAS)
5	3	SAS	Mata atlântica secundária
6	3	SAC	Milho para grãos (adjacente à área da SAS)
7	4	GOS1	Mata atlântica primária
8	4	GOS2	Mata atlântica secundária
9	4	GOC1	Milho para grãos (adjacente à área GOS2)
10	4	GOC2	Milho para grãos (adjacente à área GOS2)
-----Amostras do local de coleta 2-----			
11	5	M3S	Mata atlântica secundária
12	5	CFS	Área em pousio, adjacente a área M3S
13	5	M1S	Mata atlântica secundária; influenciada por sedimentos e águas de escoamento de área de compostagem de dejetos animais
14	5	A08C	Uso por 10 anos, pousio 8 anos com roçadas
15	5	A20C	Uso por 10 anos, pousio 8 anos com roçadas
16	5	A06C	Uso por 10 anos, pousio 8 anos com roçadas
17	5	A07C	Uso por 10 anos, pousio 8 anos com roçadas
18	5	A11C	Uso por 10 anos, pousio 8 anos com roçadas
19	5	A02C	Uso por 10 anos, pousio 8 anos com roçadas
20	5	A21C	Uso por 10 anos, pousio 8 anos com roçadas
21	5	A13C	Uso por 10 anos, pousio 8 anos com roçadas
22	5	A01C	Uso por 10 anos, pousio 8 anos com roçadas

<sup>(1)</sup>. Legendas com final S indicam amostras de áreas sem uso de dejetos animais; legendas com final C indicam áreas com uso de dejetos.

leituras em medidor de pH digital portátil (Silva, 2009).

**Determinação do teor de argila.** O teor de argila foi determinado usando-se o princípio da velocidade de sedimentação das partículas conforme a lei de Stokes, seguindo-se procedimento adaptado de Embrapa (1997) e Suzuki et al. (2004). Em frascos de vidro de 100 mL, foram adicionados 20,0 g

de TFSA, 20 mL de NaOH 3 % e duas esferas de vidro de 1,6 cm de diâmetro. Após contato do dispersante com o solo por 18 h, procedeu-se à agitação por 4 h, seguindo-se a separação das frações areia e argila. A separação dessas frações foi feita mediante o despejo da suspensão em peneira malha 0,053 mm colocada em funil de plástico inserido na abertura de um cilindro de vidro de 1000 mL, seguindo-se a lavagem da areia retida na peneira e coleta das frações argila e silte, no cilindro. Para a determinação do teor de argila, a suspensão coletada nos cilindros de vidro foi agitada com bastão de metal por 30 vezes e decantada pelo tempo necessário para a estratificação das frações argila e silte, conforme tabela apresentada em Embrapa (1997). Após a decantação, a fração argila foi secada em estufa a 105°C até peso constante e os cálculos realizados segundo Embrapa (1997).

**Determinação da acidez potencial.** A acidez potencial foi determinada a partir de adaptação dos métodos descritos por Tedesco et al. (1995) e Silva (2009). Para manter a mesma relação solo:solução descrita em Silva (2009), usou-se 2,67 g de TFSA moída em almofariz de quartzo e 40,0 mL de acetato de cálcio 0,50 mol L<sup>-1</sup> com pH ajustado para 7,0 com ácido acético glacial. Na sequência, a suspensão foi agitada manualmente com movimentos circulares lentos, decantada por 18 h e, ao término desse período, foram retirados 20,0 mL de extrato. Nesse extrato, foram adicionadas 3 gotas de fenolftaleína 1 % em etanol, seguindo-se à titulação com NaOH padronizado com biftalato ácido de potássio seco a 102°C por 2 h.

**Determinação de cálcio e magnésio trocáveis.** A determinação de cálcio trocável (Ca<sup>2+</sup>) e magnésio (Mg<sup>2+</sup>) trocável foi feita conforme Tedesco et al. (1995) e a seguir descrita: adição de 50,0 mL de KCl 1,00 mol L<sup>-1</sup> em 2,50 g de TFSA moída, agitação por 30 minutos a 120 oscilações por minuto, decantação por 20 h, diluições e determinação por espectrometria de absorção atômica de chama, usando-se solução de cloreto de estrôncio 0,3 % em HCl 0,200 mol L<sup>-1</sup> para evitar a interferência de íons cátions (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> e Si<sup>4+</sup>) e ânions (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup>) que poderiam diminuir as absorbâncias nas leituras de cálcio e magnésio (Bataglia & Gallo, 1972). O Al<sup>3+</sup> trocável foi determinado em 20,0 mL dos extratos obtidos para Ca e Mg, mediante titulação com NaOH padronizado, usando-se fenolftaleína 1 % como indicador (Tedesco et al., 1995). O Mn<sup>2+</sup> trocável foi determinado nos

extratos obtidos com solução Mehlich-1 para a determinação do fósforo extraível, sendo o Mn determinado por espectrometria de absorção atômica de chama, conforme Tedesco et al. (1995).

**Determinação do potássio e sódio trocáveis.** O potássio ( $K^+$ ) e o sódio ( $Na^+$ ) trocáveis foram extraídos com solução Mehlich-1, segundo Tedesco et al. (1995), com algumas modificações. Em tubos de centrífuga de 50 mL, foram adicionados 2,50 g de TFSA moída e 25,0 mL de solução Mehlich-1. Em seguida, procedeu-se à agitação por 5 min, decantação por 1 h, filtração em papel filtro quantitativo 2-4  $\mu m$ , diluições e leitura do  $K^+$  e  $Na^+$  por fotometria de chama.

**Determinação do carbono orgânico.** O carbono orgânico (Corg) foi determinado por digestão úmida, com suprimento de calor em bloco digestor, seguindo procedimento adaptado de Nelson & Sommers (1982). Em tubos de digestão em vidro borosilicato de 25 x 250 mm foram adicionados entre 0,1500 e 0,4000 g de TFSA moída (conforme a amostra), 10,0 mL de dicromato de potássio  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  e 15,0 mL de mistura  $H_2SO_4:H_3PO_4$ , na proporção 5:1 e procedeu-se à digestão por 30 minutos a  $150^\circ C$ . Após o resfriamento, em alíquotas de 10,0 mL de amostra foram adicionadas duas gotas de indicador ferroin, seguindo-se a titulação com sulfato ferroso  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  padronizado usando-se uma mistura de 5,00 mL dicromato de potássio  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  e 5,00 mL de  $H_2SO_4$  concentrado em presença do indicador ferroin. O carbono orgânico foi calculado pela diferença entre a quantidade inicial e final de dicromato de potássio existente em cada amostra.

#### **4.2. Determinação das formas de cobre e zinco do solo por extrações únicas**

**Determinação do cobre e zinco total.** A determinação dos teores de Cu total (CuT) e Zn total (ZnT) do solo foi feita mediante a digestão com água régia, seguindo-se a metodologia de McGrath & Cunliffe (1985), com pequenas modificações. Em tubos de digestão em vidro borosilicato de 25 x 250 mm foram adicionados 0,200 g de TFSA moída, 6,0 mL ácido clorídrico  $12 \text{ mol L}^{-1}$  e 2,0 mL de ácido nítrico concentrado (65 %). A mistura foi digerida em bloco digestor por 3 h a  $60^\circ C$ , 1 h a  $105^\circ C$  e a  $140^\circ C$  até restarem entre 0,5 e

1,0 mL nos tubos. Após a digestão, os extratos foram diluídos, filtrados usando papel filtro quantitativo 2-4  $\mu\text{m}$  e determinados o Cu e Zn por espectrometria de absorção atômica de chama.

**Determinação do Cu e Zn extraíveis por HCl.** A extração de Cu e Zn extraíveis com HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> (respectivamente CuD e ZnD) foi feita conforme Tedesco et al. (1995), com exceção da decantação por 18 h, que foi substituída por filtração. Em frascos de 100 mL, foram pesados 10,00 g TFSA moída e adicionados 40 mL de solução de HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, seguindo-se a agitação por 30 minutos a 120 oscilações por minuto, decantação por 2 h, filtração em papel filtro quantitativo 2-4  $\mu\text{m}$  e determinação do Cu e Zn por espectrometria de absorção atômica de chama.

#### 4.3. Determinação das formas de cobre e zinco do solo por fracionamento químico

O procedimento utilizado para o fracionamento químico das amostras e solo para Cu e Zn, conforme a seguir descrito, é resultante de adaptações feitas a partir dos métodos de Ahnstrom & Parker (1999) e de Silveira et al. (2006). **Etapa 1.** A fração trocável (F1) foi extraída usando-se 2,00 g de TFSA moída, 15,0 mL de nitrato de estrôncio (SrNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup> e 2 h agitação a 120 oscilações por minuto. **Etapa 2.** A fração ligada à matéria orgânica (F2) foi extraída adicionando-se aos resíduos da F1, 25,0 mL hipoclorito de sódio (NaClO) 5,0 % com pH ajustado para 8,5 com HCl concentrado, aquecimento em banho-maria a 90-95°C por uma hora. A suspensão foi agitada manualmente aos 15 e 40 minutos de aquecimento. Após o resfriamento da suspensão, os extratos foram agitados por 2 h. **Etapa 3.** A fração adsorvida à superfície dos óxidos de Fe não cristalizados (F3) foi extraída adicionando-se 20,0 mL oxalato amônio 0,20 mol L<sup>-1</sup> + ácido oxálico 0,20 mol L<sup>-1</sup> com pH ajustado para 3,0. O preparo deste reagente foi feito conforme Sheldrick (1984), misturando-se 700 mL de oxalato de amônio 0,20 mol L<sup>-1</sup> com 535 mL de ácido oxálico, sendo o pH ajustado para 3,0, aumentando o volume de uma ou outra solução, quando necessário. Após a adição do extrator, a suspensão foi agitada por 5 a 120 oscilações por minuto. **Etapa 4.** A fração ligada aos óxidos de Fe cristalizados foi extraída

adicionando-se aos resíduos da fração F3, 40,0 mL de HCl 6,00 mol L<sup>-1</sup>, agitação por 24 h a 120 oscilações por minuto. **Etapa 5.** A fração residual foi extraída com água régia, conforme o descrito na seção Cu e Zn total por digestão com água régia. Após cada etapa, os extratos foram centrifugados a 6.000 RPM por 10 minutos e filtrados em papel filtro quantitativo 2-4 µm, acidificados com 1 gota de HNO<sub>3</sub> concentrado 65 % no caso das frações F1 e F3, seguindo-se a determinação de Cu e Zn por espectrometria de absorção atômica de chama.

#### **4.4. Determinação das formas de fósforo do solo por extrações únicas**

**P total por digestão sulfúrica.** Para a determinação do P total por digestão sulfúrica, seguiu-se a metodologia descrita por Tedesco et al. (1995), com pequenas modificações. Em tubo de digestão em vidro borossilicato de 250 x 25 mm, foram adicionados 0,500 ± 0,02 g de TFSA moída e realizados os seguintes procedimentos: **(i)** adição de 1,0 mL de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30 %, lentamente, seguindo-se o resfriamento por 15-20 min; **(ii)** adição de 3,0 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, lentamente, seguindo-se o resfriamento; **(iii)** adição de ±0,70 g de mistura de digestão contendo Na:Cu:Se 100:10:1, usando medida calibrada; **(iv)** aquecimento a 250°C por 30 min, seguindo de aquecimento a 360°C por 3 h ou até clarearem os extratos; **(v)** após o resfriamento dos extratos digeridos, foram adicionados 20,0 mL de água destilada, seguindo-se a agitação em agitador tipo mixer, decantação e filtração dos extratos em papel filtro quantitativo 2-4 µm. O P foi determinado por espectrofotometria em comprimento de onda 660 nm, após reação em meio fortemente ácido, conforme descrito em Tedesco et al. (1995).

**P extraído com água destilada.** O P extraído com água (PAG) foi analisado conforme Sissingh (1971), com algumas alterações. Para cada amostra de 1,00 g de TFSA moída, pesada em frascos de vidro de 100 mL, adicionou-se 1,60 mL de água destilada e procedeu-se à incubação em condições estáticas por 21 h em temperatura ambiente (próxima a 25°C). Após a incubação, seguiu-se a complementação do volume para 50,0 mL, agitação por 1 h, decantação por 2 h, centrifugação a 6.000 RPM por 12 minutos e

filtração em papel filtro quantitativo 2-4  $\mu\text{m}$ . O P nos extratos foi determinado por espectrofotometria no comprimento de onda 882 nm, usando-se a técnica do ácido ascórbico (Murphy & Riley, 1962).

**P extraído com bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ).** Para a determinação do P extraído com  $\text{NaHCO}_3$ , seguiu-se o protocolo de Tiessen & Moir (1993), com algumas modificações. Num tubo de centrifuga de 50 mL, adicionou-se 1,40 g de TFSA moída, 35,0 mL de  $\text{NaHCO}_3$  0,50 mol  $\text{L}^{-1}$  com pH ajustado para 8,5 com HCl concentrado P.A., seguindo-se a agitação a 120 oscilações por minuto durante 16 h e, após, centrifugação a 6.000 RPM por 15 minutos e filtração em papel filtro quantitativo 2-4  $\mu\text{m}$ . Nesses extratos, foram determinados o P total, P inorgânico (Pi) e P orgânico (Porg). Para a determinação do Pi, usou-se 5,00 a 15,0 mL de extrato, conforme a amostra e necessidade de diluições, que foram acidificados para pH 1,5 com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para concentração final 0,37 mol  $\text{L}^{-1}$ . Os extratos acidificados foram refrigerados por 30 minutos, seguindo-se a centrifugação a 6.000 RPM por 5 minutos e filtração em papel filtro quantitativo 2-4  $\mu\text{m}$ . Os extratos foram então neutralizados com  $\text{NaOH}$  10 mol  $\text{L}^{-1}$  usando-se solução alcoólica de fenolftaleína 1 % como indicador, sendo o ponto de viragem ajustado com  $\text{NaOH}$  0,15 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,10 mol  $\text{L}^{-1}$ . O Pi nos filtrados neutralizados foi determinado por espectrofotometria a 882 nm após reação com molibdato de amônio, usando ácido ascórbico como redutor em presença de antimonil tartarato de potássio (Murphy & Riley, 1962). Para a determinação do P total, os extratos foram digeridos em panela de pressão, nas seguintes condições: 5,00 mL de extratos filtrados 2-4  $\mu\text{m}$ , 3,00 mL de solução contendo 16,7 % de persulfato de amônio e 4,00 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,2 mol  $\text{L}^{-1}$ , seguindo-se a digestão por 2 h. Após a digestão, os extratos foram neutralizados com  $\text{NaOH}$  10 mol  $\text{L}^{-1}$  usando-se solução aquosa de p-nitrofenol 0,25 % como indicador, sendo o ponto de viragem ajustado com  $\text{NaOH}$  0,15 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,10 mol  $\text{L}^{-1}$ . O P total nos filtrados neutralizados foi determinado por espectrofotometria pela técnica de Murphy & Riley (1962), conforme acima descrito. O Porg foi determinado pela diferença entre o P total e o Pi.

**P extraído com hidróxido de sódio 0,10 mol  $\text{L}^{-1}$ .** A determinação do P extraído com  $\text{NaOH}$  0,10 mol  $\text{L}^{-1}$  foi realizada seguindo-se procedimento adaptado de Tiessen & Moir (1993), Kuo (1996) e Brookes & Powlson (1981).

Em tubo de centrífuga de 50 mL, adicionou-se 1,40 g de TFSA, 35,0 mL de NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup>, seguindo-se a agitação a 120 oscilações por minuto durante 16 h e, após, centrifugação a 6.000 RPM por 15 minutos e filtração em papel filtro quantitativo 2-4 µm e, nesses extratos foram determinados o P total, Pi e Porg. Para a determinação do Pi, usou-se 5,00 mL de extrato, que foram acidificados para pH 1,5 com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para concentração final 0,19 mol L<sup>-1</sup>. Os extratos acidificados foram refrigerados por 30 minutos, seguindo-se a centrifugação a 6.000 RPM por 5 minutos e filtração em papel filtro quantitativo 2-4 µm. Os extratos foram então neutralizados com NaOH 10 mol L<sup>-1</sup> usando-se solução aquosa de p-nitrofenol 0,25 % como indicador, sendo o ponto de viragem ajustado com NaOH 0,15 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>. O Pi nos filtrados neutralizados foi determinado usando a técnica de Murphy & Riley (1962), conforme descrito para o P extraído por NaHCO<sub>3</sub>. Para o P total procedeu-se à digestão dos extratos em bloco digestor para provas micro-Kjeldhal, nas seguintes condições: 5,00 mL de extratos filtrados em papel filtro quantitativo 2-4 µm, 500 µL de solução saturada de magnésio, 1,0 mL de ácido perclórico 70 % P.A.. As temperaturas e tempos de digestão foram 15 minutos para 150, 160 e 170°C, 10 minutos para 180 e 190°C, seguindo-se a elevação para 204°C, temperatura mantida por 40 minutos ou até o clareamento dos extratos. Seguindo-se à digestão, os extratos foram filtrados em papel filtro quantitativo 2-4 µm, determinando-se o P por espectrofotometria em comprimento de onda 660 nm, após reação em meio fortemente ácido, conforme descrito em Tedesco et al. (1995). O Porg foi determinado pela diferença entre o P total e o Pi.

**P extraído com ácido clorídrico 1,0 mol L<sup>-1</sup>.** A extração do P com HCl foi feita mediante o seguinte procedimento: num tubo de centrífuga de 50,0 mL adicionou-se 1,40 g de TFSA, 35 mL de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, seguindo-se a agitação a 120 oscilações por minuto durante 16 h e, após, centrifugação a 6.000 RPM por 15 minutos e filtração em papel filtro quantitativo 2-4 µm. Nesses extratos, foi determinado P total por espectrofotometria conforme o descrito para o P total extraído por NaHCO<sub>3</sub>, acrescentando-se solução alcoólica de fenolftaleína 1 % como indicador, devido alguns extratos apresentarem coloração amarelo claro.

**P extraído pelo método Mehlich-1.** A extração do P pelo método Mehlich-1 (P-M1) foi realizada conforme Tedesco et al. (1995), com diferenças quanto à quantidade de solo, que foi pesado (3,00 g) ao invés de medido por volume, e da filtração dos extratos em papel filtro quantitativo 2-4  $\mu\text{m}$ , substituindo a decantação por 18 h.

**P extraído com resina aniônica.** O P extraído com resina aniônica em lâminas foi determinado a partir de procedimento adaptado de Tedesco et al. (1995), Tiessen & Moir (1993) e Sharpley (2009). Inicialmente, procedeu-se à recuperação das resinas mediante o seguinte procedimento: **(i)** embebição em solução de HCl 0,50 mol L<sup>-1</sup> por duas seções de 2 h 30 min; **(ii)** lavagem com água destilada por duas seções de 30 min; **(iii)** saturação com CO<sub>3</sub>, usando NaHCO<sub>3</sub> 0,50 mol L<sup>-1</sup> por duas seções de 1 h; **(iv)** lavagem com água destilada por 2 h 30 min; **(v)** pesagem de 1,00 g TFSA em frascos de 100 mL e adição de 40,0 mL água; **(vi)** agitação por 16 h a 120 oscilações por minuto; **(vii)** separação das resinas e lavagem com água destilada; **(viii)** adição de 40,0 mL de HCl 0,50 mol L<sup>-1</sup>; **(ix)** repouso por 12 h; **(x)** agitação por 30 minutos a 120 oscilações por minuto; **(xi)** determinação do P por espectrofotometria pela técnica de Murphy & Riley (1962), conforme descrito para o P extraído por NaHCO<sub>3</sub>.

#### 4.5. Determinação das formas de fósforo do solo por fracionamento químico

O fracionamento químico do P foi feito a partir de adaptação de métodos de Tiessen & Moir (1993), Kuo (1996) e Sharpley et al. (2004). Os extratores e procedimentos foram os seguintes: **Etapa 1.** Extração de P com água destilada (PAG). Para a determinação do PAG, foram adicionados em tubos de centrífuga de 50 mL, 1,40 g de TFSA moída e 35,0 mL de água destilada. Em seguida, procedeu-se à agitação a 120 oscilações por minuto durante 16 h, centrifugação a 6.000 RPM por 15 minutos, filtração em papel filtro quantitativo 2-4  $\mu\text{m}$ . Seguindo-se à filtração, o Pi foi determinado após acidificação e neutralização, conforme descrito para o P extraído por NaHCO<sub>3</sub>, exceto utilizando-se o corante p-nitrofenol 0,25 %, ao invés de fenolftaleína. **Etapa 2.** Extração de P com NaHCO<sub>3</sub> 0,50 mol L<sup>-1</sup> pH 8,5. Nos resíduos da

extração com água, foi feita a extração com  $\text{NaHCO}_3$  e determinados o P total,  $\text{P}_i$  e  $\text{P}_{\text{org}}$ , conforme descrito para o P extraído por  $\text{NaHCO}_3$ . **Etapas 3.** Extração de P com  $\text{NaOH}$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . Nos resíduos da extração com  $\text{NaHCO}_3$ , foi feita a extração com  $\text{NaOH}$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e determinados o P total,  $\text{P}_i$  e  $\text{P}_{\text{org}}$ , conforme o descrito para o P extraído por  $\text{NaOH}$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . **Etapas 4.** Extração de P com  $\text{HCl}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Nos resíduos da extração com  $\text{NaOH}$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  foi feita a extração com  $\text{HCl}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e determinados o P total,  $\text{P}_i$  e  $\text{P}_{\text{org}}$ , conforme descrito para o P extraído por  $\text{NaHCO}_3$ . **Etapas 5.** Extração do P residual. O P da fração residual foi determinado após digestão nitro-perclórica, usando-se o seguinte procedimento: **(5.i)** adição de 0,200 g de resíduo seco a  $105^\circ\text{C}$  em tubos de vidro borossilicato de  $25 \times 250 \text{ mm}$ ; **(5.ii)** adição de  $500 \mu\text{L}$  de solução saturada de Mg, uma gota de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  P.A.,  $1,0 \text{ mL}$  de  $\text{HClO}_4$  70 % P.A. e  $3,0 \text{ mL}$  de  $\text{HNO}_3$  concentrado P.A.; **(5.iii)** digestão por 20 minutos a  $150$  e  $160^\circ\text{C}$ , elevação para  $170^\circ\text{C}$  e manutenção até restarem aproximadamente  $1 \text{ mL}$ . Na sequência, a temperatura foi elevada progressivamente até  $204^\circ\text{C}$ , na qual foi mantida por 30 minutos. Após a digestão, os extratos foram diluídos e filtrados em papel filtro quantitativo  $2-4 \mu\text{m}$ , determinando-se o P por espectrofotometria em comprimento de onda  $660 \text{ nm}$ , após reação em meio fortemente ácido, conforme descrito em Tedesco et al. (1995). O fracionamento químico para P foi realizado para as 10 amostras de solo do local 1 e as 12 amostras do local 2. A predominância das formas foi determinada mediante o cálculo de suas proporções em relação ao total de P recuperado na soma das cinco frações. Para a avaliação da eficiência de recuperação do método de fracionamento utilizado, o total de P recuperado foi comparado com o P total obtido por digestão sulfúrica. O grau de relacionamento entre as formas obtidas no fracionamento químico entre si e com as formas obtidas por métodos de extração única foi avaliado mediante estudos de correlação.

#### **4.6. Determinação de fósforo, ferro e alumínio do solo para fins ambientais**

Para a determinação dos teores de fósforo, ferro e alumínio do solo para fins ambientais, utilizou-se a extração com oxalato de amônio acidificado, conforme descrito por Tedesco et al. (1995), com algumas modificações,

conforme segue: **(i)** em frascos de centrífuga de 50 mL, foram adicionados 2,00 g de TFSA moída e 25,0 mL de oxalato de amônio  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  acidificado com ácido oxálico para pH 3,1; **(ii)** agitação por 2 h a 120 oscilações por minuto; **(iii)** centrifugação a 6.000 RPM por 7 minutos; **(iv)** filtração em papel filtro quantitativo 2-4  $\mu\text{m}$ ; **(v)** determinação do Al e Fe por espectrometria de absorção atômica de chama (Tedesco et al., 1995), passando-se a denominá-los Alox e Feox, respectivamente; **(vi)** para a determinação do P, os extratos foram antes digeridos usando-se o seguinte procedimento: **(vi.a)** adição de 5,00 mL de extratos filtrados em tubos de vidro borossilicato de 25 x 250 mm e digestão em bloco digestor; **(vi.b)** adição de 500  $\mu\text{L}$  de solução saturada de Mg, uma gota de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  P.A. e 1,0 mL de  $\text{HClO}_4$  70% P.A.; **(vi.c)** digestão por 15 minutos em temperaturas de 150 e 160°C, por 10 minutos em 170, 180 e 190°C e em temperatura de 204°C durante 30 minutos ou até clarearem os extratos. Na sequência, os extratos foram filtrados em papel filtro quantitativo 2-4  $\mu\text{m}$ , determinando-se o P por espectrofotometria em comprimento de onda 660 nm, após reação em meio fortemente ácido, conforme descrito em Tedesco et al. (1995). O P extraído por oxalato de amônio passou a ser denominado Pox.

#### 4.7. Determinação da capacidade máxima de adsorção de fósforo do solo

Precedendo a estimativa da CMAP do solo, primeiramente foram obtidas as isotermas de adsorção de P, usando-se método adaptado de Bache & Williams (1971); Nair et al. (1984) e Sharpley et al. (2004), conforme segue: **(i)** em tubos de centrífuga de 50 mL, foram pesados 1,00 g de TFSA e adicionados 25,0 mL de KCl  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  contendo as doses de P de 0, 77,5, 155, 310, 620, 1.240, 1.500, 2.480, 4.000 e 8.000 mg de P por g de TFSA moída; **(ii)** agitação por 16 h a 120 oscilações por minuto; **(iii)** decantação por 2h, filtração do sobrenadante em papel filtro quantitativo 2-4  $\mu\text{m}$ ; **(iv)** determinação do P por espectrofotometria usando a técnica de Murphy & Riley (1962), conforme descrito para o P extraído por  $\text{NaHCO}_3$ . Para estimar a CMAP, o modelo matemático utilizado foi a equação de Langmuir, na sua forma linear;  $C/S = (1/KS_{\text{max}}) + (C/S_{\text{max}})$  onde: C = concentração de equilíbrio

( $C_{eq}$ );  $S$  = P adsorvido em  $mg\ kg^{-1}$  solo ( $Ads$ );  $K$  = energia de ligação;  $S_{max}$  = capacidade máxima de adsorção de P (CMAP). Para o cálculo dos coeficientes linear e angular da reta, construiu-se um gráfico alocando-se no eixo X, os valores da concentração de equilíbrio ( $C_{eq}$ ) e no eixo Y, os valores do quociente entre a  $C_{eq}$  e os valores do P adsorvido ( $Ads$ ). O valor da CMAP foi então calculado a partir do inverso do coeficiente angular da reta, enquanto a constante  $K$ , que representa a energia de ligação, foi calculado pelo quociente entre o coeficiente angular e o linear da reta (Sharpley et al., 2006).

#### **4.8. Determinação do grau de saturação de fósforo do solo**

O índice grau de saturação de fósforo (GSP) foi determinado usando-se os valores de  $P_{ox}$ ,  $Fe_{ox}$  e  $Al_{ox}$  e a seguinte equação:  $GSP = [P_{ox}/(Al_{ox} + Fe_{ox})]*100$ , onde: GSP = grau de saturação de P, expresso em %;  $P_{ox}$  = P total extraído por oxalato de amônio, em  $mmol\ kg^{-1}$ ;  $Al_{ox}$  = Al extraído por oxalato de amônio, em  $mmol\ kg^{-1}$  e  $Fe_{ox}$  = Fe extraído por oxalato de amônio, em  $mmol\ kg^{-1}$ .

#### **4.9. Determinação do índice de adsorção de fósforo**

Para o cálculo do índice de adsorção de fósforo (IAP), usou-se o teor de P adsorvido pelo solo após a adição de  $1.500\ mg\ kg^{-1}$ , uma das doses utilizadas na determinação das isotermas de P, conforme descrito para a CMAP. A equação para o cálculo do IAP foi a seguinte:  $IAP = ADS/\log C_{eq}$ , onde: IAP = índice de adsorção de fósforo ( $L\ kg^{-1}$ );  $ADS$  = P adsorvido, em  $mg\ kg^{-1}$ , para dose de  $1.500\ mg$  de P por  $kg$  de TFSA e  $C_{eq}$  = P na solução de equilíbrio para a dose  $1.500\ mg$  de P por  $kg$  de TFSA.

#### **4.10. Índices calculados a partir do fósforo, cobre, zinco, ferro e alumínio do solo determinados nas extrações únicas e nos fracionamentos químicos**

**Relação PAG/CMAP.** Para o cálculo desta relação usou-se os resultados de PAG e da CMAP obtidos conforme descrito nas suas respectivas

seções.

**Relação [P Mehlich-1/(Feox + Alox)]\*100.** Para a determinação deste índice, usou-se os valores de P-M1 e de Feox + Alox.

**Relação P Mehlich-1/CMAP.** Para a determinação deste índice, usou-se os valores de P-M1 e da CMAP.

**Relação Pox/CPMA.** A relação Pox/CPMA foi determinada a partir do Pox e da CMAP.

**Relação CuD/CuT.** O cálculo desta relação envolveu o CuD e o Cu total extraído por água régia (CuT).

**Relação ZnD/ZnT.** O cálculo desta relação envolveu o ZnD e o Zn total extraído por água régia (ZnT).

#### **4.11. Análises estatísticas**

Tendo-se que o objetivo principal do trabalho é a verificação das diferenças entre áreas com e sem dejetos animais quanto ao comportamento do Cu, Zn e P e o relacionamento daquelas com alguns atributos químicos do solo, as estatísticas utilizadas foram as comparações de médias aritméticas e estudos de correlações entre variáveis analíticas. Para os estudos de correlações, foram utilizadas as médias de três repetições de laboratório para todas as variáveis, formando-se um banco único de dados com os resultados analíticos dos locais 1 e 2. As análises de correlações envolvendo Cu e Zn foram realizadas usando-se as 22 áreas, porém, para o P, foram excluídas as áreas A21C, A13C e A01C do local 2, conforme explicado na seção 5.5.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização dos solos das áreas do local 1

Como referência para as classes de interpretação dos atributos do solo, utilizou-se o Manual de Adubação e Calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina (Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC, 2004).

As áreas sem dejetos, na sua maioria, apresentaram pH baixo a muito baixo, textura argilosa, médios a altos teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis, médios de  $\text{K}^+$  trocável, médios a altos de matéria orgânica (MO), alta capacidade de troca de cátions a pH 7,0 (CTCpH7) e valores de saturação por bases (V %) desde muito baixos até médios. Nas áreas com dejetos, predominaram textura argilosa, altos teores de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  trocáveis, alta CTCpH7, médios teores de MO e valores de V % desde muito baixos até médios. O pH enquadrou-se como alto para duas áreas e baixo a muito baixo para as outras duas áreas (Tabela 2).

Excluída a área GOS1, os valores dos atributos, tanto para as áreas com dejetos quanto àquelas sem dejetos, são compatíveis com aqueles encontrados por Mattias (2006), que desenvolveu pesquisa no mesmo local. A disparidade da área GOS1 em relação às demais explica-se por ser essa de mata primária. Apenas seus valores de pH e  $\text{Na}^+$  assemelham-se àquelas das demais áreas (Tabela 2).

As áreas de lavouras com uso de dejetos apresentaram, como principais diferenças em relação às áreas adjacentes sem uso desses resíduos, maiores teores de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  trocáveis, maiores valores de V % e de CTC efetiva e menores para acidez potencial (Tabela 2). Este padrão se

TABELA 2. Teor de argila e atributos das amostras de solo da camada 0-20 cm das áreas das quatro propriedades rurais do local 1 (média de três repetições de laboratório por amostra)

Amostra <sup>(1)</sup>	pH	Argila (g kg <sup>-1</sup> )	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	K <sup>+</sup>	Acidez potencial	CTC pH 7,0	CTC efetiva	Carbono orgânico (g kg <sup>-1</sup> )	V
VIS	4,20	469	0,92	0,14	5,70	0,21	19,3	20,8	7,17	40,4	6,29
VIC	4,93	605	6,27	1,55	0,94	0,54	14,1	22,7	9,53	23,1	37,0
GAS	5,00	448	3,40	0,59	1,60	0,12	8,97	13,7	6,36	16,0	30,1
GAC	5,40	556	5,56	2,94	0,20	1,16	8,89	19,3	10,6	21,0	50,1
SAS	6,00	398	8,81	2,74	0,12	0,21	5,90	18,5	12,7	24,1	63,9
SAC	6,07	566	10,3	3,02	0,14	0,74	8,25	22,7	14,6	20,6	62,1
GOS1	5,20	209	16,9	3,06	0,42	0,79	18,7	41,0	22,8	99,6	50,6
GOS2	4,70	465	3,92	0,79	3,02	0,23	19,4	24,8	8,4	48,6	19,9
GOC1	6,10	532	8,01	3,52	0,11	0,96	6,30	19,4	13,2	25,0	65,4
GOC2	6,10	531	7,78	3,47	0,12	0,92	6,86	19,6	12,8	24,3	63,1

<sup>(1)</sup> VIS, GAS, SAS, GOS1 e GOS2 = áreas sem uso de dejetos animais; VIC, GAC, SAC, GOC1 e GOC2 = áreas com uso continuado de dejetos.

explica por essas áreas terem sido corrigidas e, em parte, também pelos aportes de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  dos dejetos animais. Os menores valores de CTCpH7 para as áreas com dejetos GOC1 e GOC2 comparativamente às áreas GOS1 e GOS2, são consequência dos seus menores teores de MO. A consistente maior CTC efetiva das áreas com dejetos animais, explica-se pelo mais alto pH, uma vez que em todas essas áreas foi realizada a calagem. Os maiores teores de argila nas áreas com dejetos podem ser atribuídos aos sucessivos eventos de erosão do solo que expuseram suas camadas inferiores, pois essas possuem maior proporção de argila comparativamente às camadas superiores (Embrapa, 1999). Os maiores teores de  $\text{K}^+$  são devido aos aportes dos dejetos animais, pois, segundo informações dos proprietários das áreas, durante o período de uso dos dejetos não foram feitas adições de fertilizantes formulados. Quanto aos menores teores de carbono orgânico (Corg), esses são consequência da oxidação da MO ocasionada pelas sucessivas mobilizações do solo, principalmente nos cultivos anteriores ao período de uso dos dejetos. A única amostra das áreas de uso dos dejetos com maior teor de Corg que sua área adjacente sem uso desses resíduos foi a GAC, que superou a GAS. A possível explicação para esta diferença é de que na amostra GAS, que é originária de campo nativo, o Corg encontrava-se em formas mais estáveis, as quais são de mais difícil decomposição pela oxidação sulfocrômica que foi o método de determinação utilizado (Nelson & Sommers, 1982; Schumacher, 2004). Esta hipótese é justificada considerando-se o baixo aporte de Corg pelos dejetos líquidos, a consistência no padrão de menores teores de Corg das demais áreas com dejetos e, principalmente, pelo fato de que a área GAC é usada para produção de silagem de milho. Com isso, na área CAC há baixo retorno de resíduos vegetais, não se esperando, portanto, significativos acúmulos de MO.

## **5.2. Caracterização dos solos das áreas do local 2**

As amostras M3S e CFS, embora sendo ambas de áreas sem uso de dejetos, apresentaram algumas diferenças, destacando-se o mais alto pH e maiores teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis, CTCefet e V % para a M3S (Tabela 3). Considerando que foram coletadas em áreas próximas, a explicação para

TABELA 3. Teor de argila e atributos das amostras de solo da camada 0-20 cm das áreas do local 2 (média de três repetições de laboratório por amostra)

Amostra <sup>(1)</sup>	pH	Argila (g kg <sup>-1</sup> )	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	K <sup>+</sup>	Acidez potencial	CTC pH 7,0	CTC efetiva	Carbono orgânico	V
										(g kg <sup>-1</sup> )	(%)
M3S	6,20	625	9,29	2,59	0,14	0,32	5,62	18,1	12,7	20,4	67,4
CFS	5,00	588	3,82	1,48	0,97	0,46	10,1	16,7	7,55	24,4	34,8
M1C	5,20	482	5,21	1,00	0,88	0,35	11,9	19,2	8,20	20,7	34,5
A08C	6,00	709	10,5	2,23	0,15	0,63	5,03	18,5	13,7	21,6	72,2
A20C	5,70	506	8,38	2,17	0,23	0,83	7,28	18,8	11,8	21,3	60,7
A06C	5,00	578	6,19	2,26	0,51	0,87	9,40	19,0	10,1	19,7	49,6
A07C	5,60	722	8,65	2,56	0,19	0,33	6,94	18,7	11,9	20,1	62,3
A11C	4,40	701	2,83	0,93	2,57	1,00	15,0	20,1	7,70	19,2	24,1
A02C	5,00	488	4,81	1,21	0,76	1,00	11,9	19,5	8,36	25,0	36,5
A21C	6,40	718	13,2	3,03	0,13	1,17	5,12	22,8	17,8	27,3	76,5
A13C	6,30	731	15,5	3,48	0,20	0,99	7,40	28,3	21,1	22,1	70,6
A01C	6,10	544	15,9	2,16	0,29	1,31	8,84	28,8	20,2	22,7	67,4

<sup>(1)</sup> M3S e CFS = áreas sem uso de dejetos animais; M1C = área de mata sob influência do escoamento de águas e sedimentos de área de compostagem de dejetos animais; A08C, A20C, A06C, A07C, A11C, A02C, A21C, A13C e A01C = áreas com uso de dejetos animais por 10 anos, seguidos de oito anos de pousio.

as diferenças é a variação espacial quanto à pedogênese, pois, na região de origem das amostras de ambos os locais (1 e 2), são frequentes as associações de solos contendo teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis entre 2 a 10  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  (Testa & Espirito Santo, 1992; Testa et al., 1996; Potter et al., 1998; Mattias, 2006). Considerando a localização no terreno e a profundidade do perfil, a amostra cujas características mais se aproximam daquelas das áreas de uso de dejetos no local 2 é a CFS.

Nas áreas com uso de dejetos predominaram a textura argilosa, altos teores de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  trocáveis, baixo a médio V % e pH médio a alto. Todas as áreas com e sem dejetos apresentaram alta CTCpH7 e teores médios de MO. Os atributos apresentados por ambas as áreas sem dejetos e por todas aquelas com uso de dejetos mostram-se compatíveis com aqueles dos solos predominantes na região (Testa & Espirito Santo, 1992; Testa et al., 1996; Potter et al., 1998; Mattias, 2006). Os valores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis enquadrados como médios, associados aos altos valores de acidez potencial da área CFS, assim como da A11C, podem ter como causa sua localização numa fração de área deficientemente calcariada. Sobre os teores de Corg, diferentemente do que ocorreu para o local 1, não se verifica uma tendência de menores teores nas áreas com dejetos (Tabelas 2 e 3). Destaca-se, no entanto, que as diferenças são pequenas, tanto comparando-se as áreas com dejetos (legendas com final C) em relação aquelas sem dejetos (M3S e CFS) quanto áreas dentre aquelas com uso de dejetos no passado, conforme se observa na Tabela 3. Não são esperados aumentos expressivos de Corg em áreas de uso de dejetos animais como fertilizantes, especialmente quando adicionados nas formas de camas de aviários ou dejetos líquidos de suínos e de bovinos, pela sua baixa concentração no caso dos dejetos líquidos e pelas pequenas doses adicionadas ao solo, no caso de camas de aviários (Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC, 2004).

### **5.3. Teores e frações de fósforo obtidos no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 1**

O objetivo principal do trabalho referente ao P foi a caracterização das áreas com e sem dejetos animais quanto às formas predominantes no solo

e o relacionamento dessas entre si e com alguns atributos do solo. Para isso, realizou-se o fracionamento químico e análises por métodos de extração única para as 10 amostras de solo selecionadas para este local. A predominância das formas foi determinada mediante o cálculo de suas proporções em relação ao total de P recuperado na soma das cinco frações. Para a avaliação da eficiência de recuperação do método de fracionamento utilizado, o total de P recuperado foi comparado com o P total obtido por digestão sulfúrica realizada em frações da mesma amostra. O grau de relacionamento entre as formas obtidas no fracionamento químico entre si e com as formas obtidas por métodos de extração única foi avaliado mediante estudos de correlação.

Os teores de P obtidos pelos métodos de extração única são apresentados na Tabela 4. O grau de relacionamento entre os teores referentes aos diferentes métodos serão discutidos na seção que trata das correlações entre teores e formas obtidos no fracionamento químico e pelos métodos de extração única. Entretanto, resumindo-se os resultados da Tabela 4, mostra-se evidente a discriminação entre áreas com e sem uso de dejetos animais, com notável concordância entre os métodos. Confirma-se, mediante esses resultados, de maneira consistente, que o uso de dejetos animais por longos períodos e/ou em excesso causa expressivo acúmulo de P no solo. Quanto a isso, os destaques a apontar na Tabela 4 são os altos teores de P determinados pelos métodos Mehlich-1 e pela extração com água, cuja relação apresentou alto coeficiente de correlação linear (" $r$ "=0,95) e alta significância estatística ( $p < 0,0001$ ), conforme será abordado na seção 5.5.

Tomando-se como referência as amostras das áreas com dejetos, seus teores de argila (Tabela 2) e a interpretação do teor de P no solo pelo método Mehlich-1, todas elas ultrapassam a classe muito alto que equivale a  $18 \text{ mg kg}^{-1}$  (Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC, 2004), pois seus teores situam-se entre 6,6 a 18 vezes acima deste valor.

A eficiência de recuperação do P das amostras de solo do local 1, conforme indicado na coluna  $\sum \text{frações/Psulf}$ , na Tabela 5, foi de 105 a 119 %, sendo, portanto, a amplitude de variação entre a maior e a menor taxa de recuperação, de apenas 14 %. Se tomada como referência a taxa de recuperação esperada de 100 %, a amplitude seria de 19 % que se repetiria para duas amostras (VIS e GOS2). Considerando-se o grande número de

TABELA 4. Teores de fósforo obtidos por métodos de extração única, das amostras de solo da camada 0-20 cm das áreas do local 1 (média de três repetições de laboratório)

Amostra <sup>(1)</sup>	P obtido por métodos de extração única									
	Água	Mehlich-1	Resina	NaHCO <sub>3</sub> Pi	NaHCO <sub>3</sub> PT	NaOH PT	HCl PT	Oxalato amônio	Digestão sulfúrica	
.....mg kg <sup>-1</sup> .....										
VIS	0,51	2,78	9,75	7,87	43,4	364	17,2	104	1.030	
VIC	60,6	326	216	499	510	2.102	1.304	1.423	3.045	
GAS	0,68	5,56	12,8	12,1	40,2	392	46,7	164	1.028	
GAC	35,5	142	145	277	284	1.268	595	737	2.014	
SAS	0,81	4,00	10,1	10,6	32,6	394	18,1	95,3	1.092	
SAC	64,2	204	222	374	386	1.785	1.014	1.164	2.959	
GOS1	1,93	5,94	32,3	22,1	64,5	614	52,6	292	1.398	
GOS2	0,69	7,81	24,0	14,2	57,7	665	63,7	279	1.237	
GOC1	14,8	128	107	117	131	800	429	485	2.067	
GOC2	27,4	119	113	173	185	1.035	479	596	2.213	

<sup>(1)</sup> VIS, GAS, SAS, GOS1 e GOS2 = áreas sem uso de dejetos animais; VIC, GAC, SAC, GOC1 e GOC2 = áreas com uso continuado de dejetos.



etapas e as dificuldades operacionais inerentes a esse tipo de trabalho (Bacon & Davidson, 2008), destacando-se as transferências de alíquotas, filtrações e análises colorimétricas (Tiessem & Moir, 1993), essa amplitude de variação situa-se dentro da margem admissível. As proporções  $\sum \text{frações}/\text{Psulf}$  superiores a 100% podem ter como possíveis causas a diminuição da recalcitrância das formas mais estáveis de P remanescentes nos resíduos. Outra possível causa para as taxas de recuperação superiores a 100% seria a medição em duplicata de eventuais resíduos de P das frações anteriores. Isso poderia representar um erro significativo na medição do P da fração extraída por HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, porém, não se espera que as sobras de P dos extratos obtidos com NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup> nesta etapa (F3) causem expressivas contaminações dos extratos obtidos com HCl (F4). Segundo Tiessem & Moir (1993), o P remanescente nos extratos obtidos com NaOH é insolúvel em ácido. No caso da etapa 2 (F2) para a etapa 3 (F3) eventuais sobras de P nos extratos da fração F2 (NaHCO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>) causariam diluição ao invés de concentração dos extratos da fração F3 (NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup>) devido aos menores teores extraídos que na fração F3 e, por essa razão, diminuiriam ao invés de aumentar a relação  $\sum \text{frações}/\text{Psulf}$ . Diluição ao invés de concentração de extratos e, por conseguinte, diminuição das taxas de recuperação P ocorreria também no caso da etapa 1 (F1) para a etapa 2 (F2), pois os extratos da fração F1 são muito diluídos em relação àqueles da fração F2.

Nas áreas sem dejetos (VIS, GAS, SAS, GOS1 e GOS2), as formas predominantes de P total foram as recalcitrantes (F4+F5), enquanto que nas áreas com dejetos (VIC, GAC, SAC, GOC1 e GOC2) foram as formas reativas de P total (F1+F2+F3), exceto na propriedade 4, onde em ambas as condições, com (GOC1 e GOC2) e sem dejetos (GOS1 e GOS2), predominaram as formas recalcitrantes (Figura 1). Destaca-se, no entanto, que os aumentos nas proporções do P reativo e diminuição da participação das frações F4 e F5 nas áreas com dejetos devem-se, prioritariamente, aos aportes de P, ao invés de diminuições no reservatório das formas recalcitrantes.

Quanto à proporção de formas mais reativas de P inorgânico (Pi), P orgânico (Porg) e de P residual (F4+F5) em relação ao total de P recuperado no fracionamento químico, verifica-se que o uso dos dejetos animais aumentou

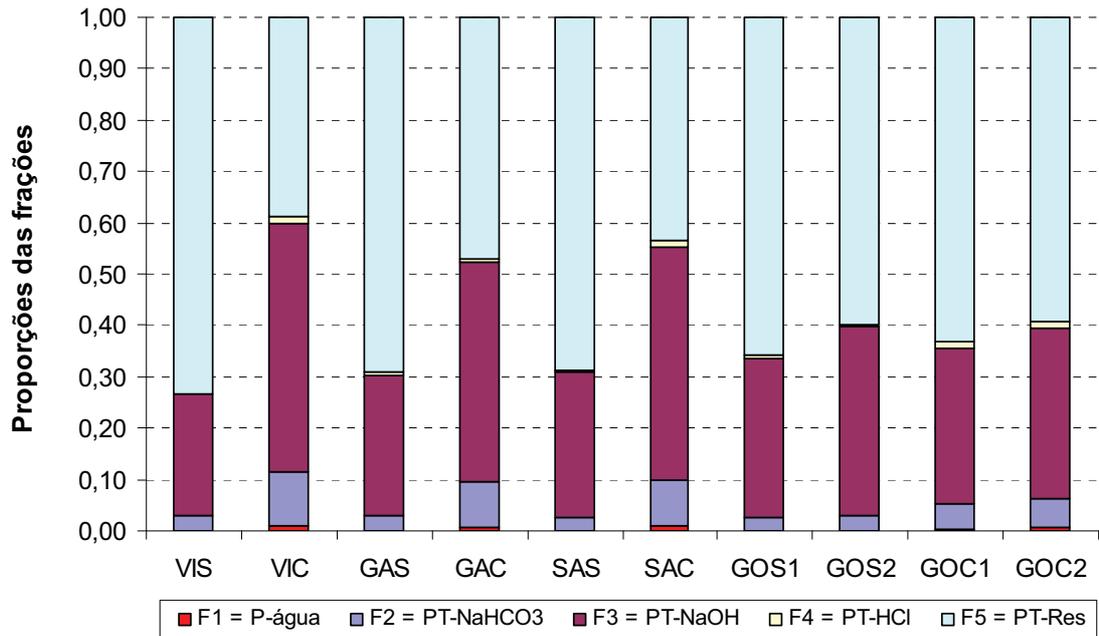


FIGURA 1. Formas de P total e suas proporções em relação ao total de P recuperado no fracionamento das amostras de solo das áreas do local 1.

a proporção de  $P_i$  e diminuiu aquelas de  $P_{org}$  e P residual, exceto na propriedade 4 (amostras GOS1, GOS2, GOC1 e GOC2) para o P residual (Figura 2). Também para a propriedade 4, configura-se decréscimo do P residual em função do uso dos dejetos animais, se comparadas as duas áreas com dejetos GOC1 e GOC2 com a área sem dejetos GOS1. Entretanto, se tomada como referência de área sem dejetos a GOS2, diminuição do P residual pelo uso de dejetos caracteriza-se somente em relação à área GOC2. Destaca-se, no entanto, que o fator a se dar maior importância na propriedade 4 é o expressivo aumento causado pelos dejetos animais nas formas mais facilmente disponíveis de P.

A razão para que a fração F3 na propriedade 4 tenha apresentado pouca diferença entre áreas com dejetos (GOC1 e GOC2) e sem dejetos (GOS1 e GOS2) quanto ao P total dentro de cada fração (Figura 1), mas expressivas diferenças quanto ao  $P_i$  (Figura 2), deve-se à alta proporção de P dos dejetos animais que se torna disponível no solo no curto prazo (Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC, 2004). Essas formas de P, pela maior reatividade dos óxidos de Fe e Al, são mais acessíveis ao NaOH  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , o extrator da fração F3, comparativamente aos extratores água da fração F1 e  $\text{NaHCO}_3$   $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  da fração F2, de maneira que a proporção de P total da

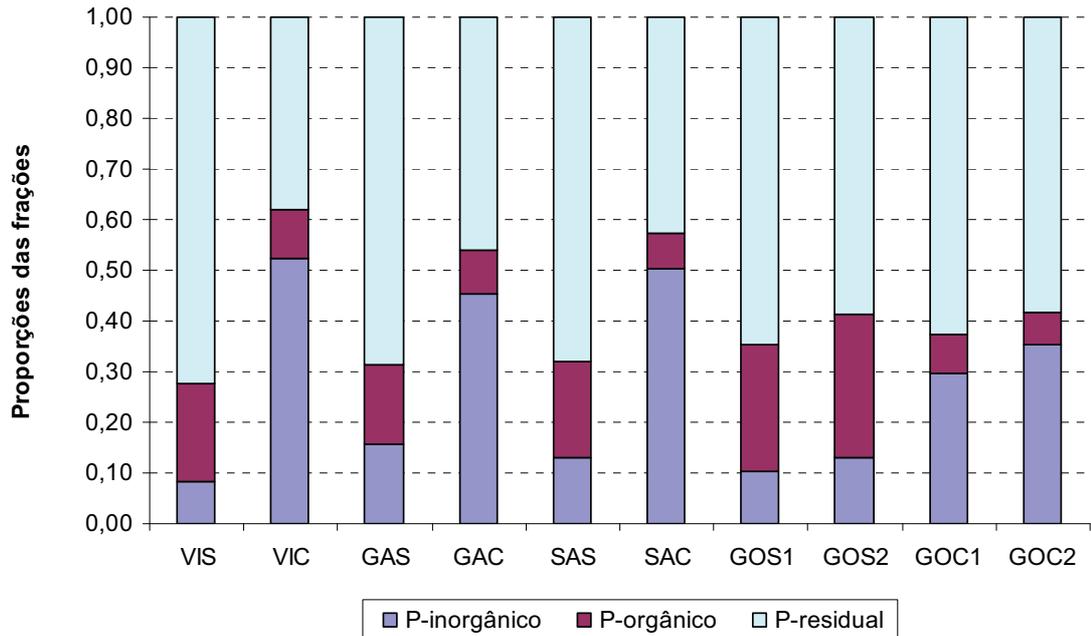


FIGURA 2. Proporções de P nas formas inorgânicas, orgânicas e residual, em relação ao total de P recuperado no fracionamento das amostras de solo das áreas do local 1.

fração F3 (soma de  $P_i + P_o$ ) é maior que aquela das frações F1 e F2 extraídas nas etapas anteriores, conforme se demonstra na Figura 3 (Tiessen & Moir, 1993; Schoumans, 2009).

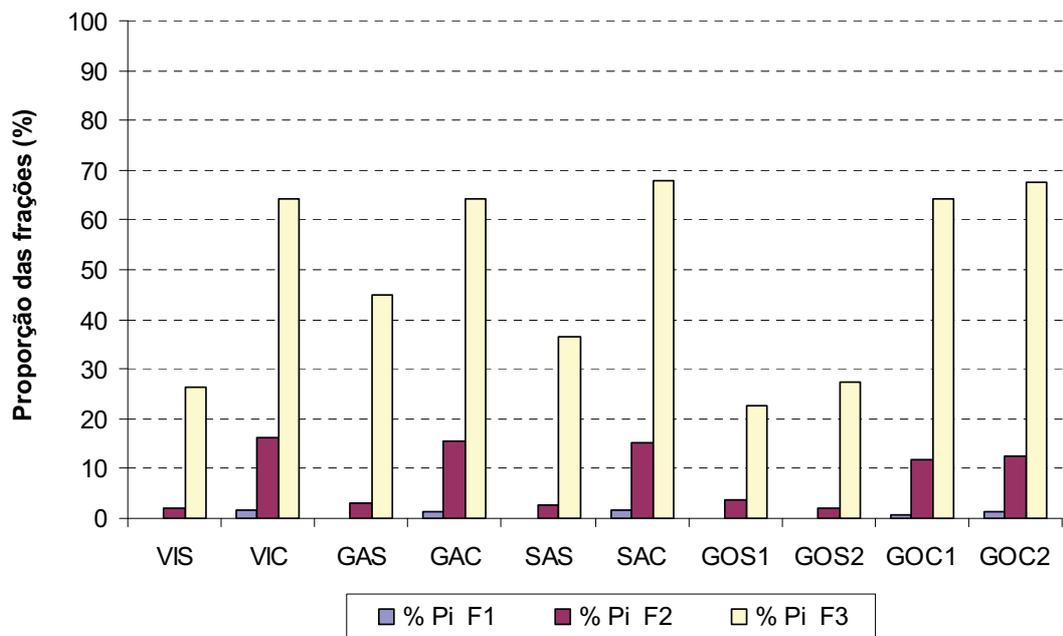


FIGURA 3. Proporção de P inorgânico de cada uma das frações F1, F2 e F3, em relação ao total de P recuperado nas frações reativas ( $F1 + F2 + F3$ ), em fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 1.

Por outro lado, parte do P computado como reativo na soma das frações F1, F2 e F3 pode não estar em formas reativas no curto prazo, mormente aquele extraído na fração F3 (Tiessen & Moir, 1993; Rheinheimer & Anghinoni, 2001) e, por essa razão, seriam de menor risco ambiental. Como informação complementar sobre essa questão, apresenta-se, na Figura 4, a taxa de ocupação de sítios potencialmente reativos para P. Essa taxa expressa a relação entre o P extraído por oxalato de amônio e a quantidade de sítios potencialmente disponíveis para a adsorção de P em formas reversíveis, essas representadas pela soma Fe+Al extraídos por oxalato de amônio (Schoumans, 2009). Confirma-se na Figura 4, que nas áreas de uso de dejetos animais (VIC,

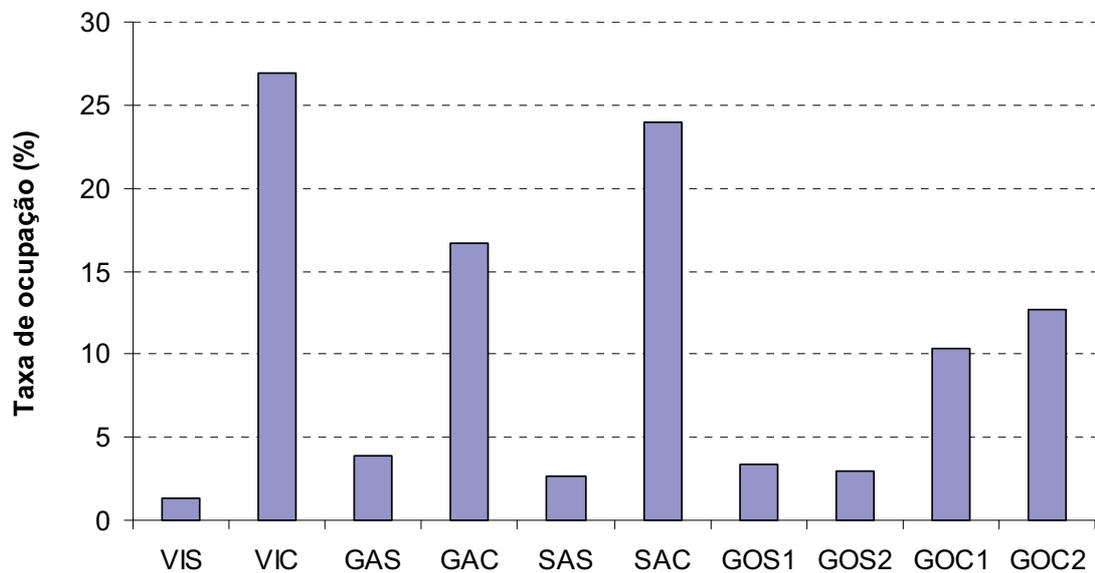


FIGURA 4. Taxa de ocupação dos sítios potencialmente reativos para P  $[(P_{ox}/Fe_{ox}+Al_{ox})$  expressos em  $mmol\ kg^{-1}$ ] das amostras de solo das áreas do local 1.

GAC, SAC, GOC1 e GOC2), mesmo que parte do P da fração F3 não esteja em formas reativas no curto prazo, aumentou expressivamente a taxa de ocupação dos sítios potencialmente reativos para P do solo comparativamente às áreas adjacentes sem uso desses resíduos (VIS, GAS, SAS, GOS1 e GOS2). Esses resultados reforçam a importância de se conhecer a proporção dos sítios reativos de P do solo já ocupados em relação ao total de sítios potencialmente reativos para P (Nair et al., 2010). Essa informação é essencial na projeção dos riscos ambientais quando da comparação de áreas com e sem

dejetos, especialmente em situações como aquela da propriedade 4. Nessa propriedade, as proporções de P total na fração F3 das áreas sem dejetos é similar àquela das áreas com dejetos (Figura 1) o mesmo ocorrendo com as proporções de P nas formas reativas e recalcitrantes em relação ao total de P recuperado no fracionamento químico (Figura 5).

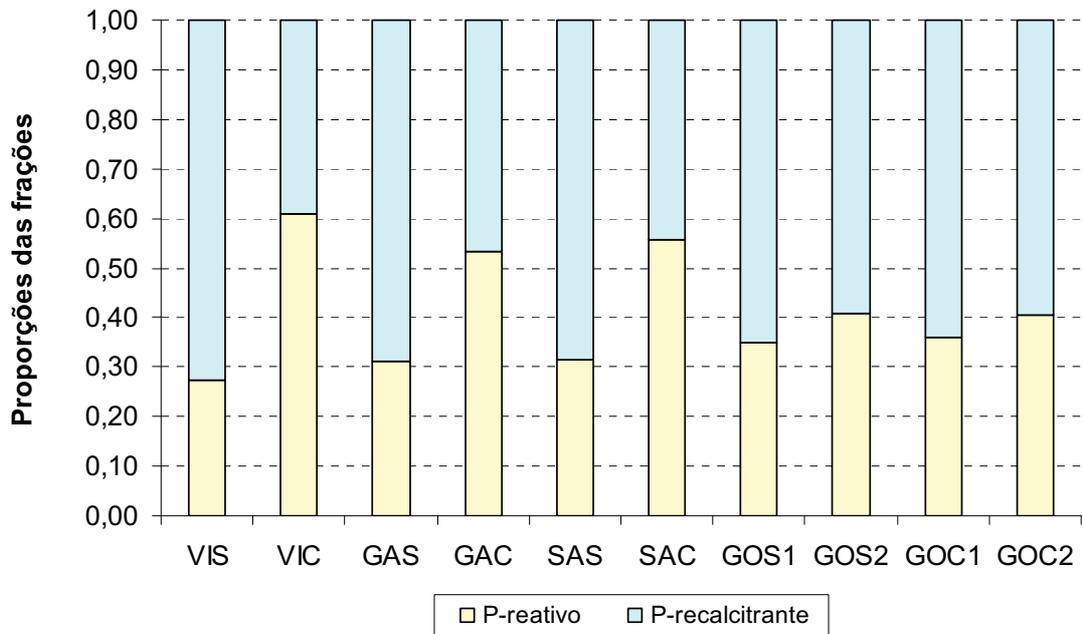


FIGURA 5. Proporções de P nas formas reativas (F1+F2+F3) e recalcitrantes (F4+F5) em relação ao total de P recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 1.

No seu conjunto, os resultados apresentados nessa seção confirmam Hountin et al. (2000) sobre a predominância de formas mais facilmente disponíveis em relação às menos disponíveis, quando da comparação de áreas com e sem dejetos animais, e renovam os alertas sobre a necessidade de que o uso desses resíduos como fertilizantes do solo siga um plano de manejo de nutrientes (Beegle et al., 2000; Seganfredo, 2001; USDA, 2009). Com o aumento das formas reativas em relação às recalcitrantes, aumentam os riscos ambientais, pela maior facilidade de transferência de P aos recursos hídricos. No caso da propriedade 4, independentemente das proporções de P residual e reativo terem sido pouco diferentes entre áreas com (GOC1 e GOC2) e sem dejetos (GOS1 e GOS2), o foco da análise deve estar nas proporções de P reativo das formas inorgânicas e seus teores, que foram

expressivamente maiores nas áreas com dejetos (Figura 2 e Tabela 5). Além disso, embora a proporção do P extraído por água (F1) tenha sido baixa em relação ao total de P recuperado do solo ( $\Sigma$  frações), em todas as áreas com dejetos animais (VIC, GAC, SAC, GOC1 e GOC2) os valores estiveram muito acima daquele considerado como de risco ambiental, que é de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  P na solução do solo (Nair & Harris, 2004). Nesta pesquisa, o menor valor para áreas com dejetos animais foi de  $236 \mu\text{g L}^{-1}$  P para a área GOC1 (dados obtidos da Tabela 5).

Situações como aquelas da propriedade 4 reforçam a necessidade de cautela quando da análise dos impactos ambientais do uso de dejetos animais como fertilizantes. As ponderações sobre os resultados das análises de P das amostras de solo dessa propriedade reiteram quanto à complexidade da química do P do solo e a importância do tipo de variáveis consideradas na tomada de decisão, principalmente quanto aos riscos relativos ao acúmulo de P no solo e a maior ou menor facilidade de sua dessorção para a solução do solo e/ou transporte via escoamento superficial e subsuperficial (Sharpley, 1995; Pote et al., 1996; Beauchemin & Simard, 1999; Sims et al., 2002; Nair & Harris, 2004).

#### **5.4. Teores e frações de fósforo obtidos no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2**

Os teores de P obtidos das amostras de solo do local 2, usando os métodos de extração única, são apresentados na Tabela 6. Da mesma maneira que para os resultados referentes ao local 1, o grau de relacionamento entre os teores referentes aos diferentes métodos serão discutidos na seção 5.5. que trata das correlações entre teores e formas obtidos no fracionamento químico e pelos métodos de extração única.

Outrossim, resumindo-se os resultados da Tabela 6, mostra-se claramente, como ocorreu para as amostras de solo do local 1 (Tabela 4), a discriminação entre áreas com e sem uso de dejetos animais, repetindo-se a concordância entre os métodos e confirmando-se que o uso desses resíduos por longos períodos e/ou em excesso causa expressivo acúmulo de P no solo.

TABELA 6. Teores de fósforo obtidos por métodos de extração única das amostras de solo da camada 0-20 cm das áreas do local 2 (médias de três repetições de laboratório)

Amostra <sup>(1)</sup>	P obtido por métodos de extração única									
	Água	Mehlich-1	Resina	NaHCO <sub>3</sub> Pi	NaHCO <sub>3</sub> PT	NaOH PT	HCl PT	Oxalato amônio	Digestão sulfúrica	
M3S	1,09	2,94	8,29	3,51	25,6	253	4,66	57,1	898	
CFS	0,49	3,18	6,53	3,57	34,0	342	9,76	67,4	916	
M1C	10,0	66,4	106	95,3	142	1.025	229	472	2.125	
A08C	1,35	8,82	11,2	7,74	26,6	235	38,0	80,5	913	
A20C	5,41	21,8	48,1	18,4	50,2	429	122	164	1.164	
A06C	5,32	25,0	55,1	23,6	63,6	543	158	186	1.300	
A07C	3,61	24,5	42,7	27,0	56,6	497	151	213	1.273	
A11C	46,8	208	337	311	378	1.614	877	979	2.542	
A02C	30,3	181	242	280	340	1.596	945	1.043	2.674	
A21C	63,0	295	386	293	343	1.066	865	906	2.724	
A13C	135	1.649	1.168	579	699	1.871	2.448	2.025	4.146	
A01C	190	2.215	1.389	691	839	2.298	3.144	2.220	5.208	

<sup>(1)</sup> M3S e CFS = áreas sem uso de dejetos animais; M1C = área de mata sob influência do escoamento de águas e sedimentos de pilha de compostagem de dejetos animais; A08C, A20C, A06C, A07C, A11C, A02C, A21C, A13C e A01C = áreas com uso de dejetos animais por 10 anos, seguidos de oito anos de pousio.

Considerando-se os teores de argila das amostras de solo das áreas do local 2 (Tabela 3) e a interpretação do teor de P no solo pelo método Mehlich-1, todas as áreas com dejetos e mais a M1C ultrapassam a classe muito alto que equivale a  $18 \text{ mg kg}^{-1}$  (Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC, 2004), com exceção da área A08C que é aquela de mais baixo teor, com  $8,8 \text{ mg kg}^{-1}$ . Destaca-se que para atender aos objetivos do trabalho as amostras A08C, A20C, A06C e A07C foram selecionadas como representantes de sub-áreas contendo baixos teores de P dentro de áreas com ampla variação espacial nos teores de P, como consequência da disparidade na distribuição dos dejetos animais, tanto na forma líquida quanto sólida. São exemplos de forma líquida os dejetos de suínos e de bovinos leiteiros e de formas sólidas, as camas de aves e leitões de maravalha para a criação de suínos. Outrossim, as amostras selecionadas como representantes de sub-áreas contendo altos teores de P (A11C, A02C, A21C, A13C e A01C) apresentam teores de P que ultrapassam em 10 a 122 vezes aqueles equivalentes à classe alta para este elemento.

Os teores de P obtidos em cada uma das cinco etapas do fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2 encontram-se na Tabela 7, onde constam também os valores obtidos pelos métodos de extração única por digestão sulfúrica ( $P_{\text{sulf}}$ ) e a proporção ( $\sum \text{frações}$ )/ $P_{\text{sulf}}$ . A amplitude de variação das taxas de recuperação de P das áreas do local 2 foi de 40 %, quando consideradas as 12 áreas (Tabela 7). Excluindo-se os dois valores extremos (área A21C com 86 % e área A13C com 20 %), a amplitude de variação seria de 20 % para 83 % das áreas, representando assim uma taxa de recuperação admissível, tendo-se as limitações desse tipo de trabalho, conforme discutido na seção anterior relativa ao fracionamento químico das amostras de solo do local 1. Outrossim, se considerados os desvios em relação ao valor esperado de 100 % de recuperação, as diferenças seriam de 20 % para mais e 14 % para menos quando computadas as 12 amostras e de 7 % para mais e 11 % para menos, quando excluídos os dois valores extremos. As possíveis razões para que sete das 12 áreas apresentassem taxas de recuperação inferiores a 100 % são as perdas de MO particulada flutuante e partículas coloidais em suspensão, predominantemente na etapa 1, dada a natureza das amostras, com alta proporção de material de granulometria fina.

TABELA 7. Teores de fósforo inorgânico (Pi), fósforo total (PT) e fósforo orgânico (Porg) obtidos no fracionamento químico<sup>(1)</sup> das amostras de solo da camada 0-20 cm do local 2 (média de três repetições de laboratório)

Amostra <sup>(2)</sup>	Pi F1 <sup>(3)</sup>	Pi F2	PT F2	P F1+F2+F3	P F1+F2+F3 F3+F4	PT F5	Frações F1 a F5	Σ Pi F1+F2+ F3	Σ Porg F1+F2+ F3	Psulf	Σ frações /Psulf
	.....mg kg <sup>-1</sup> .....										
.....%											
M3S	0,58	2,96	22,9	236	240	670	910	76,8	163	898	101
CFS	0,47	2,90	28,8	315	319	651	969	122	197	916	106
M1C	8,28	65,8	76,4	898	912	1.089	2.001	694	218	2.125	94
A08C	1,21	8,66	25,8	214	222	593	815	121	101	913	89
A20C	4,93	25,6	50,2	369	378	654	1.032	279	99	1.164	89
A06C	5,51	29,8	62,0	470	481	737	1.218	352	130	1.300	94
A07C	4,57	25,6	53,2	405	420	763	1.183	317	103	1.273	93
A11C	38,8	266	360	1.472	1.500	1.173	2.673	1.314	186	2.542	105
A02C	30,0	232	312	1.451	1.505	914	2.419	1.357	147	2.674	90
A21C	53,8	170	283	1.111	1.290	1.063	2.352	1.173	117	2.724	86
A13C	111	350	573	2.057	3.344	1.630	4.974	3.218	126	4.146	120
A01C	152	404	708	2.448	3.854	1.717	5.570	3.702	152	5.208	107

<sup>(1)</sup> F1 = P extraído com água; F2 = P extraído com NaHCO<sub>3</sub> 0,50 mol L<sup>-1</sup>; F3 = P extraído com NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup>; F4 = P extraído com HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>; F5 = P do solo residual, obtido por digestão nitro-perclórica; Psulf = P total obtido por digestão sulfúrica.

<sup>(2)</sup> M3S e CFS = áreas sem uso de dejetos animais; M1C = área de mata sob influência do escoamento de águas e sedimentos de pilha de compostagem de dejetos animais; A08C, A20C, A06C, A07C, A11C, A02C, A21C, A13C e A01C = áreas com uso de dejetos animais por 10 anos, seguidos de oito anos de pousio.

<sup>(3)</sup> Para transformar os valores da fração F1 de mg kg<sup>-1</sup> para µg L<sup>-1</sup>, multiplicar pelo fator de conversão 40.

A MO particulada flutuante dificultou as análises, especialmente das amostras MS3 e M1C, enquanto as partículas coloidais dificultaram as análises de todas as amostras de áreas com uso passado de dejetos, embora em menor escala para aquelas contendo os maiores teores de P, destacando-se entre estas a A13C e A01C. Além da perda direta de P, o material particulado e/ou coloidal perdido diminui a taxa de recuperação pelo fato do material perdido ser aquele de maior concentração de P, dada sua maior reatividade. Outra possível razão para a taxa de recuperação de P geralmente menor que 100 %, principalmente para as áreas com uso passado de dejetos, seria o alto grau de recalcitrância do P da fração residual para o método de digestão usado para essa fração. Tendo-se a impossibilidade de usar a digestão sulfúrica nos extratos residuais pastosos (e tampouco nos extratos desidratados) conforme a metodologia de Tiessem & Moir (1993), em sua substituição nesta pesquisa usou-se a digestão nitro-perclórica. Esta, porém, mostrou-se menos eficiente que a digestão sulfúrica, quando aplicada à TFSA moída das mesmas amostras, donde se deduz que a recuperação do P da fração residual pode ter sido incompleta. Interessante destacar que das cinco amostras com taxas de recuperação de P acima de 100 %, quatro possuem os maiores teores de Porg na soma das frações F1, F2 e F3 conforme o indicado na coluna  $\sum P_{org} F1+F2+F3$  da Tabela 7.

As proporções de P obtidas em cada uma das frações em relação ao P total de P recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2 são apresentados na Figura 6.

Os resultados do fracionamento químico do P das amostras de solo do local 2 demonstram que, tanto para as áreas sem dejetos M3S e CFS quanto para as áreas com dejetos (M1C, A08C, A20C, A06C, A07C, A11C, A02C, A21C, A13C e A01C), as formas de P total predominantes em relação ao total de P recuperado foram as recalcitrantes, exceto para as áreas A11C e A02C, nas quais predominaram as formas reativas de P (Figura 6).

Fato a se destacar, é a concordância entre as formas reativas de P determinadas no fracionamento químico e o P obtido pelo método Mehlich-1 (P-M1), exceto para as áreas com dejetos A21C, A13C e A01C, nas quais a participação das formas reativas foi desproporcionalmente inferior em relação ao P-M1 (Figura 6 e Tabela 7).

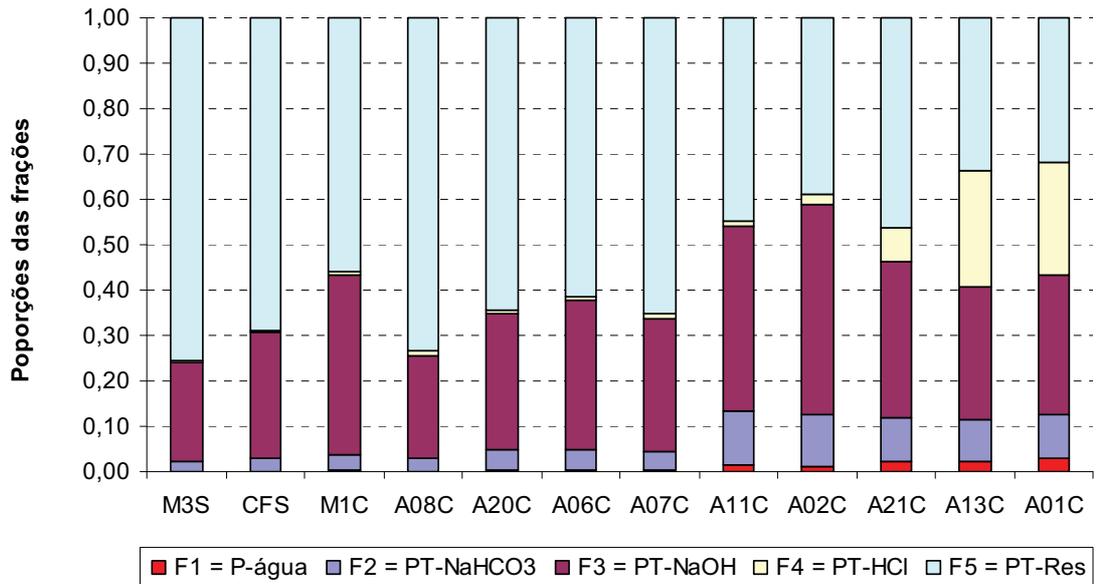


FIGURA 6. Formas de P e suas proporções em relação ao total de P recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2.

As proporções de  $P_i$ ,  $P_{org}$  e de P da fração residual (F5) em relação ao total de P recuperado no fracionamento químico são apresentadas na Figura 7, onde se evidencia a predominância das formas inorgânicas sobre as

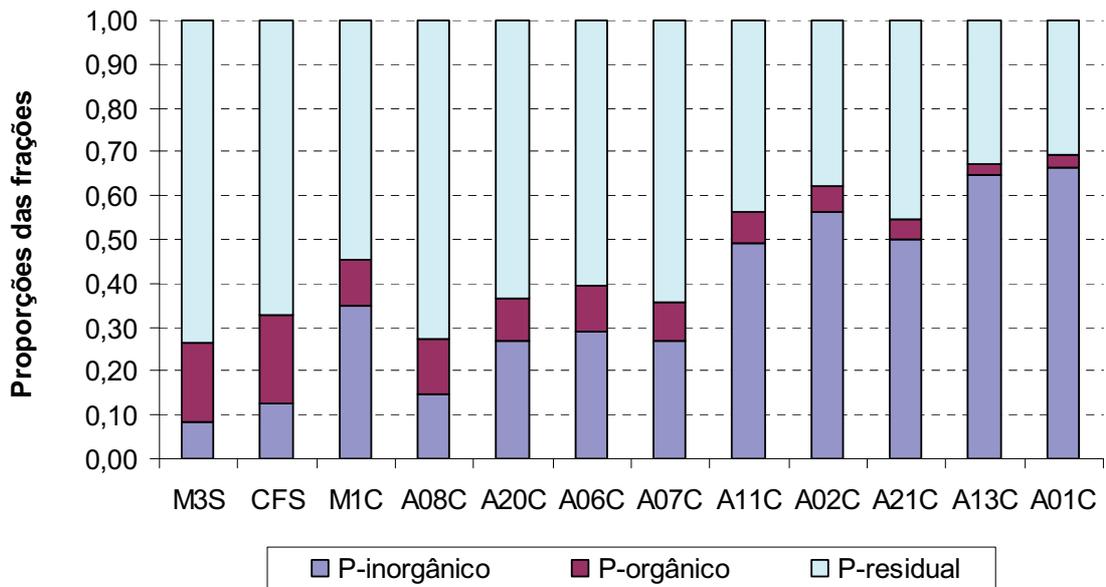


FIGURA 7. Proporções de P inorgânico total, P orgânico total e P residual, sobre o P total recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2.

orgânicas em todas as áreas com dejetos (M1C, A08C, A20C, A06C, A07C, A11C, A02C, A21C, A13C e A01C).

Verificando-se as proporções de P reativo e recalcitrantes em relação ao total de P recuperado (Figura 8), nota-se que das áreas com dejetos

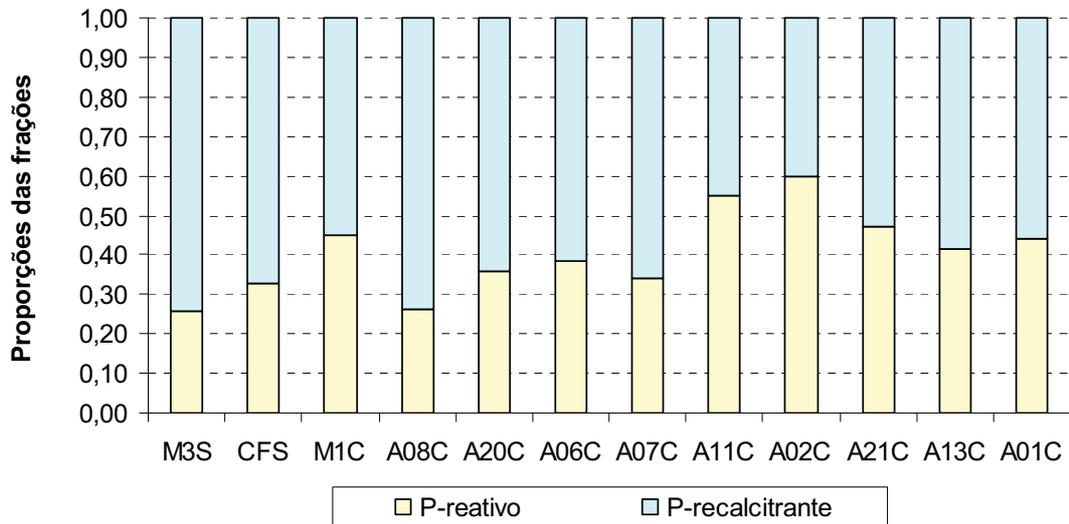


FIGURA 8. Proporções de P das formas reativas e recalcitrantes em relação ao total de P recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2.

apenas a A08C, justamente aquela de menor P-M1 (Tabela 6), apresentou P nas formas reativas (F1+F2+F3) menor ou equivalente àquele das áreas sem dejetos M3S e CFS. A maior proporção de P nas frações reativas nas áreas com dejetos M1C, A11C e A02C em relação às áreas também com dejetos A08C, A20C, A06C e A07C justifica-se pelos aportes de P em formas reativas em maiores quantidades do que aquelas recebidas por estas, tendo-se que em dejetos líquidos suínos predominam as formas reativas de P.

Outrossim, uma possível explicação para as áreas A13C e A01C terem apresentado maiores teores de P-M1 (Tabela 6), porém menores proporções de P nas frações reativas do que as áreas A11C e A02C (Figura 8), é a de que aquelas áreas podem se constituir em microsítios de deposição de dejetos de aves de postura, pois, concomitantemente aos altos teores de P-M1, apresentaram também altos teores de Ca (Tabela 3) e alta proporção de P na fração F4 (Figura 6), que extrai P ligado aos fosfatos de Ca (Tiessen & Moir, 1993). Essa hipótese se mostra pertinente, pois nas dietas das aves de postura

são amplamente usados os fosfatos de cálcio e calcários (Pereira et al., 2010; Almeida, 2011) e, como são muito baixas as taxas de aproveitamento do Ca e P por esses animais, os percentuais de Ca na matéria seca de seus dejetos atingem 9 a 12,5 % e aqueles de P, cerca de 1,3 % (Pereira et al., 2010; Almeida, 2011). Além das áreas A21C, A13C e A01C terem apresentado teores de  $\text{Ca}^{2+}$  destacadamente superiores àqueles de todas as demais áreas do local 2, outro fator favorável à hipótese ora apresentada é a expressiva presença de P na F4 nestas áreas e a baixa proporção de P desta fração nas demais áreas com dejetos (Figura 6). Conforme argumentam Tiessen & Moir (1993), a forma de P extraída pelo HCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  é o  $\text{P}_i$  associado aos fosfatos de Ca, uma vez que o P associado ao Fe e Al, que poderia restar após a extração com NaOH  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , é insolúvel em ácido e raramente há Porg nos extratos de HCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Por outro lado, consideram-se remotas as possibilidades de que tais micro-sítios tenham se formado como consequência do uso de dejetos suínos, o principal tipo de dejetos usado nesse local, pelo fato desses resíduos serem aplicados ao solo na forma líquida e pela sua baixa concentração de cálcio por unidade de volume (Seganfredo, 2000).

A clareza das tendências verificadas nas Figuras 6, 7 e 8 é importante sob o ponto de vista ambiental, pois demonstra que o uso de dejetos animais altera a predominância das formas de P no solo e que essas alterações persistem no longo prazo, mesmo após longo período de descontinuidade do uso dos dejetos animais como fertilizantes. O expressivo aumento das formas de P mais facilmente disponíveis causado pelo uso de dejetos animais e a persistência dessa condição no longo prazo confirmam resultados obtidos em outros tipos de solos e condições climáticas (Hountin et al., 2000) e reiteram quanto à necessidade do planejamento quando do uso desses resíduos como fertilizantes (Beegle et al., 2000; Sharpley et al., 2009; USDA, 2009). Mostra-se essencial o planejamento para que se estabeleça o equilíbrio entre adições e remoções de P (Kleinman et al., 2011), possibilitando, com isso, que sejam evitados acúmulos desse elemento no solo em quantidades que possam torná-lo fonte de P potencialmente transferível aos recursos hídricos (Hooda et al., 2000; Nair & Harris, 2004; Nair et al., 2010).

### 5.5. Relações entre formas de fósforo e alguns atributos do solo das áreas dos locais 1 e 2

Após observado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2 que aquelas das áreas A21C, A13C e A01C comportaram-se anormalmente em relação às demais, realizou-se um estudo preliminar das associações das variáveis preditivas (X) com variáveis de resposta (Y) para as variáveis analíticas relativas ao P, mantendo-se ou excluindo-se as três citadas amostras. Verificado que com sua manutenção os coeficientes de correlação "r" mostravam-se expressivamente menores para a maioria das associações (X)\*(Y), optou-se por excluí-las das análises de correlação. Na sequência, foram estabelecidos dois grupos de variáveis analíticas para as análises das correlações, tendo eles em comum as variáveis preditivas (X). De maneira que o maior número possível de formas de P e atributos químicos do solo analisados em laboratório fossem abrangidos nos estudos relativos ao grau de associação entre variáveis (X)\*(Y), todas aquelas do grupo preditivas (X) foram alocadas também como variáveis de resposta (Y). As legendas das variáveis analíticas e as respectivas condições de preditivas e/ou de resposta nos estudos de correlação encontram-se na Tabela 8, enquanto os resultados das análises das correlações, na Tabela 9.

A maioria das associações (X)\*(Y) analisadas apresentaram correlação linear forte ("r" > 0,89) positiva e significativa (todas com  $p < 0,0001$ ) e, das 22 variáveis (Y), a OrgF1aF4 foi a que apresentou os menores "r" com as variáveis (X) consideradas, sendo a maioria dos seus "r" próximos a 0,40 ou ainda menores (Tabela 9).

Na análise geral das correlações, os destaques são: **(i)** a correlação linear forte e positiva entre todos os indicadores de P em formas disponíveis no curto prazo (P-M1, PAG, Pi-F2 e P-resin) com aqueles das formas disponíveis no médio (Pox e NaOH) e também com as formas mais estáveis de P (Psulf); **(ii)** a relação linear fraca entre OrgF1aF4 e todas as variáveis (X) (Tabela 9).

As correlações fortes e positivas do PAG com todos os índices de disponibilidade de P no curto prazo (P-M1, Resina, Pi-Bic, PT-Bic, P-F1, Pi-F2, F1+F2 e PT-F2) e também desses índices entre si e com aqueles de médio prazo (Pox, PT-NaOH Pi-F3 e PT-F3) e com as formas mais estáveis (Psulf)

TABELA 8. Formas de fósforo obtidas no fracionamento químico do solo e em extrações únicas, alguns atributos químicos do solo e respectivas condições de variável preditiva e/ou de resposta nos estudos de correlação entre variáveis

Variável analítica	Preditiva (X) Resposta (Y)	Legenda
P-M1	X e Y	P determinado pelo método Mehlich-1
PAG	X e Y	P extraído por água relação água:solo 50:1
P-resin	X e Y	P extraído por resinas aniônicas
Pi-Bic	X e Y	Pi extraído por $\text{NaHCO}_3$ 0,50 mol L <sup>-1</sup>
PT-Bic	X e Y	P total extraído por $\text{NaHCO}_3$ 0,50 mol L <sup>-1</sup>
Pox	X e Y	P extraído por oxalato de amônio 0,200 mol L <sup>-1</sup>
NaOH	X e Y	P total extraído por NaOH 0,100 mol L <sup>-1</sup>
PF1	X e Y	P da F1
Pi-F2	X e Y	Pi de F1+F2
PT-F2	X e Y	PT da F2
Pi-F3	Y	Pi da F3
PT-F3	Y	P total da F3
PiF1aF4	Y	Soma do Pi de F1+F2+F3+F4
PTF1aF4	Y	Soma do P total de F1+F2+F3+F4
OrgF1aF4	Y	Soma do Porg de F1+F2+F3+F4
F1+F2	Y	PT de F1+F2
F1+F2+F3	Y	PT de F1+F2+F3
F1aF5	Y	PT de F1+F2+F3+F4+F5
Psulf	Y	P total obtido por digestão sulfúrica
IAP	Y	Índice de adsorção de P
CMAP	Y	Capacidade máxima de adsorção de P
CMAPox	Y	CMAP, considerando P inicial Pox
Pox	Y	P extraído com oxalato de amônio
Feox	Y	Fe extraído por oxalato de amônio
Alox	Y	Al extraído por oxalato de amônio
Fe+Al	Y	Fe+Al extraídos por oxalato de amônio
GSP	Y	Grau de saturação de P = (Pox/Feox+Alox)
GSPFe	Y	Grau de saturação Pox/Feox
GSPAI	Y	Grau de saturação Pox/Alox
PAG/CMAP	Y	P extraído por água/CMAP
PM1CPMA	Y	P extraído pelo método Mehlich-1/CPMA
PoxCPMA	Y	P extraído por oxalato de amônio/CPMA

TABELA 9. Coeficientes de correlação "r"<sup>#</sup> entre variáveis analíticas relativas às formas de fósforo obtidas em fracionamento químico de solo, extrações únicas e alguns atributos químicos dos solos das áreas dos locais 1 e 2

Variáveis de resposta (Y)	Variáveis preditivas (X)										
	P-M1	PAG	P-resin	Pi-Bic	PT-Bic	Pox	PT-NaOH	P-F1	Pi-F2	PT-F2	
P-M1	1.00000 0.0	0.95014 0.0001	0.89890 0.0001	0.98302 0.0001	0.98020 0.0001	0.97425 0.0001	0.96058 0.0001	0.92351 0.0001	0.98232 0.0001	0.97280 0.0001	
PAG	0.95014 0.0001	1.00000 0.0	0.89030 0.0001	0.97793 0.0001	0.97074 0.0001	0.95631 0.0001	0.94865 0.0001	0.92419 0.0001	0.97174 0.0001	0.95769 0.0001	
P-resin	0.89890 0.0001	0.89030 0.0001	1.00000 0.0	0.89134 0.0001	0.91763 0.0001	0.91552 0.0001	0.92195 0.0001	0.98030 0.0001	0.93862 0.0001	0.94769 0.0001	
Pi-Bic	0.98302 0.0001	0.97793 0.0001	0.89134 0.0001	1.00000 0.0	0.99580 0.0001	0.98318 0.0001	0.97406 0.0001	0.92866 0.0001	0.99177 0.0001	0.98001 0.0001	
PT-Bic	0.98020 0.0001	0.97074 0.0001	0.91763 0.0001	0.99580 0.0001	1.00000 0.0	0.99020 0.0001	0.98537 0.0001	0.95039 0.0001	0.99606 0.0001	0.98963 0.0001	
Pox	0.97425 0.0001	0.95631 0.0001	0.91552 0.0001	0.98318 0.0001	0.99020 0.0001	1.00000 0.0	0.99419 0.0001	0.93922 0.0001	0.98582 0.0001	0.97819 0.0001	
PT-NaOH	0.96058 0.0001	0.94865 0.0001	0.92195 0.0001	0.98537 0.0001	0.98030 0.0001	0.97778 0.0001	1.00000 0.0	0.93875 0.0001	0.97778 0.0001	0.96936 0.0001	
P-F1	0.92351 0.0001	0.92419 0.0001	0.98030 0.0001	0.95039 0.0001	0.96461 0.0001	0.93922 0.0001	0.93875 0.0001	1.00000 0.0	0.96461 0.0001	0.97422 0.0001	
Pi-F2	0.98232 0.0001	0.97174 0.0001	0.93862 0.0001	0.99177 0.0001	0.99606 0.0001	0.98582 0.0001	0.97778 0.0001	0.96461 0.0001	1.00000 0.0	0.99610 0.0001	

TABELA 9. Continuação...

Variáveis de resposta (Y)	Variáveis preditivas (X)												
	P-M1	PAG	P-resin	Pi-Bic	PT-Bic	Pox	PT-NaOH	P-F1	Pi-F2	PT-F2			
PT-F2	0.97280 0.0001	0.95769 0.0001	0.94769 0.0001	0.98001 0.0001	0.98963 0.0001	0.97819 0.0001	0.96936 0.0001	0.97422 0.0001	0.99610 0.0001	1.00000 0.0			
Pi-F3	0.97407 0.0001	0.96400 0.0001	0.91578 0.0001	0.98006 0.0001	0.98104 0.0001	0.98567 0.0001	0.98409 0.0001	0.93709 0.0001	0.98069 0.0001	0.96551 0.0001			
PT-F3	0.96031 0.0001	0.95093 0.0001	0.87843 0.0001	0.97453 0.0001	0.97807 0.0001	0.98939 0.0001	0.99285 0.0001	0.89945 0.0001	0.96505 0.0001	0.94976 0.0001			
PiF1aF4	0.97752 0.0001	0.96631 0.0001	0.92863 0.0001	0.98335 0.0001	0.98625 0.0001	0.98903 0.0001	0.98596 0.0001	0.94995 0.0001	0.98784 0.0001	0.97597 0.0001			
PTF1aF4	0.97080 0.0001	0.95917 0.0001	0.90703 0.0001	0.98273 0.0001	0.98875 0.0001	0.99656 0.0001	0.99740 0.0001	0.92831 0.0001	0.98084 0.0001	0.97021 0.0001			
OrgF1aF4	0.10603 0.6657	0.10192 0.6780	0.00282 0.9908	0.14600 0.5509	0.16639 0.4960	0.19917 0.4137	0.22382 0.3570	0.00583 0.9811	0.10563 0.6669	0.11171 0.6489			
F1+F2	0.96883 0.0001	0.95458 0.0001	0.95483 0.0001	0.97569 0.0001	0.98721 0.0001	0.97595 0.0001	0.96825 0.0001	0.98027 0.0001	0.99467 0.0001	0.99956 0.0001			
F1+F2+F3	0.97035 0.0001	0.95907 0.0001	0.90545 0.0001	0.98311 0.0001	0.98919 0.0001	0.99583 0.0001	0.99738 0.0001	0.92720 0.0001	0.98050 0.0001	0.96979 0.0001			
F1aF5	0.95128 0.0001	0.93545 0.0001	0.87399 0.0001	0.94785 0.0001	0.94819 0.0001	0.96653 0.0001	0.96790 0.0001	0.86972 0.0001	0.94164 0.0001	0.92387 0.0001			
Psulf	0.94562 0.0001	0.92181 0.0001	0.91253 0.0001	0.93651 0.0001	0.94375 0.0001	0.97039 0.0001	0.97337 0.0001	0.90493 0.0001	0.94435 0.0001	0.92768 0.0001			

TABELA 9. Continuação...

Variáveis de resposta (Y)	Variáveis preditivas (X)												
	P-M1	PAG	P-resin	Pi-Bic	PT-Bic	Pox	PT-NaOH	P-F1	Pi-F2	PT-F2			
IAP	-0.41179 0.0895	-0.40849 0.0924	-0.40025 0.0998	-0.39055 0.1091	-0.36486 0.1366	-0.36073 0.1414	-0.34252 0.1641	-0.40956 0.0914	-0.40131 0.0988	-0.37525 0.1249			
CMAp	-0.40522 0.0953	-0.40155 0.0986	-0.40407 0.0963	-0.37490 0.1253	-0.34686 0.1585	-0.32584 0.1870	-0.30320 0.2213	-0.42348 0.0799	-0.39173 0.1079	-0.36666 0.1345			
CMApox	0.32987 0.1813	0.30121 0.2245	0.27117 0.2764	0.36054 0.1416	0.39309 0.1066	0.41752 0.0847	0.42993 0.0750	0.27858 0.2630	0.34594 0.1597	0.36796 0.1330			
Pox	0.97423 0.0001	0.95629 0.0001	0.91554 0.0001	0.98317 0.0001	0.99020 0.0001	1.00000 0.0001	0.99420 0.0001	0.93922 0.0001	0.98582 0.0001	0.97819 0.0001			
Feox	-0.05340 0.8281	0.03053 0.9012	-0.01506 0.9512	0.03581 0.8843	0.06638 0.7871	0.10576 0.6665	0.11504 0.6391	-0.00823 0.9733	0.02628 0.9150	0.04784 0.8458			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.08310 0.7352	-0.11215 0.6476	-0.06659 0.7865	-0.07400 0.7634	-0.03244 0.8951	0.01678 0.9456	0.03804 0.8771	-0.10070 0.6817	-0.07439 0.7621	-0.04727 0.8476			
FeAl	-0.08076 0.7424	-0.08899 0.7171	-0.05932 0.8094	-0.05566 0.8209	-0.01453 0.9529	0.03482 0.8875	0.05463 0.8242	-0.08686 0.7237	-0.05786 0.8140	-0.03070 0.9007			
GSP	0.97717 0.0001	0.97287 0.0001	0.91655 0.0001	0.98782 0.0001	0.98687 0.0001	0.98886 0.0001	0.98234 0.0001	0.93860 0.0001	0.98814 0.0001	0.97455 0.0001			
GSPFe	0.99161 0.0001	0.93911 0.0001	0.91291 0.0001	0.97592 0.0001	0.97915 0.0001	0.97969 0.0001	0.97487 0.0001	0.92829 0.0001	0.97827 0.0001	0.96808 0.0001			

TABELA 9. Continuação...

Variáveis de resposta (Y)	Variáveis preditivas (X)											
	P-M1	PAG	P-resin	Pi-Bic	PT-Bic	Pox	PT-NaOH	P-F1	Pi-F2	PT-F2		
GSPAL	0.95514 0.0001	0.97595 0.0001	0.90311 0.0001	0.97848 0.0001	0.97531 0.0001	0.97846 0.0001	0.97128 0.0001	0.92787 0.0001	0.97726 0.0001	0.96202 0.0001		
PAG*CMAP	0.94708 0.0001	0.99912 0.0001	0.89253 0.0001	0.97535 0.0001	0.96846 0.0001	0.95589 0.0001	0.95670 0.0001	0.92403 0.0001	0.96857 0.0001	0.95387 0.0001		
PM1CPMA	0.99864 0.0001	0.95520 0.0001	0.90160 0.0001	0.98472 0.0001	0.98164 0.0001	0.97520 0.0001	0.96761 0.0001	0.92860 0.0001	0.98385 0.0001	0.97576 0.0001		
PoxCPMA	0.97996 0.0001	0.96868 0.0001	0.92152 0.0001	0.98761 0.0001	0.98996 0.0001	0.99292 0.0001	0.98807 0.0001	0.95189 0.0001	0.99186 0.0001	0.98575 0.0001		

#. Os coeficientes de correlação linear "r" encontram-se na primeira linha de cada variável, enquanto os níveis de significância da correlação, logo abaixo, na segunda linha.

confirmam que os métodos de determinação de P originalmente estabelecidos visando o diagnóstico da fertilidade do solo possuem potencial de uso também para fins ambientais em áreas de uso de dejetos animais, conforme se observa em Pautler & Sims (2000) e Sims et al. (2002).

A correlação fraca entre a variável de resposta OrgF1aF4 e todas as variáveis preditivas (Tabela 9) se explica pelo fato do Porg não acompanhar a mesma variação das variáveis preditivas, por serem essas representativas de formas inorgânicas. A pouca variabilidade no Porg entre áreas com e sem dejetos se deve às baixas quantidades de MO adicionadas ao solo via dejetos animais, tanto na forma líquida, como no caso de suínos e de bovinos leiteiros, quanto sólida, como camas de aviário ou de suínos criados sobre leito de maravalha (Tedesco et al., 1995; Raij et al., 1996; Seganfredo, 2000).

Outro fato de expressão nos estudos de correlação é o contraste entre o baixo "r" para as associações (X)\*(Y) contendo IAP, CMAP, CMAPox, Feox, Alox e Fe+Al como variáveis de resposta (Y) e os indicadores P-M1, PAG P-resin, Pi-Bic, PT-Bic, P-F1, Pi-F2 e PT-F2 como variáveis preditivas (X) e o alto "r" das correlações de todas as variáveis preditivas (X) com todos os indicadores de taxas de ocupação dos sítios potencialmente reativos para P (GSP, GSPFe, GSPAl, PAG/CMAP, PM1CPMA e PoxCPMA), utilizados como variáveis (Y) (Tabela 9). Isso significa que as formas de P disponíveis no curto prazo estão melhor correlacionadas com as taxas de ocupação dos sítios potencialmente reativos para P do que com a quantidade desses sítios (Nair et al., 2010). Esse padrão de comportamento se explica pelo fato de que, enquanto os óxidos de Fe e Al são os principais fatores determinantes das quantidades de P adsorvido reversivelmente (Schoumans, 2009), são as taxas de ocupação dos sítios potencialmente reativos para P que determinam a maior ou menor facilidade de dessorção e, por conseguinte, das quantidades de P nas formas mais facilmente disponíveis (Sharpley et al., 2006; Nair et al., 2010). Esses resultados são importantíssimos sob o ponto de vista ambiental, pois corroboram Nair et al. (2010) sobre a maior relevância das taxas de ocupação dos sítios reativos para P, comparativamente às quantidades destes sítios. A pertinência de tal abordagem é confirmada nesta pesquisa, pois enquanto a amplitude da soma de Fe+Al, que representa a disponibilidade de sítios potencialmente reativos para P é de 115 a 302 mmol kg<sup>-1</sup> (302/115 =

2,63), a amplitude das taxas de sua ocupação é de 1,31 a 27,0% ( $27/1,31 = 20,6$ ).

### 5.6. Relação do grau de saturação de fósforo com outros índices relativos a este elemento

Um dos aspectos de mais alta relevância na pesquisa ora apresentada é a comprovação da validade do grau de saturação de fósforo (GSP) como um índice ambiental. Tal comprovação advém da sua relação com o PAG e a repetição do padrão de gráfico demonstrando o ponto de brusca mudança no PAG a partir de determinado valor de GSP (Figura 9), como aponta a literatura sobre o assunto, na qual esse ponto é referido como "change point" (Nair & Harris, 2004; Schoumans, 2009; Nair et al., 2010).

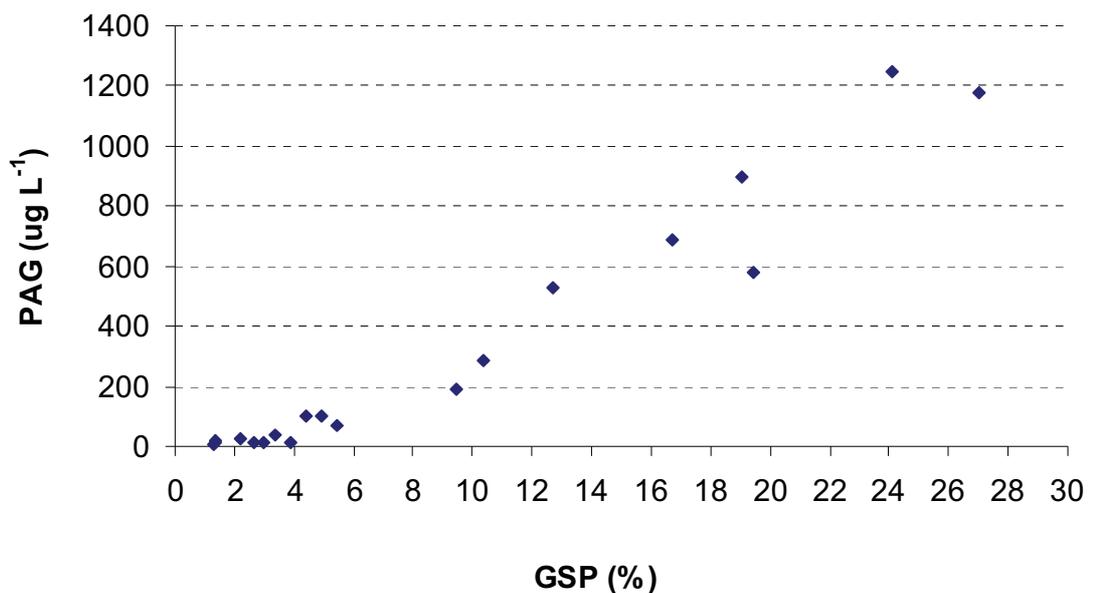


FIGURA 9. Relação entre o P extraído por água (PAG) e o grau de saturação de P (GSP) de amostras de solo de áreas com e sem uso de dejetos animais (locais 1 e 2).

Os resultados deste trabalho confirmam não apenas o "change point" gráfico, como também o limite crítico próximo a  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  para o PAG, que, desta forma, confirma a validade da relação PAG/GSP também para solos argilosos. Muito importante para este trabalho, foi a comprovação da

capacidade dessa relação de distinguir os solos com dejetos daqueles sem dejetos (Tabela 10).

Outro fato relevante apontado neste trabalho, foi de que o "change point" pode ser obtido a partir de várias outras relações, como as seguintes: **(i)** relação entre o P-M1 e GSP (Figura 10); **(ii)** relação entre o PAG e P extraído por NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup> (Figura 11); **(iii)** relação entre o P-M1 e P extraído por NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup> (Figura 12); **(iv)** relação entre o P-M1 e o Pox (Figura 13).

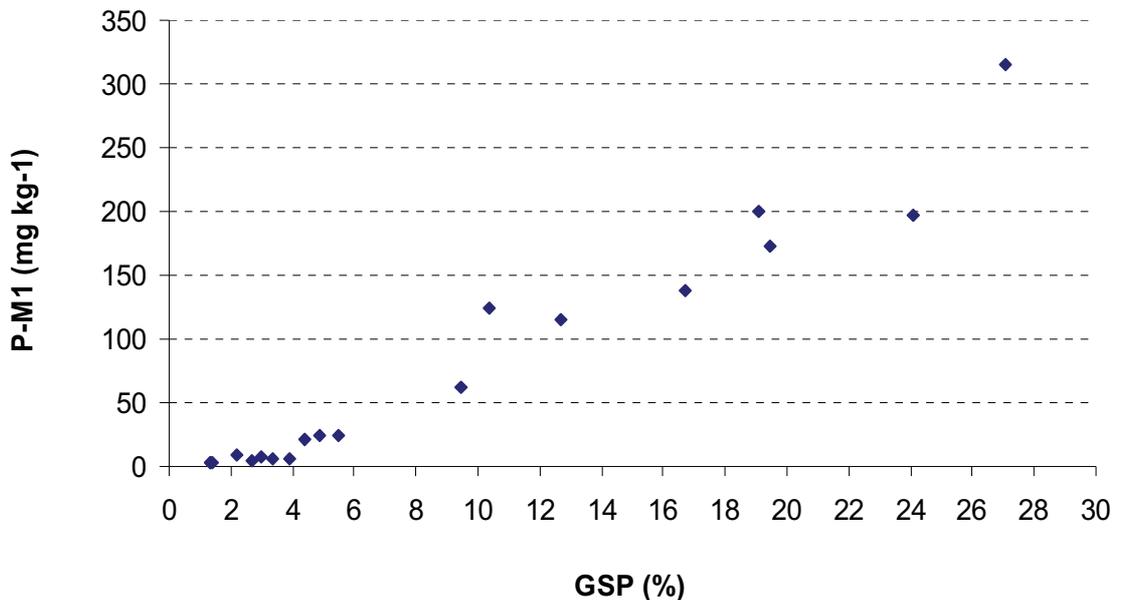


FIGURA 10. Relação entre o P extraído pelo método Mehlich-1 (P-M1) e o grau de saturação de P (GSP) de amostras de solo de áreas com e sem uso de dejetos animais (locais 1 e 2).

Nos estudos considerando o PAG e o P-M1 como variáveis de resposta (Y) e diversas outras variáveis analíticas como preditivas (X), foi consistente a repetibilidade da faixa de 103 a 104 µg L<sup>-1</sup> para o PAG e de 21 a 24 mg kg<sup>-1</sup> para o P-M1 como a posição do "change point" da variável de resposta (Y) nos gráficos (X)\*(Y) (Tabela 10).

A partir dos dados de PAG e de GSP obtidos nesta pesquisa, o GSP pode ser considerado um índice consistente para identificar áreas de diferentes graus de risco quanto à transferência de P para os recursos hídricos, especialmente via escoamento superficial (Beauchemin & Simard, 1999), mostrando-se aplicável a áreas de uso de dejetos animais como fertilizantes.

TABELA 10. Teores de fósforo obtidos em extrações únicas das amostras de solo das áreas com e sem dejetos animais dos locais 1 e 2, relações entre si e com alguns índices derivados

Amostra <sup>(1)</sup>	GSP mmol kg <sup>-1</sup>	PAG µg L <sup>-1</sup>	PAG/ GSP	P-M1 mg kg <sup>-1</sup>	P-M1/ GSP	PM1/ Fe+Al	P-M1/ P-NaOH	PAG/ P-NaOH
CFS	1,31	9,10	6,94	2,93	2,23	0,57	0,86	2,66
VIS	1,38	9,78	7,10	2,67	1,94	0,35	0,73	2,68
GAS	3,89	13,2	3,39	5,38	1,38	1,28	1,37	3,36
GOS2	2,99	13,2	4,41	7,47	2,50	0,80	1,12	1,98
SAS	2,67	15,6	5,85	3,87	1,45	1,08	0,98	3,96
M3S	1,37	19,8	14,5	2,67	1,95	0,64	1,05	7,82
A08C	2,18	26,1	12,0	8,51	3,90	2,29	3,62	11,1
GOS1	3,37	36,4	10,8	5,59	1,66	0,64	0,91	5,94
A07C	5,46	70,0	12,8	23,8	4,36	6,08	4,79	14,1
A06C	4,90	103	21,0	24,2	4,93	6,35	4,45	18,9
A20C	4,40	104	23,6	20,9	4,75	5,62	4,87	24,2
M1C	9,44	189	20,0	62,7	6,64	12,5	6,11	18,4
GOC1	10,4	287	27,6	124	12,0	26,6	15,5	35,8
GOC2	12,7	530	41,8	115	9,11	24,5	11,2	51,2
A02C	19,4	580	29,8	173	8,93	32,2	10,9	36,3
GAC	16,7	688	41,2	138	8,24	31,2	12,4	54,3
A11C	19,1	900	47,2	199	10,5	38,7	15,0	55,8
VIC	27,0	1.174	43,4	316	11,7	59,8	11,1	55,8
A21C	22,0	1.207	54,8	282	12,8	68,5	10,9	113
SAC	24,1	1.247	51,8	198	8,20	40,7	26,5	69,9
A13C	38,8	2.602	67,0	1.590	40,9	304	85,0	139
A01C	39,7	3.648	91,9	2.122	53,5	379	92,4	159

<sup>(1)</sup> Legendas com final S = áreas sem dejetos animais; Legendas com final C = áreas com dejetos.

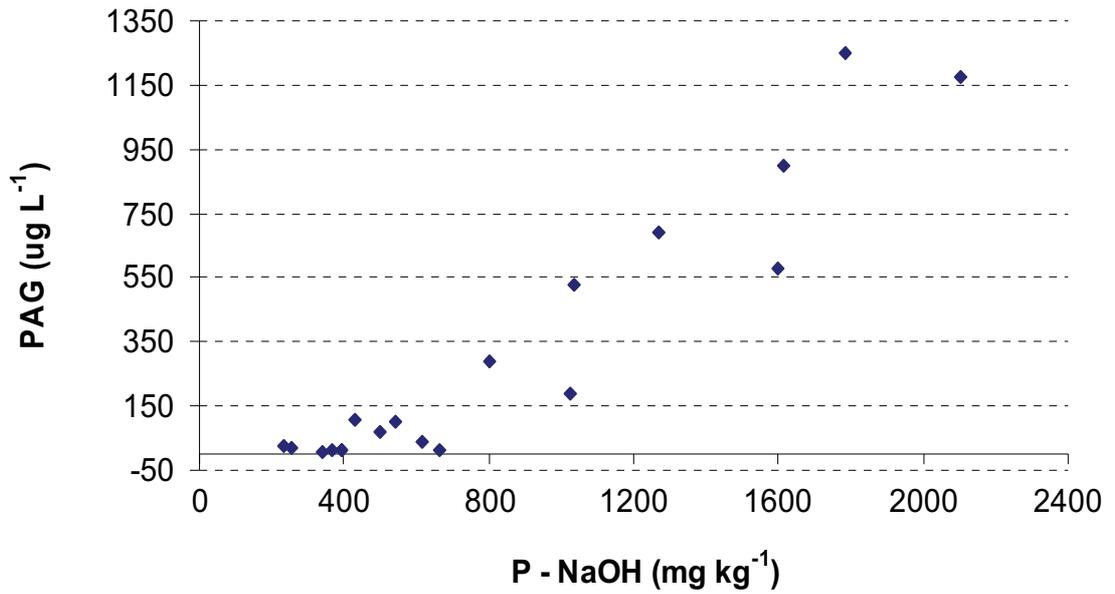


FIGURA 11. Relação entre o P extraído por água (PAG) e o P extraído por NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup> (P-NaOH) de amostras de solo de áreas com e sem uso de dejetos animais (locais 1 e 2).

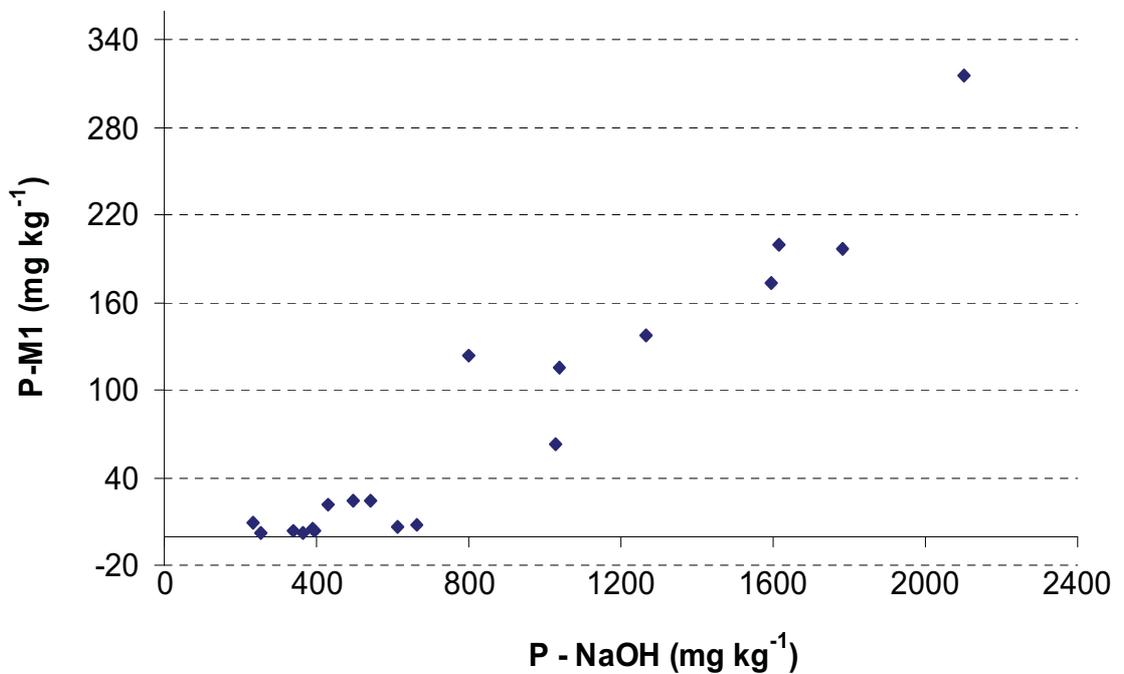


FIGURA 12. Relação entre o P extraído pelo método Mehlich-1 (P-M1) e o P extraído por NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup> (P-NaOH) de amostras de solo de áreas com e sem uso de dejetos animais (locais 1 e 2).

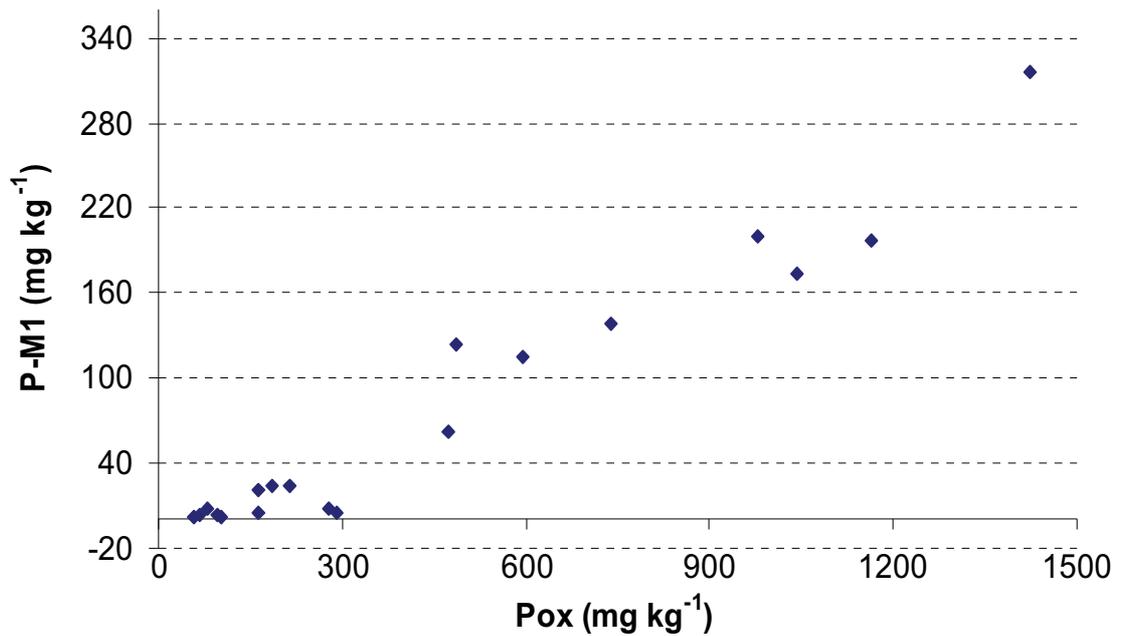


FIGURA 13. Relação entre o P extraído pelo método Mehlich-1 (P-M1) e o P extraído por oxalato de amônio (Pox) de amostras de solo de áreas com e sem uso de dejetos animais (locais 1 e 2).

Com as adaptações metodológicas apresentadas nesta pesquisa, o GSP pode ser determinado pelos laboratórios que realizam análises de solos para fins de diagnóstico da fertilidade do solo, possibilitando-lhes oferecer um serviço adicional já consolidado no âmbito internacional como um índice ambiental (Sharpley et al., 2006). Para os laboratórios que já dispõem de aparelho ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry), este índice será mais facilmente operacionalizado, pois o referido equipamento dispensa a digestão prévia para a determinação do P total nos extratos obtidos com oxalato de amônio. Entretanto, o serviço poderá ser prestado mesmo pelos laboratórios que não dispõem de ICP-OES, quer seja pelas adaptações metodológicas para o GSP ou pelos índices alternativos ao mesmo apresentados nesta pesquisa.

Conforme demonstra-se na Tabela 10, tomando-se como referência as faixas de limites críticos de 102 a 104  $\mu\text{g L}^{-1}$  para PAG e de 4 a 5 para GSP, as faixas equivalentes seriam de 21 a 24 para a relação PAG/GSP, 21 a 24 para P-M1, 4,7 a 4,9 para a relação P-M1/GSP, 5,6 a 6,4 para a relação P-M1/(Feox+Alox), 4,4 a 4,9 para a relação P-M1/P-NaOH e 19 a 24 para a relação PAG/P-NaOH.

Embora o GSP seja o índice preferencial, qualquer uma das relações descritas no parágrafo acima poderia ser utilizada como um índice alternativo ao GSP na indicação de solos que já se enquadrariam como fonte potencial de poluição difusa. Com isso, tendo-se a viabilidade operacional das análises de PAG, P-M1 e P-NaOH e seus baixos custos, os laboratórios prestadores de serviços para fins de diagnóstico da fertilidade de solos poderiam oferecer serviços também para propósitos ambientais.

### **5.7. Teores e frações de cobre e zinco obtidos no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 1**

Visando caracterizar áreas com e sem dejetos animais quanto às formas de Cu e Zn predominantes no solo, foi realizado o fracionamento químico para estes dois metais, usando-se três repetições de laboratório para cada uma das amostras de campo. Na discussão dos dados são abordados primeiramente os resultados para Cu e Zn do local 1, referente à comparação entre áreas de uso continuado de dejetos animais e áreas adjacentes sem uso. Na sequência, são discutidos os dados do local 2, no qual comparam-se duas áreas sem uso de dejetos com nove áreas com uso descontinuado de dejetos e uma área sob a influência de escoamento de águas e sedimentos de área de compostagem de dejetos animais.

Os teores de Cu referentes a cada uma das frações recuperadas no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 1 são apresentados na Tabela 11, na qual encontram-se também os valores obtidos em extração única com HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> (CuD), o Cu total obtido por digestão com água régia (CuT) e a proporção CuD/CuT.

O total de Cu recuperado nas cinco etapas do fracionamento químico ( $\Sigma$ ) e sua proporção em relação ao CuT foi de 100 a 115 %, conforme valores apresentados na coluna  $\Sigma$ /CuT da Tabela 11. Essa diferença de apenas 15 % entre a maior e a menor taxa de recuperação pode ser considerada pequena, tendo-se as dificuldades operacionais aos fracionamentos químicos para metais cátions (Puyeo et al., 2001) e a variação quanto aos atributos e origem das amostras. Em função dessas limitações e da influência do tipo de solo e seu manejo sobre as proporções recuperadas

TABELA 11. Teores de cobre obtidos por fracionamento químico de solo<sup>(1)</sup>, extrações únicas<sup>(2)</sup> e índices derivados para as áreas das quatro propriedades do local 1 (média de três repetições de laboratório por amostra)

Amostra <sup>(3)</sup>	CuF1	CuF2	CuF3	CuF4	CuF5	∑frações F1 a F5	F2+F3	F4+F5	CuT	CuD	∑CuT	CuD/ CuT
	.....mg kg <sup>-1</sup> .....											
	.....%											
VIS	nd	15,3	28,6	49,9	165	259	44,0	215	238	14,1	109	5,93
VIC	nd	31,0	27,6	40,8	155	255	58,6	196	239	19,8	107	8,28
GAS	nd	23,8	19,5	71,1	196	310	43,3	267	296	18,7	105	6,33
GAC	nd	39,8	28,9	57,9	172	298	68,7	230	290	34,6	103	12,0
SAS	nd	11,6	21,1	84,2	158	275	32,7	242	246	10,9	112	4,44
SAC	nd	23,0	32,3	70,0	148	274	55,3	218	238	17,4	115	7,30
GOS1	nd	3,50	27,2	40,7	87	159	30,7	128	149	3,14	106	2,10
GOS2	nd	7,00	24,9	39,8	107	179	31,9	147	179	5,30	100	2,96
GOC1	nd	20,1	37,7	69,4	149	276	57,8	219	273	19,4	101	7,13
GOC2	nd	23,9	40,1	69,6	185	319	64,0	255	285	18,9	112	6,64

<sup>(1)</sup> F1 = Cu solúvel+trocável; F2 = Cu ligado às frações orgânicas; F3 = Cu ligado aos óxidos e hidróxidos não cristalizados; F4 = Cu ligado aos óxidos e hidróxidos cristalizados; F5 = Cu residual; nd = não detectado.

<sup>(2)</sup> CuT = Cu total extraído com água régia; CuD = Cu extraído com HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>.

<sup>(3)</sup> VIS, GAS, SAS, GOS1 e GOS2 = áreas sem uso de dejetos animais; VIC, GAC, SAC, GOC1 e GOC2 = áreas com uso continuado de dejetos.

(Mattias, 2006; Silveira et al., 2006; Girotto et al., 2010), mesmo em amostras de solos de experimentos conduzidos em condições controladas, podem ocorrer variações ainda maiores. Por exemplo, usando protocolo similar àquele desta pesquisa, Souza et al. (2012) realizaram o fracionamento químico de Cu de amostras de solo de experimento conduzido num latossolo tratado com lodo de esgoto e lixo urbano e as taxas de recuperação obtidas foram de 92 a 110 %. Por outro lado, uma possível explicação para os maiores teores de Cu recuperados, em relação àqueles determinados por extração única com água régia, é a de que os sucessivos tratamentos recebidos pelo solo nas quatro etapas anteriores (F1 a F4) tenham tornado mais acessível ao extrator água régia, usado na etapa 5, parte do Cu de formas recalcitrantes remanescentes no solo residual, representado pela fração F5. Assim, tendo-se que a fração F5 foi majoritária quanto ao total de Cu recuperado no fracionamento, que a água régia não é um método capaz de extrair 100 % do Cu existente no solo (McGrath & Cunliffe, 1985) e que todas as áreas analisadas possuem altos teores deste metal, pequenos aumentos nas quantidades extraíveis na F5 justificariam os acréscimos no total recuperado. Além disso, no método de digestão com água régia utilizado nesta pesquisa não foi feito uso do sistema de refluxo, que poderia aumentar os teores de CuT recuperado e, conseqüentemente, reduzir a proporção  $\Sigma/\text{CuT}$ , tornando-a mais próxima de 100 %.

Comparando-se os teores de CuT da Tabela 11 com os valores orientadores para solos, estabelecidos na Resolução 420 do CONAMA (Brasil, 2009), todos eles estão acima do limite de prevenção que é de  $60 \text{ mg kg}^{-1}$  e apenas em uma das 4 propriedades, os teores estão abaixo do limite de investigação que é de  $200 \text{ mg kg}^{-1}$ . Destaca-se, porém, que independentemente dos aportes de origem antrópica, os solos do local 1, pelo seu material de origem, já são naturalmente ricos em Cu. Para três tipos de solo desse local (nitossolos, cambissolos e latossolos) Mattias (2006) encontrou teores médios de CuT de 161 a  $179 \text{ mg kg}^{-1}$ . Assim, antes de enquadrar qualquer solo do local 1 e da região onde o mesmo se insere, como estando acima ou abaixo dos limites de prevenção e investigação estabelecidos na Resolução 420 do CONAMA, pressupõe-se ser necessário

aguardar como essa questão será equacionada pelos órgãos ambientais. Conforme prevê o Art. 8º da referida resolução, os valores de referência de qualidade do solo para substâncias químicas naturalmente presentes no solo serão estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes dos Estados e do Distrito Federal, em até 4 anos após a publicação da resolução, ocorrida em 30 de dezembro de 2009.

As proporções de cada fração em relação ao total de Cu recuperado no fracionamento químico do solo do local 1 constam na Figura 14, enquanto os teores correspondentes encontram-se na Tabela 11.

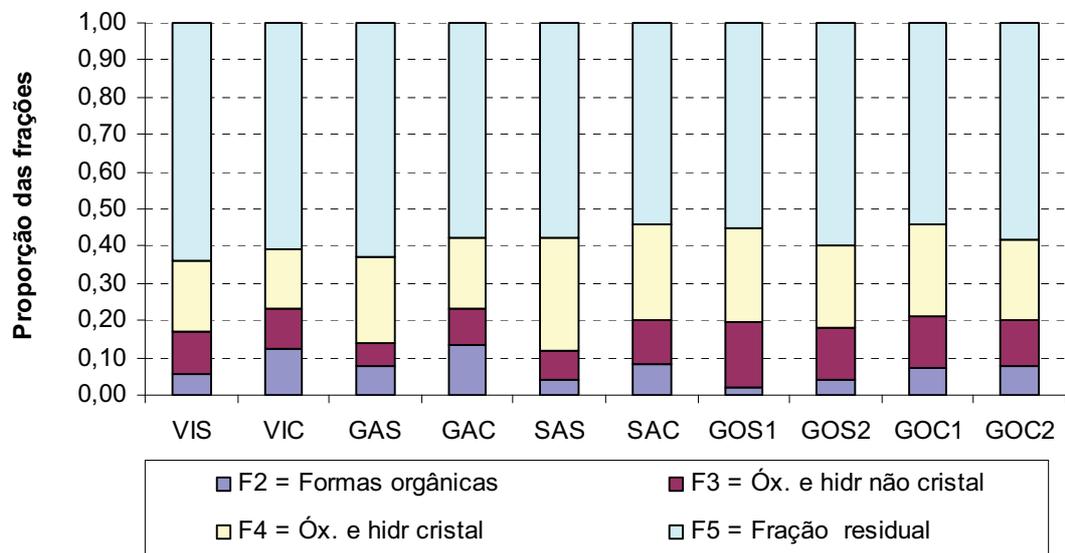


FIGURA 14. Formas de Cu e suas proporções em relação ao total de Cu recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 1.

Sobre as proporções do Cu de cada fração em relação ao total de Cu recuperado no fracionamento químico, a característica marcante foi a não detecção de Cu em formas trocáveis (F1) e sua predominância na fração F5, com mais de 50 %, ou seja, em formas mais estáveis, tanto para os solos com dejetos quanto para aqueles sem dejetos (Figura 14). Esses resultados confirmam o observado por Silveira et al. (2006) quanto à predominância do Cu na fração residual. A segunda fração mais importante, com percentuais entre 20 e 30, conforme a área considerada, foi a do Cu ligado aos óxidos e hidróxidos cristalizados (F4), significando, com isso, que mais de 75 % do Cu encontra-se em formas recalcitrantes, em todas as áreas. A proporção da

fração F2 (formas orgânicas) foi de 2 a 8 % para oito das 10 áreas, enquanto a fração F3 (óxidos e hidróxidos não cristalizados) esteve entre 10 e 17 % para oito das 10 áreas. Outro fato a destacar é o de que, comparativamente às áreas sem dejetos, aquelas com dejetos apresentaram maior proporção de Cu na fração associada à matéria orgânica (MO) (F2), contribuindo para o decréscimo na proporção das formas recalcitrantes (F4+F5), confirmando relatos de que o uso desses resíduos pode alterar as frações predominantes de Cu no solo (Giroto et al., 2010).

Quanto à proporção das formas mais reativas (F2 + F3) em relação às recalcitrantes (F4+F5), observa-se na Figura 15 que nas quatro

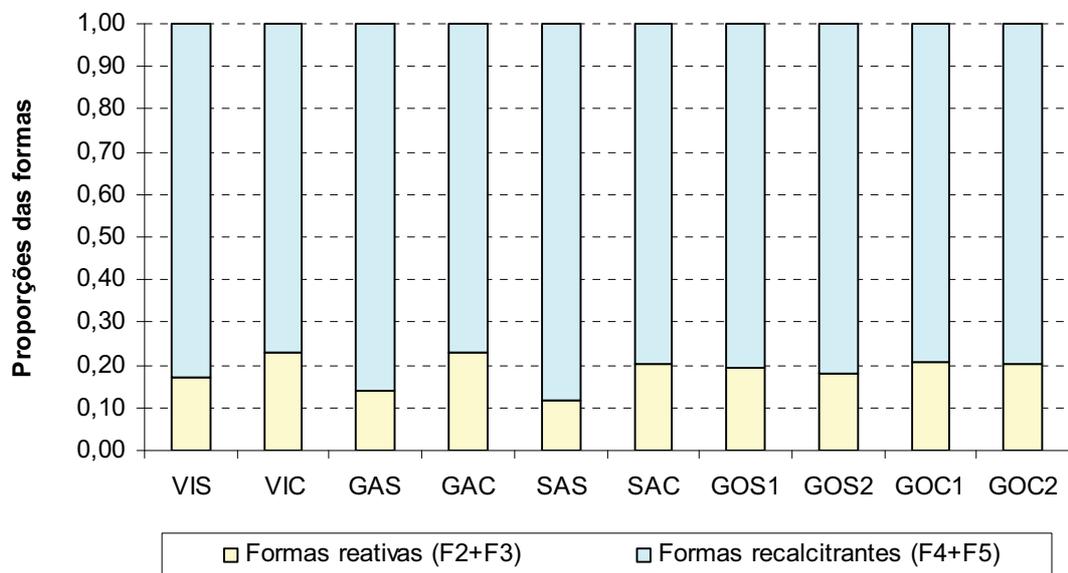


FIGURA 15. Frações reativas (F2+F3) e recalcitrantes (F4+F5) do Cu e suas proporções em relação ao total de Cu recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 1.

propriedades a fração mais reativa foi maior nas áreas com dejetos do que nas áreas sem dejetos, mesmo na propriedade 4 onde as diferenças foram menores, principalmente em relação à área sem dejetos GOS1. Esses resultados confirmam que o uso de dejetos animais como fertilizantes do solo por longos períodos pode causar alterações nas formas de Cu e Zn 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 região do local 1 (bacia do Lajeado Fragosos), relatou a predominância de rochas basálticas e altos teores de Cu total em solos sem adição de dejetos. 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 de CuD excedem em muito o teor de  $0,40 \text{ mg kg}^{-1}$ , 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 agrônômico, as consequências dos excedentes de Cu podem ser diminuídas, mediante o cultivo de plantas de genótipos mais tolerantes, considerando-se que para determinadas condições edafoclimáticas, tais consequências são planta-dependentes (Hamon et al., 1999; Seganfredo, 2002; Seganfredo, 2006; Hooda, 2010). Entretanto, sob o ponto de vista de qualidade ambiental, a situação é mais complexa, pois, mesmo admitindo-se que no âmbito regional haveriam organismos do solo e aquáticos seletivamente adaptados aos excedentes de Cu, a transferência deste 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 (Beegle et al., 2000; 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).

Um índice com potencial de uso para fins ambientais relativo ao Cu em áreas de uso de dejetos animais como fertilizante é a relação CuD/CuT,

pelo consistente padrão de menores valores para as áreas sem dejetos comparativamente às áreas com dejetos (Tabela 11). Futuros testes sobre a validade desse potencial índice se justificam pela facilidade de sua obtenção em laboratório e pelos resultados serem originários de áreas com uso contínuo, que é a situação predominante nas regiões de produção intensiva.

A taxa de recuperação de Zn (Tabela 12), relacionando-se o total de Zn obtido nas cinco etapas do fracionamento químico (F1 a F5) com o Zn determinado em digestão única com água régia (ZnT), apresentou sete valores entre 109 a 117 %, sendo os restantes 120, 124 e 136 %, conforme verifica-se na coluna  $\Sigma/ZnT$  da Tabela 12. Excluindo-se o valor de 136 % para a área SAC, a diferença entre a maior e a menor taxa de recuperação de Zn foi de 15 % ou seja, equivalente àquela do Cu. Considerando a consistência de maiores valores recuperados no fracionamento químico em relação à extração única e às dificuldades operacionais inerentes aos trabalhos dessa natureza (Pueyo et al., 2001), a amplitude de variação das taxas de recuperação obtidas nesta pesquisa, da mesma forma que aquelas obtidas para o Cu, pode ser considerada aceitável. Fato importante a destacar é o de que a maior taxa de recuperação de Zn ocorreu justamente na área SAC, na qual os teores de ZnT são expressivamente maiores que aqueles das outras nove áreas. Os maiores teores de ZnT desta área justificam-se pelo tipo de dejetos utilizados, que são originários de propriedade dedicada à criação de suínos até a idade de 60 dias, fase na qual os animais recebem rações com altos teores de Zn (Cristani, 1997; Bertol & Brito, 1998; Arantes et al., 2007). Tendo-se a baixa taxa de aproveitamento deste metal pelos animais, os percentuais de excreção nesta fase de criação geralmente atingem entre 90 e 97 %, de maneira que praticamente toda a quantidade ingerida será transferida aos dejetos (Marcato, 1997).

Comparando-se os teores de ZnT da Tabela 12 com os valores orientadores para solos estabelecidos na Resolução 420 do CONAMA (Brasil, 2009), todos eles estão abaixo do limite de prevenção que é de  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ . Entretanto, tendo-se que na sua condição natural, alguns solos da região onde se inserem as propriedades do local 1 possuem teores de ZnT superiores a  $143 \text{ mg kg}^{-1}$  (Mattias, 2006), valem as mesmas observações relativas ao CuT

TABELA 12. Teores de zinco obtidos por fracionamento químico de solo<sup>(1)</sup>, extrações únicas<sup>(2)</sup> e índices derivados para as áreas do local 1 (média de três repetições de laboratório por amostra)

Amostra <sup>(3)</sup>	ZnF1	ZnF2	ZnF3	ZnF4	ZnF5	$\sum$ frações F1 a F5	F1+F2+F3	F4+F5	ZnT	ZnD	$\sum$ ZnT	ZnD/ZnT
	.....mg kg <sup>-1</sup> .....											
	.....%											
VIS	1,53	1,94	1,24	25,6	102	132	4,71	127	121	2,01	109	1,66
VIC	11,3	53,8	3,18	26,5	100	195	68,2	127	162	9,73	120	5,99
GAS	2,78	5,93	2,35	41,4	111	164	11,1	152	142	3,15	115	2,23
GAC	5,09	57,8	2,03	35,4	116	216	65,0	151	187	10,1	116	5,40
SAS	0,78	23,6	1,75	69,7	106	202	26,1	176	172	7,34	117	4,28
SAC	5,56	161	5,49	47,3	107	326	172	154	239	22,0	136	9,19
GOS1	3,90	50,9	4,52	38,7	102	200	59,3	140	176	15,1	113	8,58
GOS2	3,15	14,6	1,40	30,7	111	161	19,1	142	142	5,92	113	4,16
GOC1	0,67	60,3	2,28	40,5	101	205	63,2	142	188	9,04	109	4,81
GOC2	1,00	57,8	1,99	51,4	126	239	60,8	178	194	8,92	123	4,60

<sup>(1)</sup> F1 = Zn solúvel+trocável; F2 = Zn ligado às frações orgânicas; F3 = Zn ligado aos óxidos e hidróxidos não cristalizados; F4 = Zn ligado aos óxidos e hidróxidos cristalizados; F5 = Zn residual.

<sup>(2)</sup> ZnT = Zn total extraído com água régia; ZnD = Zn extraído com HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>.

<sup>(3)</sup> VIS, GAS, SAS, GOS1 e GOS2 = áreas sem uso de dejetos animais; VIC, GAC, SAC, GOC1 e GOC2 = áreas com uso continuado de dejetos.

apresentadas anteriormente neste mesmo item. Com isso, também para o Zn pressupõe-se ser necessário aguardar como essa questão será equacionada pelos órgãos ambientais.

Sobre os maiores teores de Zn recuperados no fracionamento químico em relação àqueles determinados por extração única com água régia, a possível explicação é a mesma apresentada anteriormente para o Cu, uma vez que os dois metais foram determinados nas mesmas alíquotas de cada uma das frações.

As proporções de Zn obtidas em cada fração e sua participação em relação ao total do Zn recuperado no fracionamento químico do solo das áreas do local 1 são apresentadas na Figura 16.

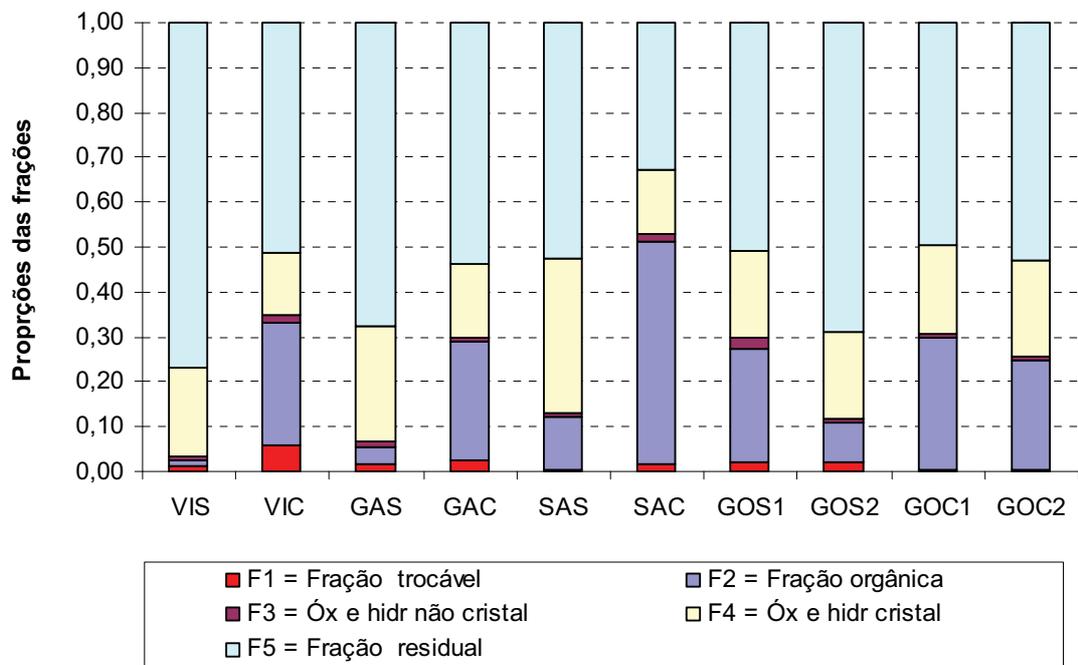


FIGURA 16. Formas de Zn e suas proporções em relação ao total de Zn recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 1.

Quanto às frações predominantes, o comportamento do Zn foi similar àquele do Cu, com a F5 participando com mais de 50 %, exceto em duas áreas com dejetos, sendo elas a GOC1 com 49,4 % e a SAC com 32,7 % (Figura 16). Outra semelhança em relação aos resultados obtidos para o Cu foi a presença de expressivas quantidades de Zn nas frações F2 e F4, porém, diferentemente do observado para o Cu, houve a detecção de Zn na fração F1

e a baixa proporção de Zn na fração F3. Na comparação entre áreas com e sem dejetos para a fração F2, a proporção de Zn nas áreas com dejetos foi expressivamente maior que naquelas sem dejetos, nas quatro propriedades amostradas, quando tomada a GOS2 como referência de área em dejetos para a propriedade 4. Nesta propriedade, a área de mata primária (GOS1) apresentou Zn na fração F2 similar àquele das duas áreas com dejetos (GOC1 e GOC2). Destaca-se, no entanto, que a área GOS1 é atípica em relação àquelas predominantes na região, pelo seu alto teor de Corg (Tabela 2), fator este que explica a sua alta proporção de Zn na fração F2 e confirma a importância da MO na retenção de Zn no solo. Quanto ao Zn da fração F3, apesar dos baixos valores dificultarem a visualização das diferenças graficamente em três das quatro propriedades, as proporções de Zn nos solos das áreas com dejetos foram maiores do que aquelas verificadas nas áreas sem dejetos. As diferenças podem ser melhor observadas na Tabela 12.

A presença de Zn na fração F1, diferentemente do Cu, que não foi detectado nesta fração, pode ser atribuída à menor reatividade do Zn e à diminuição da afinidade do Zn pelos óxidos de Fe em função do pH inferior a 7,0, que resultam em maior facilidade de dessorção do Zn comparativamente ao Cu (Agbenin & Olojo, 2004). Ao se aplicar dejetos animais ao solo, adiciona-se simultaneamente Cu e Zn num ambiente onde esses elementos já competem entre si e com outros metais pelos sítios de adsorção. Nessa situação, o Cu, que é mais reativo, terá preferência na reação com a MO e com os óxidos, restando ao Zn se associar aos sítios de menor reatividade (Agbenin & Olojo, 2004). Assim, encontrando-se menos fortemente ligado à MO coloidal e/ou aos colóides minerais do solo, o Zn estará mais acessível a extratores menos agressivos, como o  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , usado na fração F1 desta pesquisa. Na fração F2, as maiores proporções de Zn na maioria das áreas com dejetos em relação àquelas sem dejetos sugerem valer a mesma explicação apresentada para a fração F1. Uma segunda possibilidade seria a de que o extrator NaClO usado na etapa 2 (F2) teria extraído praticamente todo o Zn associado aos óxidos, de maneira que, independente do extrator da fração F3 (oxalato de amônio) ser eficiente na dissolução dos óxidos não cristalizados (Tedesco et al., 1995; Agnebin & Olojo, 2004; Silveira et al., 2006) teria restado pouco Zn

nos extratos da fração F3, justificando os baixos valores de Zn obtidos na mesma.

Devido ao método de Silveira et al. (2006) ser uma proposta recente, poucas são as referências para a comparação da participação de cada uma das frações no total recuperado, mesmo para Cu e Zn, metais para os quais o método foi proposto, especialmente quanto às proporções das frações F2 e F3. Entretanto, na pesquisa de Silveira et al. (2006), em três de dez solos, a participação da fração F3 foi inferior a 5 % e, em mais três deles, inferior a 10 %. Além disso, os referidos autores citam outras referências relatando predominância do Zn nas formas recalcitrantes e participação inferior a 10 % da fração ligada aos óxidos. Quanto às pesquisas ora relatadas, mostra-se improvável um eventual erro metodológico para os baixos valores do Zn na fração F3, tendo-se que a tendência se repetiu para outras 12 amostras analisadas em separado e com outros reagentes químicos. Outra razão para afastar um eventual erro está na proporção do Zn recuperado no fracionamento químico em relação ao Zn obtido por digestão com água régia ( $\Sigma/ZnT$ ) (Tabela 12), pois seus valores são compatíveis com aqueles esperados para este tipo de trabalho (Quevauviller, 2002; Sutherland & Tack, 2002; Davidson et al., 2004).

Os resultados desta pesquisa concordam com aqueles obtidos em fracionamento químico de Zn realizado por Giroto et al. (2010), em experimento conduzido num Argissolo Vermelho distrófico arênico, quanto ao expressivo aumento das formas mais facilmente disponíveis de Zn causado pelos dejetos animais em relação às formas recalcitrantes, comparando-se áreas com e sem dejetos. Entretanto, enquanto no presente trabalho a proporção de Zn na fração orgânica (F2) das áreas com dejetos foi superior a 25 % (Figura 16), na pesquisa de Giroto et al. (2010), a proporção média de Zn da fração orgânica da camada 0-20 cm foi inferior a 1,6 %. Tendo-se que a média da proporção da fração mineral obtida pelos citados autores foi de cerca de 38 %, reforça-se a pertinência da hipótese de que a baixa participação da fração F3 nesta pesquisa é consequência da sua remoção na etapa anterior pelo NaClO. Esta hipótese se justifica pelo fato de que no método utilizado por Giroto et al. (2010) a fração dos metais ligados à MO foi extraída após a fração ligada aos óxidos (extraída por cloridrato de hidroxilamina em meio ácido

acético), sequência essa que é utilizada também no protocolo BCR (Community Bureau of Reference, atualmente denominado Standards, Measurements and Testing Programme), procedimento de referência usado na União Europeia para o fracionamento de metais em solos e sedimentos (Quevauviller, 2003; Sutherland & Tack, 2002).

Analisando-se as proporções das formas mais reativas de Zn em relação às recalcitrantes, verifica-se, na Figura 17, que predominaram as recalcitrantes, sendo que na soma das frações F4 e F5 o único valor abaixo de

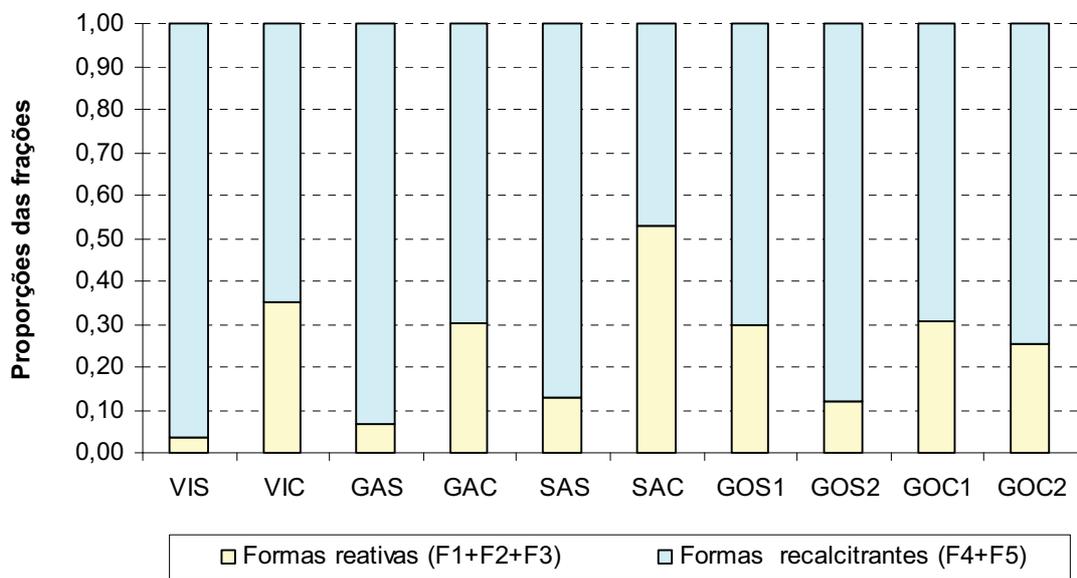


FIGURA 17. Formas reativas (F1+F2+F3) e recalcitrantes (F4+F5) do Zn e suas proporções em relação ao total de Zn recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 1.

50 % ocorreu na área SAC. Nesta área, 67,3 % do Zn encontrou-se nas frações reativas e isso pode ser justificado pelo tipo de dejetos utilizados na mesma, que são originários de instalações dedicadas à criação de suínos até a idade aproximada de 60 dias. Nesta fase de crescimento, os teores de Zn nas rações são muito superiores àqueles das rações de animais em terminação, sendo frequentes os teores de 2.000 a 3.000 mg Zn kg<sup>-1</sup> de ração principalmente no período próximo ao desmame, podendo atingir até 4.500 mg Zn kg<sup>-1</sup> de ração (Bertol & Brito, 1998; Rutz et al., 2001; Arantes et al., 2007). Outro aspecto relevante observado na Figura 17 é o de que nela se expressam, mais nitidamente do que na Figura 16, os contrastes entre áreas

com e sem dejetos, evidenciando-se com isso que o uso desses resíduos como fertilizantes do solo pode alterar as formas de Zn no solo, aumentando as proporções das formas mais facilmente disponíveis, da mesma forma como ocorreu para o Cu.

Outrossim, destaca-se que apesar das proporções serem baixas, os teores de Zn da fração F1, mesmo sendo extraídos com sal neutro, são excessivamente altos, se tomado como referência o limite crítico de disponibilidade de Zn da classe alta para fins de recomendações de adubação para a região sul do Brasil (Comissão de Química e Fertilidade do Solo RS/SC, 2004), que é de  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tabela 12). Ainda que os métodos de extração não sejam os mesmos, a comparação se mostra útil para fins ambientais, tendo-se que o limite crítico anteriormente referido foi estabelecido com base no ácido forte diluído HCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , que possui maior poder de remoção de Zn do solo do que o sal neutro  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  utilizado na fração F1.

Da mesma maneira que o sugerido para a relação CuD/CuT, mereceria estudos subsequentes, visando propósitos ambientais, a relação entre as formas de Zn extraíveis por HCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e o teor total de Zn extraído por água régia (ZnD/ZnT). Excluindo-se a área GOS1, já explicada na discussão dos atributos químicos do local 1 como sendo atípica, este índice foi capaz de discriminar as áreas com dejetos das suas adjacentes sem dejetos, conforme observa-se na coluna ZnD/ZnT da Tabela 12.

Da mesma forma como ocorre para o Cu, os excedentes de Zn geram preocupação tanto sob o ponto de vista de nutrição de plantas, quanto ambiental. Portanto, valem as mesmas ponderações apresentadas na seção acima referente ao Cu, destacando-se, porém, quanto à necessidade de maior cuidado com o Zn, em função de sua maior mobilidade no ambiente, comparativamente àquela do Cu (Hooda, 2010; Tack, 2010).

#### **5.8. Teores e frações de cobre e zinco obtidas no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2**

Os teores de Cu recuperados no fracionamento químico das amostras de solo do local 2 são apresentados na Tabela 13, na qual incluem-se também aqueles de CuD, CuT e a relação CuD/CuT.

TABELA 13. Teores de cobre obtidos por fracionamento químico do solo<sup>(1)</sup>, extrações únicas<sup>(2)</sup> e índices derivados para as áreas do local 2 (média de três repetições de laboratório por amostra)

Amostra <sup>(3)</sup>	CuF1	CuF2	CuF3	CuF4	CuF5	∑frações F1 a F5	F2+F3	F4+F5	CuT	CuD	∑ /CuT	CuD/ CuT
	.....mg kg <sup>-1</sup> .....											%.....
M3S	nd	18,6	18,2	40,2	183	260	36,8	223	272	10,1	96	3,70
CFS	nd	25,9	19,6	41,1	158	244	45,5	199	247	16,8	99	6,80
M1C	nd	28,0	21,6	53,5	183	286	49,6	236	303	19,4	94	6,39
A08C	nd	16,8	14,2	19,0	117	167	31,0	136	158	7,93	106	5,01
A20C	nd	12,5	15,3	20,2	106	154	27,8	127	157	8,58	98	5,46
A06C	nd	13,7	14,2	21,8	121	170	27,9	142	156	9,92	109	6,36
A07C	nd	13,6	16,6	12,2	115	158	30,2	128	157	9,63	100	6,12
A11C	nd	39,4	19,5	26,4	149	234	59,0	175	237	13,3	99	5,63
A02C	nd	38,5	21,6	40,7	156	257	60,2	197	253	28,2	102	11,2
A21C	nd	16,3	28,4	25,8	117	188	44,7	143	185	8,63	101	4,65
A13C	nd	43,3	71,2	59,3	176	349	114	235	335	39,3	104	11,7
A01C	nd	44,3	57,3	49,5	169	320	102	219	313	29,6	102	9,46

<sup>(1)</sup> F1 = Cu solúvel+trocável; F2 = Cu ligado às frações orgânicas; F3 = Cu ligado aos óxidos e hidróxidos não cristalizados; F4 = Cu ligado aos óxidos e hidróxidos cristalizados; F5 = Cu residual; nd = não detectado.

<sup>(2)</sup> CuT = Cu total extraído com água régia; CuD = Cu extraído com HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>.

<sup>(3)</sup> M3S e CFS = áreas sem uso de dejetos animais; M1C = área de mata sob influência do escoamento de águas e sedimentos de área de compostagem; A08C, A20C, A06C, A07C, A11C, A02C, A21C, A13C e A01C = áreas com uso de dejetos animais por 10 anos, seguidos de oito anos de pousio.

A soma de todas as formas de Cu recuperadas nas frações F1 a F5 ( $\Sigma$ ) e sua relação com o total de Cu determinado em digestão única com água régia (CuT) situou-se entre 94 e 109 % (coluna  $\Sigma$ /CuT da Tabela 13). A amplitude entre a maior e a menor taxa de recuperação do local 2 foi de 15 %, sendo, coincidentemente, a mesma verificada para as taxas de recuperação do Cu do local 1. Entretanto, enquanto para todas as áreas do local 1 os valores superaram 100 %, em cinco áreas do local 2 os percentuais foram inferiores a 100 %, embora mereça destaque o fato de duas dessas áreas apresentarem 99 %, uma 98 % e as outras duas 94 e 96 % (Tabela 13). Uma possível explicação para as taxas de recuperação de Cu um pouco menores para o local 2 em relação ao local 1 está nos seus menores teores na soma das frações F4 e F5. Isso diminuiria a relação  $\Sigma$ /CuT no caso de aumento da eficiência da água régia na extração do Cu remanescente nos resíduos como consequência da diminuição da recalcitrância das formas de Cu restantes após os sucessivos ataques dos extratores usados nas etapas 1 a 4, referentes às frações F1 a F4. A explicação ora apresentada corrobora a justificativa apresentada para as maiores taxas de recuperação do Cu das amostras de solo do local 1

Sobre comparações dos teores de CuT da Tabela 13 com os valores orientadores para solos estabelecidos na Resolução 420 do CONAMA (Brasil, 2009), todas as áreas com e sem dejetos apresentaram teores acima do valor de prevenção  $60 \text{ mg kg}^{-1}$ . Os valores de investigação foram ultrapassados pelas duas áreas sem dejetos (M3S e CFS), pela área de mata impactada por águas e sedimentos de pilhas de compostagem de dejetos animais e pelas áreas com dejetos animais A11C, A02C, A13C e A01C. Tendo-se que o material de origem dos solos da região onde se insere o local 2 são naturalmente ricos em Cu (Mattias, 2006), aplicam-se as mesmas observações apresentadas no item 5.7., quanto ao seu enquadramento como acima ou abaixo dos limites de prevenção e/ou investigação.

As proporções de cada uma das frações em relação ao total de Cu recuperado no fracionamento químico do solo das áreas do local 2 encontram-se na Figura 18.

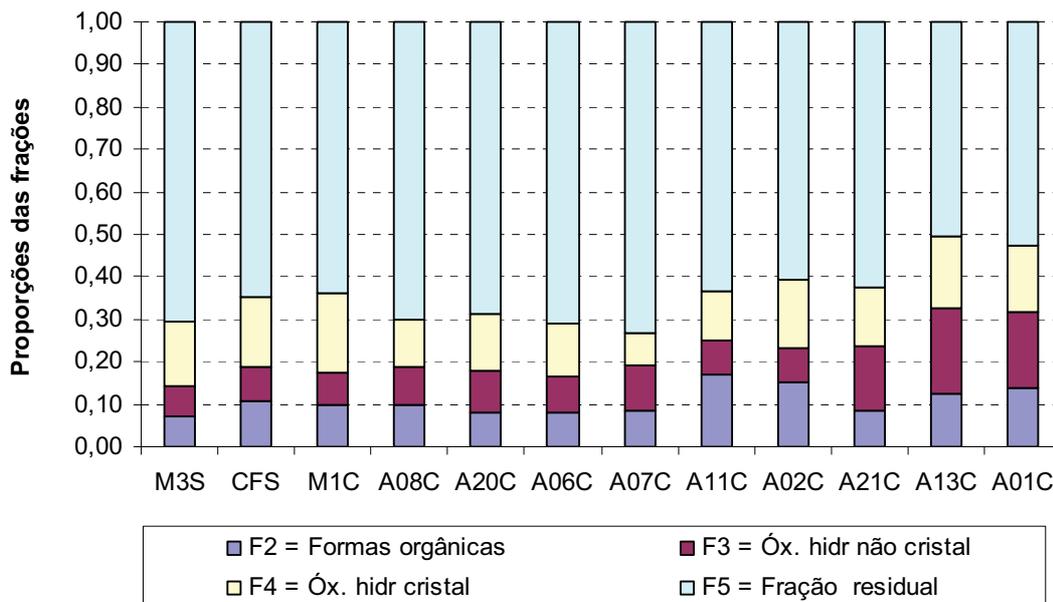


FIGURA 18. Formas de Cu e suas proporções em relação ao total de Cu recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2.

Da mesma forma que para o local 1, não foi detectado Cu na fração F1 e repetiu-se a predominância das formas recalcitrantes, com a fração F5 participando com mais de 50 % do total recuperado, tanto nas duas áreas sem dejetos (M3S e CFS) quanto nas nove áreas com dejetos A08C, A20C, A06C, A07C, A11C, A02C, A21C, A13C, A01C e na área de mata sob a influência de dejetos M1C. Quanto às demais frações, suas participações no total recuperado foram dependentes da área considerada. Entretanto, a tendência predominante foi de que as áreas com maiores teores de CuD foram também aquelas com as maiores proporções de Cu nas frações F2 e F3. Como tendência geral houve, portanto, concordância entre os valores de Cu obtidos por extração única com HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> (CuD) e os valores de Cu das formas mais facilmente disponíveis obtidas no fracionamento químico que foram as frações F2 e F3 (Tabela 13). Também como tendência geral, nota-se que a proporção da fração F3 foi similar para todas as áreas com e sem dejetos, exceto para aquelas com teores de CuD destacadamente maiores, que são a A21C, A13C e A01C (Figura 18). Outra semelhança é a proporção da fração F2, que esteve ao redor de 10 % em nove das 12 áreas, sendo diferentes as áreas A11C, A02C e A01C. Quanto à fração F4, as áreas com as menores proporções nesta fração são também aquelas de menores teores de CuD.

Na comparação entre áreas com e sem dejetos, a análise priorizará as proporções das frações F2 e F3, por serem aquelas potencialmente disponíveis sob o ponto de vista ambiental (Camargo et al., 2001; Silveira et al., 2006; Tack, 2010). Para a fração F2, se tomada como referência de área sem dejetos a amostra CFS, diferenças expressivas são verificadas apenas quando esta é comparada com às áreas A11C, A02C, A13C e A01C. No entanto, quando tomada como referência a amostra M3S, verifica-se diferenças importantes também em relação às amostras CFS, M1C e A08C (Figura 18).

As expressivas proporções de Cu nas frações F2 e F3 (Figura 18) confirma a competitividade do Cu e a alta reatividade dos óxidos. A competitividade do Cu se configura a partir da presença de Cu nas duas frações, frente a um sistema competitivo com outros cátions, destacando-se Ca, Mg, Zn e Al. Por sua vez, a alta reatividade dos óxidos se caracteriza pela presença de Cu na fração F3, pois se os óxidos não possuíssem alta reatividade, seria baixo o valor do Cu extraído desta fração. Isso não exclui, no entanto, a possibilidade de que parte do Cu que estaria mais fracamente associado aos óxidos tenha sido extraída na etapa 2 (F2), conforme razões expostas na discussão relativa à Figura 16.

Os valores de Cu das áreas com e sem dejetos do local 2 e a relação entre as frações reativas e recalcitrantes podem ser visualizados mais apropriadamente na Figura 19, onde verifica-se uma tendência mais definida de maiores teores de Cu nas frações reativas para as áreas com dejetos em relação à área sem dejetos M3S. Se tomada como referência de área sem dejetos a amostra CFS, diferenças expressivas em relação a esta verificam-se apenas quanto às áreas A11C, A02C, A21C, A13C e A01C para mais e às amostras M3S, M1C, A08C, A20C e A06C para menos. Destaca-se, no entanto, que a amostra CFS não é originária de mata como a M3S, mas de antiga lavoura e, por essa razão, embora não tenha recebido Cu via dejetos, pode ter recebido este elemento via fertilizantes formulados usado nos cultivos anteriores. A maior proporção de formas reativas da CFS em relação à M3S corrobora os maiores teores de CuD dessa área, havendo, portanto, concordância entre estes dois indicadores de formas mais facilmente disponíveis. A CFS, além do maior teor de Corg (Tabela 3), possui também maior soma Fe+Al extraídos por oxalato de amônio, fato que lhe confere

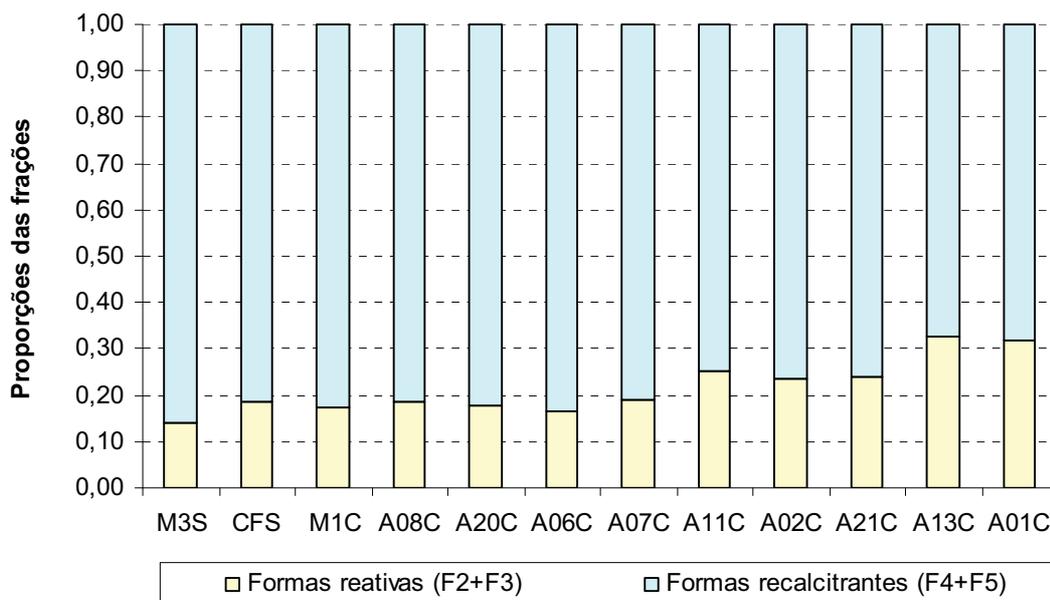


FIGURA 19. Frações reativas (F2+F3) e recalcitrantes (F4+F5) do Cu e suas proporções em relação ao total de Cu recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2.

maior quantidade de sítios potencialmente reativos para metais (Alloway, 1995; Hooda, 2010; Laing, 2010; Tack, 2010). Juntando-se a isso, o mais baixo pH da área CFS (5,2) é outro fator que potencialmente lhe favorece quanto à disponibilidade de Cu, comparativamente à área M3S que possui pH 6,2 (Abreu et al., 2007; Camargo et al., 2001). Por outro lado, merece destaque o fato de que a CFS apresentou maior teor de Fe+Al extraídos por oxalato de amônio ( $5.985 \text{ mg kg}^{-1}$ ) do que a M3S ( $4.987 \text{ mg kg}^{-1}$ ), contrastando com sua proporção de Cu na fração F3 que foi equivalente àquela da M3S. Considerando-se a pouca diferença quanto aos teores de Corg entre a CFS e a M3S, a maior proporção de Cu na fração F2 para a CFS reforça a hipótese de que parte do Cu ligado aos óxidos teria sido extraído na etapa 2 (F2), justificando assim a baixa proporção de Cu na fração F3, conforme ponderado na discussão dos resultados da Figura 16.

Com base na relação entre as frações reativas (F2+F3) e recalcitrantes (F4+F5) e na comparação das áreas com dejetos em relação à área sem dejetos M3S, pode-se concluir que os dejetos animais podem alterar as formas predominantes de Cu no solo e esta alteração persiste por longo prazo (Tabela 13). Tendo-se que as áreas com e sem dejetos estão localizadas no mesmo tipo de solo, as diferenças entre elas quanto à predominância das

frações podem ser explicadas pela falta de homogeneidade na distribuição dos dejetos na área e pelas perdas de solo via erosão. Esses dois fatores resultam, mesmo no curto prazo, em subáreas com diferenças em seus atributos químicos dentro de uma mesma lavoura e tais diferenças determinam variabilidade espacial quanto aos teores de Cu e também de outros metais (Sharpley, 1995; Camargo et al., 2001; Sims et al., 2002).

Sob o ponto de vista ambiental, apesar de não ter sido detectado Cu na fração F1, que representa as formas menos fortemente associadas aos sítios reativos do solo, justifica-se um alerta sobre os riscos de transferências aos recursos hídricos, principalmente via escoamento superficial. A partir do fato de que o material de origem predominante na região é o basalto e que esse é rico em Cu (Mattias et al., 2010) e, que os dejetos animais causaram expressivo aumento nas proporções de Cu das frações F2 e F3, torna-se aconselhável que as quantidades de Cu aplicadas ao solo via dejetos não ultrapassem excessivamente àquelas removidas pelas plantas. Tendo-se que parte expressiva do Cu presente nas frações F2 e F3 pode ser disponibilizada no ambiente em prazos relativamente curtos, pela reversibilidade das reações do Cu com a MO (F2) e com os óxidos (F3) (Camargo et al., 2001; Abreu et al., 2007; Hooda 2010; Laing, 2010; Tack, 2010), a referida precaução contribuiria para prolongar o tempo de uso dos dejetos animais como fertilizantes do solo numa mesma área. Além disso, quanto menor o acúmulo, maiores as chances de remoção dos excedentes de Cu usando-se plantas com alta capacidade de extração desse elemento, o que também prolongaria o uso dos dejetos.

Um índice relativo ao Cu de interesse de estudos adicionais para fins ambientais é a relação  $CuD/CuT$ , pois a mesma foi capaz de discriminar todas as áreas com dejetos daquelas sem dejetos, quando tomada como referência de área sem dejetos a amostra M3S ao invés da CFS (Tabela 13).

Os teores de Zn determinados em cada uma das cinco etapas do fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2 são apresentados na Tabela 14, na qual apresenta-se também os teores obtidos em extração única com  $HCl\ 0,10\ mol\ L^{-1}$  (ZnD), o Zn total obtido por digestão com água régia (ZnT) e a proporção  $ZnD/ZnT$ .

A taxa de recuperação de Zn, avaliada a partir da relação entre a soma de todas as formas obtidas no fracionamento químico das amostras de

TABELA 14. Teores de zinco obtidos por fracionamento químico do solo<sup>(1)</sup>, extrações únicas<sup>(2)</sup> e índices derivados para as áreas do local 2 (média de três repetições de laboratório por amostra)

Amostra <sup>(3)</sup>	ZnF1	ZnF2	ZnF3	ZnF4	ZnF5	Σ frações	F1+F2 +F3	F4+F5	ZnT	ZnD	Σ /ZnT	ZnD/ ZnT
M3S	0,33	26,3	2,18	28,6	110	168	28,8	139	196	6,43	85	3,28
CFS	2,91	18,1	1,89	26,3	106	156	22,9	133	172	5,19	91	3,02
M1C	5,66	27,7	1,82	23,5	106	165	35,2	130	180	9,18	92	5,10
A08C	0,22	13,0	1,02	7,32	87,3	109	14,2	95	104	4,03	105	3,88
A20C	0,99	16,8	1,35	7,10	86,8	113	19,1	94	112	5,79	101	5,18
A06C	2,88	20,3	2,02	11,0	91,8	128	25,2	103	113	7,03	113	6,20
A07C	0,94	20,2	2,37	8,46	92,1	124	23,5	101	113	6,41	110	5,68
A11C	30,1	54,2	3,74	18,9	110	217	88,1	129	205	31,1	106	15,2
A02C	10,3	46,7	2,84	25,3	111	196	59,9	136	184	20,5	106	11,1
A21C	0,72	87,4	5,78	18,2	90,6	203	93,9	109	191	34,2	106	17,7
A13C	1,64	200	7,56	62,0	117	387	209	179	332	96,1	117	28,9
A01C	0,87	130	4,56	37,7	95,3	269	136	133	242	67,6	111	28,0

<sup>(1)</sup> F1 = Zn solúvel+trocável; F2 = Zn ligado às frações orgânicas; F3 = Zn ligado aos óxidos e hidróxidos não cristalizados; F4 = Zn ligado aos óxidos e hidróxidos cristalizados; F5 = Zn residual.

<sup>(2)</sup> ZnT = Zn total extraído com água régia; ZnD = Zn extraído com HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>.

<sup>(3)</sup> M3S e CFS = áreas sem uso de dejetos animais; M1C = área de mata sob influência do escoamento de águas e sedimentos de área de compostagem; A08C, A20C, A06C, A07C, A11C, A02C, A21C, A13C e A01C = áreas com uso de dejetos animais por 10 anos, seguidos de oito anos de pousio.

solo das áreas do local 2 e o Zn total obtido em extração única com água régia variou de 85 a 117 % (coluna  $\Sigma/ZnT$  da Tabela 14), sendo, portanto, a amplitude de variação de 38 %. Essa amplitude diminui para apenas 16 %, se consideradas somente as áreas com aplicação de dejetos, pois nestas não se inclui a M1C (Tabela 14). A menor taxa de recuperação para o Zn das amostras M3S, CFS e M1C pode ter como causa eventuais perdas de material particulado em suspensão quando da extração da fração F1. Esta hipótese mostra-se pertinente, pois essas amostras foram as mesmas que apresentaram as menores taxas de recuperação de Cu (Tabela 13). Outro motivo para esta hipótese é o fato de que as amostras A20C e A11C que estiveram entre aquelas de menores taxas de recuperação de Zn (Tabela 14), também estiveram entre aquelas das menores taxas de recuperação de Cu (Tabela 13).

Comparando-se os teores de ZnT da Tabela 14 com os valores orientadores para solos estabelecidos na Resolução 420 do CONAMA (Brasil, 2009), verifica-se que nenhuma das áreas sem dejetos atingiu o limite de prevenção que é de  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  e apenas a área com dejetos A13C ultrapassou esse valor. Entretanto, como os solos da região onde se insere o local 2 são naturalmente ricos em Zn (Mattias, 2006), aplicam-se as mesmas observações apresentadas no item 5.7., quanto ao seu enquadramento como acima ou abaixo dos limites de prevenção e/ou investigação.

Na análise dos resultados das frações obtidas no fracionamento químico do solo para o Zn, verifica-se que este metal encontrou-se predominantemente na fração residual (F5), com mais de 50 % do total recuperado, com exceção das áreas A21C, A13C e A01C (Figura 20). Coincidentemente, essas três áreas são aquelas de maiores teores de Zn extraído com  $\text{HCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (ZnD). Quanto à participação das demais frações, a fração F1 foi de pouca expressão, exceto para as áreas A11C e A02C, ocorrendo o mesmo para a fração F3, pois, embora tenha aparecido em todas as áreas, seu percentual foi sempre inferior a 3 %. Após a fração F5, as duas frações de maior participação foram, pela ordem, as frações F2 e F4.

Ocorrência importante a comentar é a de que as quatro áreas com dejetos de menores percentuais na fração F4 foram também aquelas de

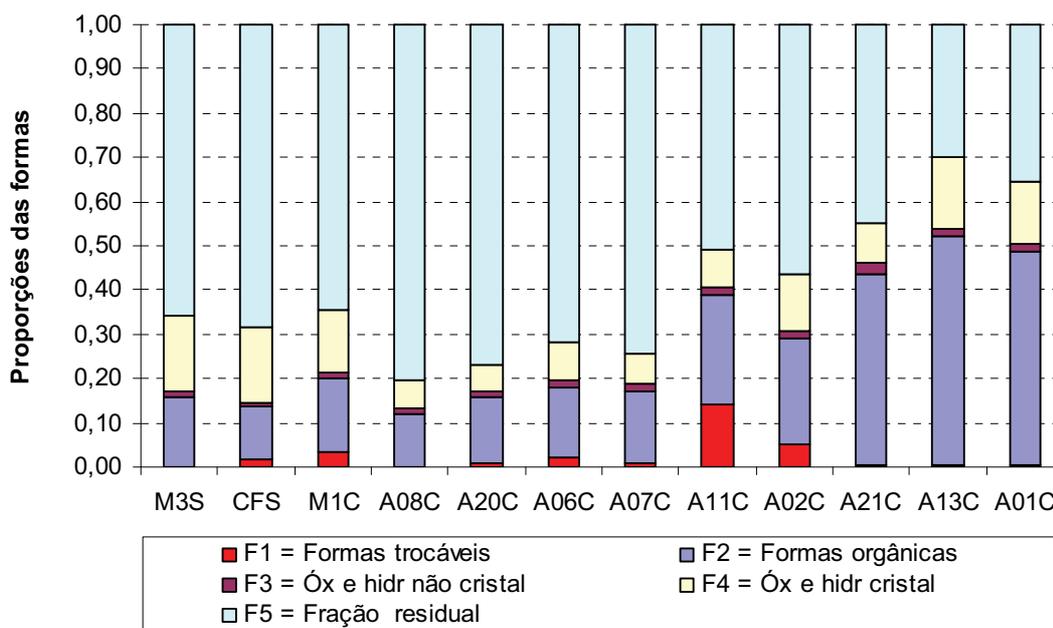


FIGURA 20. Formas de Zn e suas proporções em relação ao total de Zn recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2.

menores teores de ZnD entre as áreas com dejetos (Tabela 14). Por outro lado, os expressivos valores do Zn na fração F2, concomitantemente aos baixos valores na fração F3, repetem o ocorrido para as áreas do local 1 valendo, portanto, a mesma explicação quanto à maior competitividade do Cu em relação ao Zn e de que parte do Zn ligada aos óxidos teria sido extraída na etapa 2 do fracionamento químico, ou seja, na fração F2 (Tedesco et al., 1995; Agnebin & Olojo, 2004; Silveira et al., 2006). Tal explicação se mostra pertinente também pelo fato de que os baixos valores para a fração F3 não se devem à falta de óxidos de Fe, cuja existência no solo se comprova pela presença de Cu na fração F3 e, principalmente, pelas quantidades de Fe+Al obtidos em extração única com oxalato de amônio, conforme resultados apresentados na Tabela 6, discutida na seção relativa às extrações de P na seção 5.4.

A exemplo das áreas do local 1, repete-se a predominância do Zn nas frações recalcitrantes (F4+F5) em relação àquelas reativas (Figura 21). Apenas duas áreas apresentaram menos do que 50 % na soma das frações F4 e F5, sendo a A13C com 46,1 % e a A01C com 49,5 %. Entre as 10 restantes, nove apresentaram 60 % ou mais para a soma das frações F4 e F5. A explicação para a área de mata M1C ter apresentado maior proporção de Zn

nas frações reativas (F1+F2+F3), comparativamente às áreas sem dejetos M3S e CFS, refletem a interferência de sedimentos e águas de escoamento de área de composto de aves, localizadas em área próxima acima da área M1C.

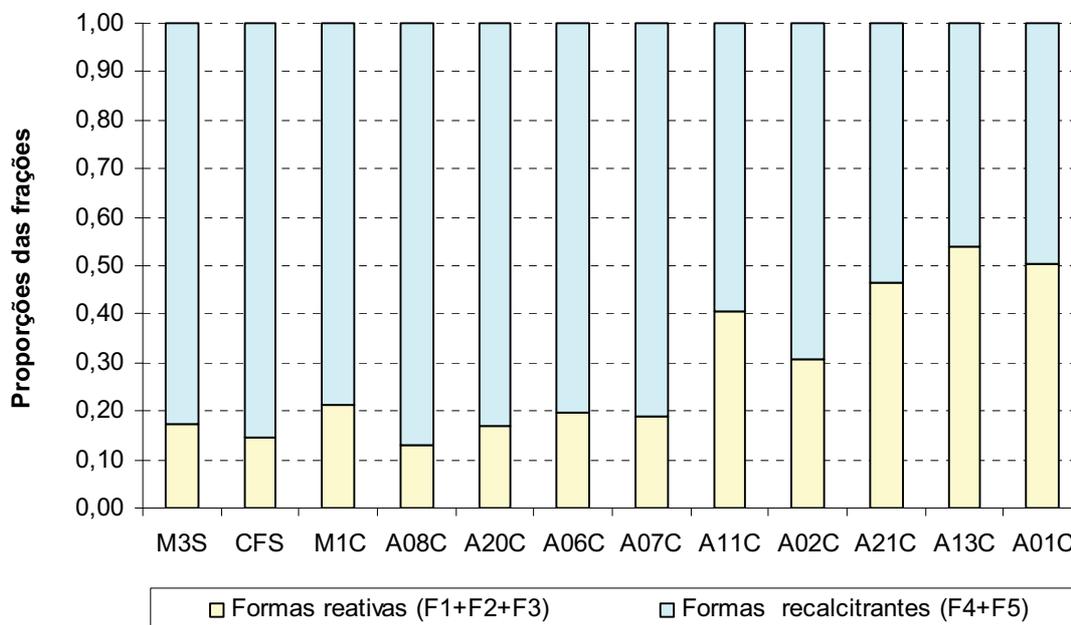


FIGURA 21. Formas reativas (F1+F2+F3) e recalcitrantes (F4+F5) do Zn e suas proporções em relação ao total de Zn recuperado no fracionamento químico das amostras de solo das áreas do local 2.

Quanto ao menor valor para a A08C, o mesmo tem como possíveis causas a heterogeneidade na distribuição dos dejetos e/ou as perdas de Zn via sedimentos transportados pelo escoamento superficial. Ainda que duas das áreas com dejetos (A08C e A20C) tenham apresentado pouca diferença em relação às áreas sem dejetos M3S e CFS, mostra-se evidente que o uso desses resíduos altera a proporção das formas de Zn no solo, da mesma forma como ocorreu com o Cu, corroborando pesquisas anteriores realizadas no Sul do Brasil em experimento conduzido num Argissolo Vermelho distrófico arênico (Giotto et al., 2010).

Em função dos altos valores encontrados para o Zn também nas áreas do local 2, torna-se pertinente a mesma abordagem e ponderações realizadas na discussão dos resultados do Zn do local 1, sobre os aspectos relacionados às recomendações de adubação e aos riscos ambientais devido ao acúmulo de Zn no solo e a alterações na predominância das formas de Zn

do solo, como consequência do uso dos dejetos animais como fertilizantes do solo.

Para o Zn, um índice cuja continuidade dos estudos para fins ambientais se justificaria com motivação ainda maior que para o Cu é a relação ZnD/ZnT, devido sua consistência quanto à capacidade de discriminar as áreas sem dejetos (CFS e M3S) daquelas com dejetos, conforme se verifica na coluna ZnD/ZnT da Tabela 14.

### **5.9. Relações entre formas de cobre e alguns atributos do solo das áreas dos locais 1 e 2**

Visando determinar o grau de relacionamento das formas de Cu obtidas no fracionamento químico e nas extrações únicas entre si e com alguns atributos químicos do solo, 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, foram utilizadas as médias de três repetições de laboratório para todas as variáveis selecionadas para este estudo, formando-se um banco único de dados com os resultados analíticos dos locais 1 e 2. De maneira que o maior número possível de formas de Cu e atributos químicos do solo analisados em laboratório fossem abrangidos nos estudos relativos ao grau de associação entre variáveis (X)\*(Y), todas aquelas do grupo preditivas (X) foram alocadas também como variáveis de resposta (Y). 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 15, enquanto os resultados das correlações, na Tabela 16.

O coeficiente de correlação linear (" $r$ ") da relação entre o CuD e o Cu da fração F4, embora significativo ( $p < 0,0433$ ) foi de apenas 0,43, confirmando a baixa reatividade dos óxidos cristalizados (Tabela 16). A correlação forte positiva e significativa entre o CuD e o Cu da soma das frações F2 e F3 (CuF2+F3) 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 16). A correlação forte entre essas variáveis já era esperada, pois a soma CuF2+F3 representa o

TABELA 15. Formas de cobre obtidas no fracionamento químico do solo e em extrações únicas, alguns atributos químicos do solo 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 <sup>-1</sup>
CuF2	X e Y	Cu extraído na fração F2
CuF3	X e Y	Cu extraído na fração F3
CuF4	X e Y	Cu extraído na fração F4
CuF3 + CuF4	X e Y	Soma do Cu das frações F3+F4
CuT	X e Y	Cu total extraído por água régia
CuD/CuT	X e Y	Relação entre Cu extraído por HCl 0,10 mol L <sup>-1</sup> e o Cu extraído por água régia (%)
Feox	X e Y	Fe extraído por oxalato de amônio
Alox	X e Y	Al extraído por oxalato de amônio
Fe+Al	X e Y	Fe+Al extraídos por oxalato de amônio
pH	Y	pH em água:solo 2,5:1
Argila	Y	Argila, em g kg <sup>-1</sup> TFSA
Ca+Mg	Y	Soma de Ca <sup>2+</sup> e Mg <sup>2+</sup> trocáveis
Al <sup>3+</sup>	Y	Al <sup>3+</sup> trocável
Acidez	Y	Acidez potencial pH 7,0
CTCpH7	Y	Capacidade de troca de cátions a pH 7,0
CTCefet	Y	Capacidade de troca de cátions a pH do solo
Corg	Y	Carbono orgânico

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 F2 e F3 (CuF2+F3) e, em última instância, também aquele potencialmente dessorvível para o ambiente (Silveira et al., 2006; Tack, 2010).

O alto "r" e a significância estatística das associações CuD\*(CuF2+F3) e também da relação CuD\*CuT (respectivamente "r"=0,88 e p<0,0001 para a primeira e "r"=0,81 e p<0,0001 para a segunda), demonstram a utilidade do fracionamento químico para a discriminação de formas mais e menos facilmente dessorvíveis, pela concordância entre o Cu obtido da soma das frações F2 e F3 (CuF2+F3), que representa o "pool" de Cu

**TABELA 16. Coeficientes de correlação "r<sup>#</sup>" entre variáveis analíticas relativas às formas de Cu obtidas em fracionamento químico de solo, extrações únicas e alguns atributos do solo das amostras de solo das áreas dos locais 1 e 2**

Variáveis de resposta (Y)	Variáveis preditivas (X)										
	CuD	CuF2	CuF3	CuF4	CuF2+F3	CuT	CuD/CuT	Feox	Alox	Fe+Al	
CuD	1.00000 0.0	0.87849 0.00001	0.68079 0.00005	0.43461 0.0433	0.88350 0.00001	0.80559 0.00001	0.94503 0.00001	0.06683 0.7676	-0.18413 0.4120	-0.10960 0.6273	
CuF2	0.87849 0.00001	1.00000 0.0	0.52340 0.0124	0.19656 0.3806	0.85049 0.00001	0.73544 0.00001	0.84263 0.00001	-0.03502 0.8771	-0.21953 0.3263	-0.17048 0.4481	
CuF3	0.68079 0.00005	0.52340 0.0124	1.00000 0.0	0.43146 0.0450	0.89334 0.00001	0.60571 0.0028	0.52304 0.0125	0.32383 0.1415	0.15116 0.5019	0.22147 0.3219	
CuF4	0.43461 0.0433	0.19656 0.3806	0.43146 0.0450	1.00000 0.0	0.37018 0.0899	0.69940 0.0003	0.23939 0.2833	0.27212 0.2205	-0.02845 0.9000	0.07394 0.7437	
CuF2+F3	0.88350 0.00001	0.85049 0.00001	0.89334 0.00001	0.37018 0.0899	1.00000 0.0	0.76155 0.00001	0.76730 0.00001	0.18203 0.4175	-0.02203 0.9225	0.04733 0.8343	
CuT	0.80559 0.00001	0.73544 0.00001	0.60571 0.0028	0.69940 0.0003	0.76155 0.00001	1.00000 0.0	0.60724 0.0027	0.08575 0.7044	-0.15118 0.5018	-0.07928 0.7258	
CuD/CuT	0.94503 0.00001	0.84263 0.00001	0.52304 0.0125	0.23939 0.2833	0.76730 0.00001	1.00000 0.0	1.00000 0.0	-0.06505 0.7737	-0.27654 0.2128	-0.22203 0.3207	
Feox	0.06683 0.7676	-0.03502 0.8771	0.32383 0.1415	0.27212 0.2205	0.18203 0.4175	0.08575 0.7044	-0.06505 0.7737	1.00000 0.0	0.71648 0.00002	0.86398 0.00001	
Alox	-0.18413 0.4120	-0.21953 0.3263	0.15116 0.5019	-0.02845 0.9000	-0.02203 0.9225	-0.15118 0.5018	-0.27654 0.2128	0.71648 0.00002	1.00000 0.0	0.97029 0.00001	

TABELA 16. Continuação....

Variáveis de resposta (Y)	Variáveis preditivas (X)										
	CuD	CuF2	CuF3	CuF4	CuF2+F3	CuT	CuD/CuT	Feox	Alox	Fe+Al	
Fe+Al	-0.10960 0.6273	-0.17048 0.4481	0.22147 0.3219	0.07394 0.7437	0.04733 0.8343	-0.07928 0.7258	-0.22203 0.3207	0.86398 0.0001	0.97029 0.0001	1.00000 0.0	
pH	0.15542 0.4898	0.02976 0.8954	0.41163 0.0570	0.20783 0.3534	0.26910 0.2259	0.17364 0.4396	0.09128 0.6862	-0.25857 0.2453	-0.51956 0.0132	-0.46470 0.0293	
Argila	0.20257 0.3659	0.38040 0.0807	0.11807 0.6008	-0.41415 0.0553	0.27315 0.2187	0.04906 0.8283	0.29960 0.1756	-0.51349 0.0145	-0.48358 0.0226	-0.52717 0.0117	
Ca+Mg	0.08437 0.7089	-0.01761 0.9380	0.53001 0.0112	0.02438 0.9143	0.31750 0.1499	-0.03563 0.8749	0.01492 0.9475	0.13396 0.5523	-0.13800 0.5403	-0.05317 0.8142	
Al <sup>3+</sup>	-0.15457 0.4922	-0.09889 0.6615	-0.12077 0.5924	-0.03753 0.8683	-0.12585 0.5768	-0.03050 0.8928	-0.18232 0.4167	0.36579 0.0941	0.60343 0.0029	0.56239 0.0064	
Acidez	-0.17283 0.4418	-0.11823 0.6003	-0.07697 0.7335	-0.09089 0.6875	-0.10918 0.6286	-0.16537 0.4621	-0.20417 0.3621	0.64395 0.0012	0.88055 0.0001	0.85894 0.0001	
CTCpH7	-0.02127 0.9251	-0.07596 0.7369	0.47689 0.0248	-0.03296 0.8842	0.25454 0.2530	-0.14440 0.5214	-0.11852 0.5994	0.68195 0.0005	0.60234 0.0030	0.67128 0.0006	
CTCefet	0.09913 0.6607	-0.00382 0.9866	0.61134 0.0025	0.03868 0.8643	0.37519 0.0853	-0.01972 0.9306	0.00541 0.9809	0.29090 0.1890	0.03259 0.8855	0.12438 0.5813	
Corg	-0.38644 0.0757	-0.47908 0.0241	0.02229 0.9216	-0.05138 0.8204	-0.23856 0.2850	-0.38806 0.0743	-0.46466 0.0294	0.70838 0.0002	0.74759 0.0001	0.78527 0.0001	

#. Os coeficientes de correlação "r" encontram-se na primeira linha de cada variável, enquanto os níveis de significância da correlação, logo abaixo, na segunda linha.

reativo, com o CuD, que expressa o Cu potencialmente disponível às plantas (Tabela 16). Por outro lado, a correlação forte entre CuD e CuT (0,81) 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<sup>-1</sup>, que é um extrator menos agressivo, são extraídas também pela água régia (Tabela 16). A relação CuF3\*CuT, embora de "r" menor (0,61) do que aquele da relação CuF2\*CuT ("r=0,74), também foi significativa ( $p < 0,0028$ ) e positiva. Isso demonstra que os três métodos utilizados: o HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> para o CuD, o NaClO para o CuF2 e o oxalato de amônio para o CuF3 foram concordantes e eficientes na extração de teores de Cu proporcionais ao total de Cu existente no solo. Tendo-se que a soma (CuF2+F3) 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 tanto a relação (CuF2+F3)/CuT como a relação CuD/CuT. Pela simplicidade de obtenção e o poder de discriminação entre áreas com e sem dejetos referentes ao local 1, a relação CuD/CuT mostra-se como um índice para o qual se justificam novos testes em outros tipos de solos visando confirmar sua validade, conforme discutido na seção 5.7.

Outro ponto a destacar nesses estudos de correlação é a constatação de baixos coeficientes "r" e a relação inversa da associação do CuD com a soma do Fe e Al extraídos pelo oxalato de amônio (Fe+Al), que representa o "pool" dos óxidos não cristalizados potencialmente reativos para o Cu e outros metais (Alloway, 1995; Tedesco et al., 1995; Silveira et al., 2006) (Tabela 16). Sendo negativos, os sinais indicam que quanto maior a quantidade de óxidos e, por conseguinte, de sítios reativos, menor o potencial de dessorção de Cu, o que se mostra coerente com a literatura sobre o assunto (Abreu et al., 2007). Quanto aos baixos valores dos coeficientes "r" da referida associação, o fato não significa que os óxidos não sejam importantes nas reações com o Cu, mas que o modelo de associação linear pode não ser o mais adequado para representar a relação do CuD com Fe+Al. Concomitante ou alternativamente, nos solos das áreas analisadas existem outros fatores

igualmente importantes, como por exemplo a MO, determinando a acessibilidade dos extratores às formas de Cu presentes no solo. Também, o extrator NaClO usado na etapa 2 (fração F2) pode ter extraído parte das formas mais reativas do Cu ligado aos óxidos, restando menores teores de Cu para extração pelo oxalato de amônio utilizado na etapa 3 (fração F3) (Quevauviller, 2002; Silveira et al., 2006; Sutherland & Tack, 2002). O baixo grau da associação do Cu extraído na fração F3 (CuF3) com as variáveis representando os óxidos (Feox, Alox e Fe+Al) corrobora essa hipótese (Tabela 16).

Chamam à atenção os baixos valores de "r" das relações do CuD e do Cu das frações F2 e F3 com o pH, argila e CTCpH7 (Tabela 16), reconhecidos na literatura como importantes nas reações de metais e na determinação da disponibilidade do Cu. Salienta-se, no entanto, que foram testados apenas modelos lineares de associação entre variáveis e que os baixos valores de "r" para esse tipo de modelo não significam falta de importância dos fatores considerados nesse tipo de associação. Nas áreas objeto de estudo, pode haver outros fatores com maior participação na determinação da disponibilidade do Cu do que o pH, argila e CTCpH7, além de outros fatores envolvidos no maior ou menor acesso dos extratores usados para as frações F2 e F3 ao Cu existente no solo. Como tendência geral, para maiores valores de argila e CTCpH7, espera-se maiores valores de CuD e também de Cu na fração F3, dependendo, no caso do Cu da fração F3, do uso de métodos de fracionamento químico que não usem o NaClO na etapa 2 para a extração das frações ligadas à MO (fração F2). Conforme verificado nesta pesquisa, este reagente pode extrair parte do Cu associado aos óxidos, cuja extração seria esperada na fração F3. Quanto ao efeito do pH, espera-se maior teor de Cu nas formas reativas (CuD, CuF2 e CuF3) em pH entre 5,0 a 6,5 e menores teores em pH acima desta faixa. No presente estudo, entretanto, como praticamente todas as áreas com e sem dejetos apresentaram pH entre 5,0 a 6,5, que representa aquela de máxima disponibilidade, não se esperaria variação nos teores de Cu nas frações F2 e F3 em função de variações de pH dentro desta faixa.

### 5.10. Relações entre formas de zinco e alguns atributos do solo das áreas dos locais 1 e 2

Nos estudos de correlação para o Zn, seguiram-se os mesmos critérios descritos acima para o Cu, sendo as legendas das variáveis analíticas e as respectivas condições de preditivas e/ou de resposta nos estudos de correlação apresentadas na Tabela 17, enquanto que os resultados das correlações encontram-se na Tabela 18.

TABELA 17. Formas de zinco obtidas no fracionamento químico do solo e extrações únicas, alguns atributos químicos do solo e respectivas condições de variável preditiva e/ou de resposta nos estudos de correlação entre variáveis

Variável analítica	Preditiva (X) Resposta (Y)	Legenda
ZnD	X e Y	Zn extraído por HCl 0,10 mol L <sup>-1</sup>
ZnF1	X e Y	Zn extraído na fração F1
ZnF2	X e Y	Zn extraído na fração F2
ZnF3	X e Y	Zn extraído na fração F3
ZnF4	X e Y	Zn extraído na fração F4
ZnF2+F3+F4	X e Y	Soma do Zn das frações F1, F3 e F4
ZnT	X e Y	Zn total extraído por água régia
ZnD/ZnT	X e Y	Relação entre Zn extraído por HCl 0,10 mol L <sup>-1</sup> e o Zn extraído por água régia (%)
Feox	X e Y	Fe extraído por oxalato de amônio
Alox	X e Y	Fe extraído por oxalato de amônio
Fe+Al	Y	Fe+Al extraídos por oxalato de amônio
pH	Y	pH em água:solo 2,5:1
Argila	Y	Argila, em g kg <sup>-1</sup> TFSA
Ca+Mg	Y	Soma de Ca <sup>2+</sup> e Mg <sup>2+</sup> trocáveis
Al <sup>3+</sup>	Y	Al <sup>3+</sup> trocável
Acidez	Y	Acidez potencial pH 7,0
CTCpH7	Y	Capacidade de troca de cátions a pH 7,0
CTCefet	Y	Capacidade de troca de cátions a pH do solo
Corg	Y	Carbono orgânico

Um fato importante a destacar na Tabela 18 é o de que o ZnF1, que representa as formas mais facilmente disponíveis obtidas no fracionamento

TABELA 18. Coeficientes de correlação "r<sup>#</sup>" entre variáveis analíticas relativas às formas de Zn obtidas em fracionamento químico de solo, extrações únicas e alguns atributos químicos do solo das amostras de solo das áreas dos locais 1 e 2

Variáveis de resposta (Y)	Variáveis preditivas (X)									
	ZnD	ZnF1	ZnF2	ZnF3	ZnF4	ZnF1+F2+F3	ZnT	ZnD/ZnT	Feox	Alox
ZnD	1.00000 0.0	0.07790 0.7304	0.85608 0.0001	0.83350 0.0001	0.36046 0.0994	0.85747 0.0001	0.83139 0.0001	0.96780 0.0001	0.26098 0.2407	-0.00773 0.9728
ZnF1	0.07790 0.7304	1.00000 0.0	0.03402 0.8805	0.13628 0.5454	-0.16036 0.4759	0.15910 0.4794	0.13867 0.5383	0.14892 0.5083	0.03615 0.8731	0.10702 0.6355
ZnF2	0.85608 0.0001	0.03402 0.8805	1.00000 0.0	0.89014 0.0001	0.48712 0.0215	0.99200 0.0001	0.88978 0.0001	0.81065 0.0001	0.29331 0.1852	-0.07683 0.7340
ZnF3	0.83350 0.0001	0.13628 0.5454	0.89014 0.0001	1.00000 0.0	0.36182 0.0980	0.90260 0.0001	0.80244 0.0001	0.82864 0.0001	0.41489 0.0549	-0.01054 0.9629
ZnF4	0.36046 0.0994	-0.16036 0.4759	0.48712 0.0215	0.36182 0.0980	1.00000 0.0	0.45932 0.0315	0.64328 0.0012	0.22779 0.3079	0.41402 0.0554	0.04034 0.8585
ZnF1+F2+F3	0.85747 0.0001	0.15910 0.4794	0.99200 0.0001	0.90260 0.0001	0.45932 0.0315	1.00000 0.0	0.89622 0.0001	0.82241 0.0001	0.29906 0.1764	-0.06101 0.7874
ZnT	0.83139 0.0001	0.13867 0.5383	0.88978 0.0001	0.80244 0.0001	0.64328 0.0012	0.89622 0.0001	1.00000 0.0	0.75090 0.0001	0.36089 0.0989	-0.02221 0.9218
ZnD/ZnT	0.96780 0.0001	0.14892 0.5083	0.81065 0.0001	0.82864 0.0001	0.22779 0.3079	0.82241 0.0001	0.75090 0.0001	1.00000 0.0	0.22102 0.3229	-0.01407 0.9504
Feox	0.26098 0.2407	0.03615 0.8731	0.29331 0.1852	0.41489 0.0549	0.41402 0.0554	0.29906 0.1764	0.36089 0.0989	0.22102 0.3229	1.00000 0.0	0.71648 0.0002

TABELA 18. Continuação...

Variáveis de resposta (Y)	Variáveis preditivas (X)										
	ZnD	ZnF1	ZnF2	ZnF3	ZnF4	ZnF1+F2+F3	ZnT	ZnD/ZnT	Feox	Alox	
Alox	-0.00773 0.9728	0.10702 0.6355	-0.07683 0.7340	-0.01054 0.9629	0.04034 0.8585	-0.06101 0.7874	-0.02221 0.9218	-0.01407 0.9504	0.71648 0.0002	1.00000 0.0	
Fe+Al	0.08495 0.7070	0.08985 0.6909	0.04632 0.8378	0.13633 0.5452	0.17276 0.4420	0.05975 0.7917	0.10919 0.6286	0.06652 0.7687	0.86398 0.0001	0.97029 0.0001	
pH	0.37313 0.0872	-0.53148 0.0109	0.51605 0.0140	0.38196 0.0794	0.32884 0.1351	0.44241 0.0392	0.42678 0.0476	0.35160 0.1086	-0.25857 0.2453	-0.51956 0.0132	
Argila	0.33458 0.1280	0.15204 0.4994	0.28765 0.1943	0.24795 0.2659	-0.33380 0.1290	0.30243 0.1713	0.18527 0.4091	0.33599 0.1263	-0.51349 0.0145	-0.48358 0.0226	
Ca+mg	0.56855 0.0058	-0.38398 0.0777	0.63205 0.0016	0.63936 0.0014	0.29903 0.1764	0.57997 0.0047	0.49004 0.0206	0.58144 0.0045	0.13396 0.5523	-0.13800 0.5403	
Al <sup>3+</sup>	-0.19154 0.3931	0.27480 0.2158	-0.34354 0.1175	-0.27050 0.2234	-0.14473 0.5205	-0.30471 0.1680	-0.26929 0.2255	-0.21513 0.3363	0.36579 0.0941	0.60343 0.0029	
Acidez	-0.13238 0.5570	0.40468 0.0617	-0.21968 0.3259	-0.09072 0.6880	-0.08925 0.6928	-0.16426 0.4651	-0.15176 0.5002	-0.11997 0.5949	0.64395 0.0012	0.88055 0.0001	
CTCpH7	0.46812 0.0280	-0.01327 0.9533	0.45596 0.0329	0.56811 0.0058	0.23745 0.2873	0.45401 0.0338	0.38432 0.0774	0.49300 0.0197	0.68149 0.0005	0.60249 0.0030	
CTCefet	0.63457 0.0015	-0.33387 0.1289	0.66207 0.0008	0.69135 0.0004	0.32934 0.1345	0.61654 0.0022	0.53144 0.0109	0.64499 0.0012	0.29090 0.1890	0.03259 0.8855	
Corg	-0.07274 0.7477	-0.07445 0.7419	-0.08032 0.7224	0.11365 0.6145	0.10157 0.6529	-0.08250 0.7151	-0.06842 0.7622	-0.05082 0.8223	0.70838 0.0002	0.74759 0.0001	

# Os coeficientes de correlação "r" encontram-se na primeira linha de cada variável, enquanto os níveis de significância da correlação, logo abaixo, na segunda linha.

químico, não se correlacionou fortemente com nenhuma das outras variáveis. Apesar do baixo valor de "r" do ZnF1 com os indicadores das frações de Zn mais reativas do solo (ZnD, ZnF2 e ZnF3), a presença de Zn na fração F1 (Tabela 14) é de grande importância sob o ponto de vista ambiental, devido o extrator  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  usado na F1 ser um sal neutro, cujos valores extraídos se aproximam daqueles mais facilmente dessorvíveis na solução do solo (Tessier et al., 1979; Ahnstrom & Parker, 1999; Abreu et al., 2007).

Um segundo fato de importância foi o de que o ZnD apresentou correlação forte e significativa com três indicadores de formas de Zn de mais fácil disponibilidade que são o ZnF2, o ZnF3 e a soma de Zn das frações F1, F2 e F3 (ZnF1+F2+F3) (Tabela 18). Isso sugere, por um lado, a validade dos fracionamentos químicos para o conhecimento da proporção das formas mais reativas de Zn do solo e, pelo outro, do ZnD como um indicador da proporção de formas mais facilmente disponíveis tanto às plantas quanto àquelas dessorvíveis ao ambiente.

O ZnF4, pela correlação fraca com o ZnD, repetindo o ocorrido com o CuF4 em relação ao CuD, confirma a baixa reatividade dos óxidos cristalizados e, por conseguinte, a baixa disponibilidade do Cu e Zn ligados a esse tipo de óxidos (Agnebin & Olojo, 2004; Silveira et al., 2006).

A correlação fraca e de baixa significância estatística ("r"=0,14 e  $p < 0,54$ ) entre o Zn extraído na fração F3 (ZnF3) e a soma do Fe com Al extraídos por oxalato de amônio (Fe+Al) (Tabela 18), estes tidos como indicadores dos óxidos potencialmente reativos do solo (Tedesco et al., 1995; Agnebin & Olojo, 2004), repete o comportamento ocorrido para o Cu. Tendo-se os altos valores de Fe e Al determinados na extração única com oxalato de amônio (Tabelas 4 e 6), tais resultados sugerem que os sítios mais reativos dos óxidos estariam ocupados com outros metais, principalmente o Cu e/ou que o Zn ligado aos óxidos não cristalizados teria sido extraído na etapa anterior pelo extrator NaClO, conforme discutido na seção anterior (Quevauviller, 2003; Sutherland & Tack, 2002; Agnebin & Ojolo, 2004). Sobre os altos coeficientes de correlação do ZnD com o ZnF2 ("r"=0,86) e também com o ZnF3 ("r"=0,83), os mesmos se justificam por essas duas frações serem

indicadores das formas de Zn mais reativas no solo (Tack, 2010), entre as quais inclui-se parte daquelas acessíveis ao extrator HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>.

O alto "r" da relação ZnD\*ZnF3 ("r"=0,83) e os altos teores de Fe+Al dos solos utilizados nesta pesquisa (Tabelas 4 e 6), contrastando com os baixos teores de Zn recuperados na fração F3 (ZnF3), sugerem duas hipóteses. Uma delas é a de que parte remanescente do Zn ligado aos óxidos somente é acessível aos extratores ácidos. Assim, o Zn remanescente no solo após a etapa 2 (a fração F2 é extraída em meio básico = NaClO pH 8,5), embora em baixos teores, por ser acessível aos extratores ácidos, justificaria sua forte correlação com o ZnD, que é extraído com HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, assumindo-se que as quantidades de Zn extraíveis na etapa 3 (F3) com oxalato de amônio (pH 3,0) seriam proporcionais aos teores totais restantes no solo. A segunda hipótese é a de que o extrator da F2 (NaClO pH 8,5) foi eficiente na remoção das formas mais facilmente disponíveis de Zn, incluindo parte daquelas ligadas aos óxidos, justificando, assim, os baixos teores obtidos na fração F3 (ZnF3). Importante lembrar que nas etapas F4 e F5 faz-se uso de extratores ácidos, como o HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>, utilizado nesta pesquisa para a fração F4 e a mistura nitro-perclórica para a fração F5 (residual).

Outro fator a destacar é a correlação forte do ZnT, que representa a soma de todas as formas de Zn, com três dos quatro indicadores de formas mais reativas do Zn (ZnD, ZnF2 e ZnF3), sendo exceção o ZnF1. (Tabela 18). A correlação fraca do ZnF1 com o ZnT se explica pela pequena proporção do Zn extraído pelo Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em relação ao total de Zn do solo (ZnT) e pelo padrão irregular dos teores de Zn obtidos nesta fração em relação aos teores totais de Zn do solo (ZnT), especialmente naqueles das áreas do local 2.

Outrossim, pela significância estatística e alto grau da associação entre o ZnD e a proporção ZnD/ZnT ("r"=0,97 com p<0,0001) e a capacidade desta proporção de discriminar áreas com e sem uso de dejetos animais como fertilizante dos solo, a mesma mostra-se como um índice com potencial de uso para fins ambientais, conforme abordado na seção 5.7.

## 6. CONCLUSÕES

- (i) nas áreas sem dejetos, predominam as formas recalcitrantes de P, enquanto nas áreas com dejetos, as formas mais facilmente disponíveis, nas quais aumenta a proporção de P inorgânico e diminui aquelas de P orgânico e de P residual, com evidências de que essas alterações persistem no longo prazo;
- (ii) os dejetos animais aumentam expressivamente a taxa de ocupação dos sítios potencialmente reativos para P do solo;
- (iii) as correlações fortes e positivas do P extraído por água com todos os índices de disponibilidade de P no curto prazo, destes índices entre si e também com aqueles de médio prazo e também com as formas mais estáveis de P, determinadas em extrações independentes e no fracionamento químico, confirmam que os métodos de determinação de P para fins de diagnóstico da fertilidade do solo possuem potencial de uso também para fins ambientais em áreas de uso de dejetos animais;
- (iv) o índice grau de saturação de P (GSP) confirma-se como adequado para fins ambientais também para solos argilosos com uso de dejetos animais, porém, a partir de análises químicas de baixo custo, poderão ser calculados outros índices alternativos para a mesma finalidade.

- (v) tanto nas áreas com uso continuado quanto de uso passado de dejetos, os teores de P, Cu e Zn no solo foram superiores àqueles interpretados como "muito alto" em diagnósticos de fertilidade do solo;
- (vi) as formas predominantes de Cu e Zn, tanto nas áreas de uso continuado quanto naquelas de uso passado de dejetos animais, são as recalcitrantes, porém, há evidências de aumento nos teores e nas proporções das formas mais facilmente disponíveis, nas áreas com aplicação de dejetos;
- (vii) os teores de Cu e Zn extraíveis com HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> correlacionaram-se fortemente com as formas reativas obtidas por fracionamento químico e também com seus teores totais no solo;
- (viii) os teores de Cu e Zn extraíveis com HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> e suas proporções em relação aos totais destes elementos no solo mostram-se potenciais índices para discriminar áreas com e sem uso de dejetos animais;

## 7. CONSIDERAÇÕES E SUGESTÕES

A partir dos resultados deste trabalho e considerando-se que:

- i) a escassez de áreas para uso agrícola e a superposição de criações animais intensivas nas mesmas áreas fazem com que, em grande parte das propriedades dedicadas a essas criações, a quantidade dos dejetos gerados exceda a capacidade de sua reciclagem unicamente na condição de fertilizantes do solo;
- ii) o aumento dos teores e proporções das formas mais facilmente disponíveis de P, Cu e Zn nas áreas com aplicação de dejetos animais, comparativamente às áreas sem aplicação, as transforma em fontes potenciais de transferência desses elementos para os recursos hídricos, principalmente via escoamento superficial;
- iii) os custos de armazenagem e transporte para aplicação ao solo restringem a competitividade dos dejetos animais como insumos alternativos aos fertilizantes minerais;
- iv) levantamentos sobre o custo do tratamento dos dejetos animais na forma líquida (suínos e bovinos leiteiros), visando outras finalidades que não seja o uso como fertilizantes, indicam que tal alternativa de reciclagem não inviabilizaria os respectivos negócios, cabendo, no entanto, a discussão sobre qual o setor (produtores, agroindústrias integradoras ou consumidores) a assumir os custos.

sugere-se que:

- i) as aplicações de dejetos animais ao solo estejam condicionadas as suas quantidades de nutrientes, comprovadas em laudos emitidos por laboratórios credenciados junto à Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS), e às quantidades de nutrientes recomendadas para cada cultura e tipo de solo, conforme recomendações de adubação emitidas pela SBCS ou órgãos por ela credenciados;
- ii) seja feito o monitoramento, ao menos a cada três anos, das concentrações de nutrientes dos solos nos quais se aplica dejetos animais, interrompendo-se as aplicações quando ultrapassados os limites superiores das classes de interpretação “muito alto” para cada nutriente, indicadas em manuais de recomendações de adubação ou publicações similares reconhecidas pela SBCS, seguindo-se as práticas agrônômicas apropriadas à remoção dos excedentes;
- iii) desenvolver alternativas de reciclagem dos dejetos animais que não dependam do uso como fertilizantes do solo, como forma de viabilizar as criações animais intensivas em pequenas propriedades rurais e/ou em áreas onde as quantidades de nutrientes no solo tenham atingido as classes de interpretação “muito alto”;
- iv) como alternativa para estimar as áreas agrícolas aptas necessárias para uso dos dejetos como fertilizantes a partir de um determinado tamanho de rebanho, sejam usadas, ao invés de volumes de dejetos, as quantidades de nutrientes excretadas pelos animais, calculadas com base nas taxas de excreção em relação às quantidades de nutrientes ingeridas;
- v) desenvolver pesquisas visando conhecer quais as formas e respectivos teores de minerais de maior impacto negativo para plantas, organismos aquáticos e do solo, em áreas sob influência do uso de dejetos animais como fertilizantes do solo.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. A.; LOPES, A. S.; SANTOS, G. C. G. Micronutrientes. In: NOVAIS, R. F. et al. (Ed.). **Fertilidade do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 645-736.

AGBENIN, J. O.; OLOJO, L. A. Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. **Geoderma**, Amsterdam, v. 119, p. 85-95, 2004.

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**, Madison, v. 63, n. 6, p. 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.

ALMEIDA, R. L. **Níveis de cálcio e relação cálcio:** fósforo disponível em rações para galinhas poedeiras leves no segundo ciclo de produção. 2011. 50 f. (Mestrado em Zootecnia) - Programa de Pós-Graduação em Zootecnia, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

ARANTES, V. M. et al. Níveis de zinco na dieta de leitões recém-desmamados sobre o perfil de parâmetros sanguíneos. **Ciência Animal Brasileira**, Goiânia, v. 8, n. 2, p. 193-205, 2007.

BACHE, B. W.; WILLIAMS, E. G. A phosphate sorption index for soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 22, n. 3, p. 289-301, 1971.

BACON, J. R.; DAVIDSON, C. M. Is there a future for sequential chemical extraction? **Analyst**, Cambridge, v. 133, n. 1, p. 25-46, 2008.

BATAGLIA, O. C.; GALLO, J. R. Determinação de cálcio e magnésio em plantas por fotometria de chama de absorção. **Bragantia**, Campinas, v. 31, n. 5, p. 59-74, 1972.

BEAUCHEMIN, S.; SIMARD, R. R. Soil phosphorus saturation degree: review of some indices and their suitability for P management in Québec, Canada. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 79, n. 4, p. 615-625, 1999.

BECK, M. A. et al. Using the Mehlich-1 extract to estimate soil phosphorus saturation for environmental risk assessment. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 68, n. 5, p. 1762-1771, 2004.

BEEGLE, D. B.; CARTON, O. T.; BAILEY, J. S. Nutrient management planning: justification, theory, practice. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 29, n. 1, p. 72-79, 2000.

BENEDETTI, M. P. et al. Adubação com cama de frango em pastagem. In: ZOOTEC 2009, 2009, Águas de Lindóia, SP. **Anais... Águas de Lindóia: FZEA/USP-ABZ**, 2009. v. 1, p. 1-3.

BERTOL, T. M.; BRITO, B. G. Efeito de altos níveis de zinco suplementar no desempenho e na mortalidade de leitões. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 33, n. 9, p. 451-459, 1998.

BRASIL. RESOLUÇÃO Nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. p. 58-63. Alterada pelas Resoluções nº 370, de 2006, nº 397, de 2008, nº 410, de 2009, e nº 430, de 2011. Complementada pela Resolução nº 393, de 2009.

BRASIL. 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. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 30 ago. 2006. p. 141-146. Retificada pela Resolução nº 380, de 2006.

BRASIL. 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. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 30 dez. 2009. p. 81-84.

BRASIL. RESOLUÇÃO Nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 16 mai. 2011. p. 89.

BROOKES, P. C.; POWLSON, D. S. Preventing phosphorus losses during perchloric acid digestion of sodium bicarbonate soil extracts. **Journal of Science and Food Agriculture**, London, v. 32, n. 7, p. 671-674, 1981.

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

CAMARGO, O. A. et al. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas: Instituto Agronômico, 2009. 77 p. (Boletim técnico, 106). Edição revista e atualizada.

CASALI, C. A. et al. Copper forms and desorption in soils under grapevine in the Serra Gaúcha of Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 4, p. 1479-1487, 2008.

CASSOL, P. C. et al. Disponibilidade de macronutrientes e rendimento de milho em latossolo fertilizado com dejetos suíno. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 36, n. 6, p. 1911-1923, 2012.

CASSON, J. P. et al. Degree of phosphorus saturation thresholds in manure-amended soils of Alberta. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 35, n. 6, p. 2212-2221, 2006.

CHEN, M.; MA, L. Q. Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, n. 6, p. 1294-1300, 1998.

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

CREWS, T. E. The supply of phosphorus from native, inorganic phosphorus pools in continuously cultivated Mexican agroecosystems. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 57, n. 2-3, p. 197-208, 1996.

CRISTANI, J. **Efeito do óxido de zinco (ZnO) no controle da diarreia pos-desmame em leitões experimentalmente desafiados com *Escherichia coli***. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 1997.

DAVIDSON, C. M. et al. Should acid ammonium oxalate replace hydroxylammonium chloride in step 2 of the revised BCR sequential extraction protocol for soil and sediment? **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 508, n. 2, p. 193-199, 2004.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. p. 27-33. (EMBRAPA-CNPS. Documentos, 1).

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa Produção de Informação, 1999. 412 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](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.

EPA. United States Environmental Protection Agency. **Method 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices**. Washington: EPA, 1996. 20 p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf>>. Acesso em: 15 mar. 2013.

ERNANI, P. R. Necessidade da adição de N para o milho em solo fertilizado com esterco de suínos, cama de aves e adubos minerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 8, p. 313-317, 1984.

ESPANHOL, G. L. et al. Propriedades químicas e físicas do solo modificadas pelo manejo de plantas espontâneas e adubação orgânica em pomar de macieira. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, Lages, v. 6, n. 2, p. 83-94, 2007.

EUROPEAN UNION. **On the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture**. Brussels: European Union, 2009. 13 p. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1986L0278:20090420:EN:PDF>>. Acesso em: 15 mar. 2013.

FATMA - Fundação de Meio Ambiente de Santa Catarina. **Suinocultura: IN-11**. Florianópolis: FATMA, [2004]. Disponível em: <[http://www.fatma.sc.gov.br/images/stories/Instrucao%20Normativa/in\\_11.pdf](http://www.fatma.sc.gov.br/images/stories/Instrucao%20Normativa/in_11.pdf)>. Acesso em: 16 maio 2013.

FÁVERO, J. A. (Coord.). **Produção suínos: sistema de produção 1**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2003. (Versão eletrônica). Disponível em: <<http://www.cnpsa.embrapa.br/SP/suinos/nutricao.html>>. Acesso em: 30 maio 2013.

FEPAM. Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler-RS. **Crítérios técnicos para o licenciamento ambiental de novos empreendimentos destinados à suinocultura**. Porto Alegre: 2007. 10 p. Disponível em: <[http://www.fepam.rs.gov.br/central/diretrizes/diret\\_suinos\\_novos.pdf](http://www.fepam.rs.gov.br/central/diretrizes/diret_suinos_novos.pdf)>. Acesso em: 16 maio 2013.

FIGUEROA, E. A.; ESCOSTEGUY, P. A. V.; WIETHÖLTER, S. Dose de esterco de ave poedeira e suprimento de nitrogênio à cultura do trigo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 16, n. 7, p. 714-720, 2012.

FURHMAN, J. K. et al. Water-soluble phosphorus as affected by soil to extractant ratios, extraction times, and electrolyte. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Abingdon, v. 36, n. 7-8, p. 925-935, 2005.

GATIBONI, L. C. **Disponibilidade de formas de fósforo do solo às plantas**. 2003. 231 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

GIROTTO, E. 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**, Viçosa, v. 34, n. 3, p. 955-965, 2010.

GORSUCH, J. et al. Assessing risks of metals added to soils in Europe and North America. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Pensacola, v. 25, n. 3, p. 631-634, 2006. Editorial.

GREAT BRITAIN. Department for Environment, Food and Rural Affairs. **Protecting our water, soil and air: a code of good agricultural practice for farmers, growers and land managers**. Norwich: Stationery Office, 2009. 122 p.

HAMON, R. E. et al. Metal uptake by plants from sludge-amended soils: caution is required in the plateau interpretation. **Plant and Soil**, The Hague, v. 216, n. 1-2, p. 53-64, 1999.

HEDLEY, M. J.; STEWART, J. W. B.; CHAUHAN, B. S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 46, n. 5, p. 970-976, 1982.

HOENIG, M. Preparation steps in environmental trace element analysis - facts and traps. **Talanta**, Oxford, v. 54, n. 6, p. 1021-1038, 2001.

HOODA, O. S. et al. Relating soil phosphorus indices to potential phosphorus release to water. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 29, n. 4, p. 1166-1171, 2000.

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

Houben, D. et al. Predicting the degree of phosphorus saturation using the ammonium acetate-EDTA soil test. **Soil Use and Management**, Chichester, v. 27, n. 3, p. 283-293, 2011.

HOUNTIN, J. A. et al. Use of a fractionation procedure to assess the potential for P movement in a soil profile after 14 years of liquid pig manure fertilization. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 78, n. 1, p. 77-84, 2000.

HUGHES, S. et al. Simple phosphorus saturation index to estimate risk of dissolved P in runoff from arable soils. **Soil Use and Management**, Chichester, v. 16, n. 3, p. 206-210, 2000.

IAP. Instituto Ambiental do Paraná. **Anexo 6 - aplicação de dejetos de suínos no solo para fins agrícolas**. Curitiba: IAP, 2009. 5 p. Anexo 6 da Instrução Normativa IAP/DIRAM 105.006. Disponível em: <<http://www.iap.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=248>>. Acesso em: 28 maio 2013.

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

JORDÃO, C. B. **Especiação e grau de saturação de fósforo em latossolo tratado com lodo de esgoto**. 2006. 83 f. Tese (Doutorado em Agronomia. Área de Concentração: Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

KHIARI, L.; PARENT, L. E. Phosphorus transformations in acid light-textured soils treated with dry swine manure. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 85, n. 1, p. 75-87, 2005.

KLEINMAN, P. J. A. et al. Managing agricultural phosphorus for water quality protection: principles for progress, **Plant and Soil**, The Hague, v. 349, n. 1-2, p. 169-182, 2011.

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

KOOPMANS, G. F. et al. Soil phosphorus quantity-intensity relationships to predict increased soil phosphorus loss to overland and subsurface flow. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 48, n. 7, p. 679-687, 2002.

KOOPMANS, G. F. et al. Identification and characterization of phosphorus-rich sandy soils. Netherlands **Journal of Agricultural Science**, Wageningen, v. 49, n. 4, p. 369-384, 2001.

KUO, S. Phosphorus. In: SPARKS, D. L. et al. (Ed.). **Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America, 1996. p. 869-919. (Soil Science Society of America book series, 5).

KUO, S.; HUANG, B.; BEMBENEK, R. Effects of long-term phosphorus fertilization and winter cover cropping on soil phosphorus transformations in less weathered soil. **Biology and Fertility of Soils**, Heidelberg, v. 41, n. 2, p. 116-123, 2005.

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

MAGUIRE, R. O.; SIMS, J. T. Measuring agronomic and environmental soil phosphorus saturation and predicting phosphorus leaching with Mehlich 3. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 66, n. 6, p. 2033-2039, 2002.

MALLARINO, A.; BUNDY, L. G. **Agronomic and environmental implication of phosphorus management practices**. Washington: EPA, 2006. 20 p. Disponível em: <[http://water.epa.gov/type/watersheds/named/msbasin/upload/2006\\_8\\_25\\_msbasin\\_symposia\\_ia\\_session7.pdf](http://water.epa.gov/type/watersheds/named/msbasin/upload/2006_8_25_msbasin_symposia_ia_session7.pdf)>. Acesso em: 24 jan. 2013.

MARCATO, S. M. **Efeito da restrição alimentar sobre a excreção de minerais nos dejetos produzidos pelos suínos**. 1997. 64 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 1997.

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

MATTIAS, J. L. et al. 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. 4, p. 1445-1454, 2010.

MCDOWELL, R. W.; SHARPLEY, A. N. Approximating phosphorus release from soils to surface runoff and subsurface drainage. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 2, p. 508-520, 2001.

McGRATH, S. P. et al. Land application of sewage sludge-scientific perspectives of heavy metal loading limits in Europe and the United States. **Environmental Reviews**, Ottawa, v. 2. n. 1, p. 1-11, 1994.

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**, Chichester, v. 36, n. 9, p. 794-798, 1985.

MIRANDA, C. R. de et al. Riscos ambientais do uso de dejetos suínos como fertilizante: avaliação no âmbito de uma microbacia hidrográfica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE VETERINÁRIOS ESPECIALISTAS EM SUÍNOS - ABRAVES, 13., 2007, Florianópolis, SC. **Anais...** Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2007. 1 CD-ROM.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, Oxford, v. 27, p.31-36, 1962.

MYLAVARAPU, R.; MILLER, R. **Mehlich-1 extraction for macro- and micronutrients**. Clemson: Clemson University, 2013. 5 p. Disponível em: <<http://www.clemson.edu/sera6/Mehlich1%20Extraction0810.doc>>. Acesso em 19 jan. 2013.

NACHTIGALL, G. R.; NOGUEIROL, R. C.; ALLEONI, L. R. F. Formas de cobre em solos de vinhedos em função do pH e da adição de cama-de-frango. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 42, n. 3, p. 427-434, 2007.

NAIR, P. S. et al. Interlaboratory comparison of a standardized phosphorus adsorption procedure. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 13, n. 4, p. 591-595, 1984.

NAIR, V. D.; HARRIS, W. G. A capacity factor as an alternative to soil test phosphorus in phosphorus risk assessment. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, Wellington, v. 47, n. 4, p. 491-497, 2004.

NAIR, V. D.; HARRIS, W. G.; CHAKRABORTY, D. **An indicator for risk of phosphorus loss from sandy soils**. Gainesville: University of Florida Institute of Food and Agricultural Sciences, 2010. 3 p.

NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: PAGE, A. L. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical and microbiological properties**. 2nd ed. Madison: ASA-SSSA, 1982. p. 539-579.

OLSEN, S. R. et al. **Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate**. Washington: U.S. Government, 1954. 19 p. (USDA Circular, 939).

PAAUW, F. An effective water extraction method for the determination of plant available phosphorus. **Plant and Soil**, The Hague, v. 34, n. 1, p. 467-481, 1971.

PAUTLER, M. C.; SIMS, J. T. Relationships between soil test phosphorus, soluble phosphorus, and phosphorus saturation in Delaware soils. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v. 64, n. 2, p. 765-773, 2000.

PEREIRA, A. A. et al. Utilização de rações de poedeiras comerciais formuladas com fitase e níveis de proteína bruta sobre a excreção de fósforo, nitrogênio e cálcio. **ARS Veterinária**, Jaboticabal, v. 26, n. 3, p. 178-183, 2010.

POTE, D. H. et al. Relating extractable soil phosphorus to phosphorus losses in runoff. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 60, n. 3, p. 855-859, 1996.

POTTER, R. O. et al. **Solos do Estado de Santa Catarina**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS. 1998. 721 p. (EMBRAPA-CNPS. Boletim de pesquisa, 46).

PUEYO, M. et al. Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure. **Journal of Environmental Monitoring**, London, v. 3, n. 2, p. 243-250, 2001.

QUEVAUVILLER, P. (Ed.). Methodologies for soil and sediment fractionation studies. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002. Resenha de: FARMER, J. G. Book review. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 303, p. 263-264, 2003.

QUEVAUVILLER, P. Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: New CRMs for trace-element extractable contents. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 21, n. 11, p. 774-785, 2002.

RAIJ, B. van. et al. (Ed.). **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: IAC-Fundação, 1996. 285 p. (Boletim técnico, 100).

RHEINHEIMER, D. S.; ANGHINONI, I. Distribuição do fósforo inorgânico em sistemas de manejo de solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 1, p. 151-160, 2001.

ROSTAGNO, H. S. (Ed.). **Tabelas brasileiras para aves e suínos: composição de alimentos e exigências nutricionais**. 3. ed. Viçosa: UFV-DZO, 2011. 252 p.

RUTZ, F.; LIMA, G. J. M. M. O uso de antimicrobianos como promotores de crescimento no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE VETERINARIOS ESPECIALISTAS EM SUINOS, 10., 2001, Porto Alegre, RS. **Anais...** Concórdia: EMBRAPA-CNPSA, 2001. v. 1, p. 68-77.

SANTA CATARINA (Estado). Suinocultura: IN-12. In: COLETÂNEA da legislação ambiental aplicável no estado de Santa Catarina. Florianópolis: FATMA, 2002. p. 159-162.

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. 1, p. 123-131, 2007.

SCHERER, E. E.; NESI, C. N.; MASSOTTI, Z. Atributos químicos do solo influenciados por sucessivas aplicações de dejetos suínos em áreas agrícolas de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 4, p. 1375-1383, 2010.

SCHOUMANS, O. F. Determination of the degree of phosphate saturation in noncalcareous soils. In: KOVAR, J. L.; PIERZYNSKI, G. M. (Ed.). **Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters**. 2nd ed. Blacksburg: Virginia Tech University, 2009. p. 29-32. (Southern Cooperative series bulletin, 408).

SCHUMACHER, B. A. **Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments**. Las Vegas: United States Environmental Protection Agency: Ecological Risk Assessment Support Center Office of Research and Development, 2004. 23 p.

SEGANFREDO, M. A.; GIROTTO, A. F. Custos de armazenagem e aplicação juntam-se aos riscos ambientais como fatores restritivos ao uso de dejetos suínos como fertilizante do solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 30., 2005, Recife. **Anais...** Recife: SBCS, 2005. 1 CD-ROM.

SEGANFREDO, M. A. Impacto de Cu e Zn suprido via dejetos suínos ou fonte mineral no acúmulo no solo e absorção pelo feijoeiro, em três solos. In: REUNIÃO SUL-BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 6., 2006, Passo Fundo, RS. **Anais...** Passo Fundo: SBCS-NRS, 2006. 1 CD-ROM.

SEGANFREDO, M. A.; BARIONI JUNIOR, W. Impacto do Cu e Zn de dejetos de suínos e de fontes minerais, no Cu e Zn de soja em três solos de Santa Catarina. In: REUNIÃO SUL-BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 4., 2002, Porto Alegre, RS. **Anais...** Porto Alegre: SBCS-NRS, 2002. 1 CD-ROM.

SEGANFREDO, M. A. **A aplicação do princípio do balanço de nutrientes, no planejamento do uso de dejetos de animais para adubação orgânica.** Concórdia: EMBRAPA-CNPASA, 2001. 5 p. (EMBRAPA-CNPASA. Comunicado técnico, 291).

SEGANFREDO, M. A. **A questão ambiental na utilização de dejetos de suínos como fertilizante do solo.** Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2000. 37 p. (Embrapa Suínos e Aves. Circular técnica, 22).

SEGANFREDO, M. A. Efeito de dejetos de suínos sobre o nitrogênio total, amônio e nitratos na superfície e subsuperfície do solo. In: REUNIÃO SUL-BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 2., 1998, Santa Maria, RS. **Anais...** Santa Maria: SBCS-NRS, 1998. p. 167-170.

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

SELF-DAVIS, M. L.; MOORE, P. A.; JOERN, P. A. Determination of water-and/or dilute salt-extractable phosphorus. In: KOVAR, J. L.; PIERZYNSKI, G. M. (Ed.). **Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters.** 2nd ed. Blacksburg: Virginia Tech University, 2009. p. 24-26 (Southern Cooperative series bulletin, 408).

SHARPLEY, A. N. et al. Managing agricultural phosphorus for protection of surface waters: Issues and options. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 23, n. 3, p. 437-451, 1994.

SHARPLEY, A. N. Prediction of water-extractable phosphorus content of soil following a phosphorus addition. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 11, n. 2, p. 166-170, 1982.

SHARPLEY, A. N. Bioavailable phosphorus in soil. In: KOVAR, J. L.; PIERZYNSKI, G. M. (Ed.). **Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters.** 2nd ed. Blacksburg: Virginia Tech University, 2009. p. 38-43. (Southern Cooperative series bulletin, 408).

SHARPLEY, A. N. Soil phosphorus dynamics: agronomic and environmental impacts. **Ecological Engineering**, Amsterdam, v. 5, n. 2-3, p. 261-279, 1995.

SHARPLEY, A. N. et al. Determining environmentally sound soil phosphorus levels. **Journal of Soil and Water Conservation**, Ankeny, v. 51, n. 2, p. 160-166, 1996.

SHARPLEY, A. N.; KLEINMAN, P. J. A.; WELD, J. L. Environmental soil phosphorus indices. In: CARTER, M. R.; GREGORICH, E. G. (Ed.). **Soil sampling and methods of analysis**. 2nd ed. Boca Raton: Canadian Society of Soil Science-CRC Press, 2006. p. 141-159.

SHARPLEY, A. N.; McDOWELL, R. W.; KLEINMAN, P. J. A. Amounts, forms, and solubility of phosphorus in soils receiving manure. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 68, n. 6, p. 2048-2057, 2004.

SHARPLEY, A. N.; WITHERS, P. J. A. The environmentally-sound management of agricultural phosphorus. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v. 39, n. 2, p. 133-146, 1994.

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 jan. 2013.

SILVA, F. C. (Org.). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. 627 p.

SILVA, J. C. P. M. et al. Esterco de gado leiteiro associado à adubação mineral e sua influência na fertilidade de um Latossolo sob plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 2, p. 453-463, 2010.

SILVA, Y. L. et al. Níveis de proteína e fósforo em rações com fitase para frangos de corte, na fase de 14 a 21 dias de idade. 2. Valores energéticos e digestibilidade de nutrientes. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 37, n. 3, p. 469-477, 2008.

SILVEIRA, M. L. **Extração seqüencial e especiação iônica de zinco cobre e cádmio em Latossolos tratados com biossólido**. 2002. 166 f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade São Paulo, Piracicaba, 2002.

SILVEIRA, M. L.; ALLEONI, L. R. F.; CHANG, A. Condicionadores químicos de solo e retenção e distribuição de cádmio, zinco e cobre em latossolos tratados com biossólido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 3, p. 1087-1098, 2008.

SILVEIRA, M. L. et al. Heavy metal sequential extraction methods: a modification for tropical soils. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 64, n. 11, p. 1929-1938, 2006.

SIMS, J. T. Soil test phosphorus: principles and methods. KOVAR, J. L.; PIERZYNSKI, G. M. (Ed.). **Methods of phosphorus analysis for soils**,

**sediments, residuals, and waters.** 2nd ed. Blacksburg: Virginia Tech University, 2009. p. 7-19. (Southern Cooperative series bulletin, 408).

SIMS, J. T. et al. Environmental aspects of soil phosphorus chemistry in the US Atlantic coastal plain. In: STEENVOORDEN, J.; CLAESSEN, F.; WILLEMS, J. (Ed.). **Agricultural effects on ground and surface waters: research at the edge of science and society.** Oxfordshire: International Association of Hydrological Sciences-ISHS, 2002. p. 119-123. (IAHS Publication, 273).

SIMS, J. T.; SIMARD, R. R.; JOERN, B. C. Phosphorus loss in agricultural drainage: historical perspective and current research. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, n. 2, p. 277-293, 1998.

SISSINGH, H. A. Analytical technique of the Pw method, used for the assessment of the phosphate status of arable soils in The Netherlands. **Plant and Soil**, The Hague, v. 34, n. 1, p. 483-486, 1971.

SOINNE, H. **Extraction methods in soil phosphorus characterization: limitations and applications.** 2009. 49 f. (Academic Dissertation) - Department of Applied Chemistry and Microbiology, University of Helsinki, Helsinki, 2009.

SOUZA, R. A. S. et al. Extração sequencial de zinco e cobre em solos tratados com lodo de esgoto e composto de lixo. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 2, p. 308-314, 2012.

SUTHERLAND, R. A.; TACK, F. M. G. Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 454, n. 2, p. 249-257, 2002.

SUZUKI, L. E. A. S. et al. Teor de argila de solos sob diferentes tempos de agitação horizontal, tempo de contato do dispersante químico e dispersão mecânica. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE MANEJO E CONSERVAÇÃO DO SOLO E DA ÁGUA, 15., 2004, Santa Maria. **Anais...** Santa Maria: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2004. 1 CD-ROM.

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

TEDESCO, M. J. et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais.** Porto Alegre: UFRGS, Departamento de Solos, 1995. 174 p. (UFRGS. Boletim técnico, 5).

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Columbus, v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979.

TESTA, V. M.; ESPÍRITO SANTO, F. R. C. **Principais solos do Oeste Catarinense: aspectos gerais para identificação a campo e suas principais**

limitações ao uso agrícola. Florianópolis: EPAGRI, 1992. 75 p. (EPAGRI. Boletim técnico, 60).

TESTA, V. M. et al. **O desenvolvimento sustentável do Oeste Catarinense: proposta para discussão**. Florianópolis: EPAGRI, 1996. 247 p.

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

TORRENT, J.; DELGADO, A. Using phosphorus concentration in the soil solution to predict phosphorus desorption to water. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 5, p. 1829-1835, 2001.

UNITED STATES. Office of the Federal Register (OFR). **Standards for the use or disposal of sewage sludge**. Washington: OFR, 1999. Disponível em: <<http://www.ecfr.gov/cgi-bin/textidx?c=ecfr&SID=ae98a0bdcdb936b12817cd563d4ebdd3&rgn=div5&view=text&node=40:31.0.1.2.42&idno=40#40:31.0.1.2.42>>. Acesso em: 15 mar. 2013.

USDA. United States Department of Agriculture. NRCS. Natural Resources Conservation Service. **Comprehensive nutrient management plan technical criteria**. Washington, 2009. Disponível em: <<http://directives.sc.egov.usda.gov/viewerFS.aspx?hid=25686>>. Acesso em: 03 mar. 2013.

VALADARES, J. M. A. S. Cobre em solos do estado de São Paulo: I-cobre total. **Bragantia**, Campinas, v. 34, n. 4, p. 125-132, 1975.

## 9. RESUMO BIOGRÁFICO

Milton Antonio Seganfredo nasceu em 30 de janeiro de 1958, filho de Egidio e Tereza Seganfredo. É casado com Neli Fatima dos Santos Brum com quem obteve os filhos Felipe, Augusto e Eduardo. Em 1976 concluiu o Curso de Técnico em Agropecuária. Em 1983 concluiu o curso de Agronomia na FA/ Universidade Federal de Santa Maria-UFSM, obtendo o título de Engenheiro Agrônomo. Em 1987 concluiu o curso de Pós-Graduação em Agronomia - Área de Concentração: Solos, na Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, em Porto Alegre RS, sob a orientação do Prof. Pedro Alberto Selbach, obtendo o título de Mestre em Solos. Em 2004 concluiu o curso de Especialização em Gestão e Manejo Ambiental em Sistemas Agrícolas, na Universidade Federal de Lavras-UFLA. Iniciou suas atividades de pesquisa como Bolsista de Iniciação Científica e Aluno Monitor, no Departamento de Solos da UFSM. Atuou como Pesquisador na Empresa Catarinense de Pesquisa Agropecuária SA-EMPASC. Em abril de 1990 ingressou no Centro Nacional de Pesquisa em Terras Baixas da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-Embrapa e em junho de 1992 transferiu-se para a Embrapa Suínos e Aves de Concórdia SC. Atua nos temas benefícios e riscos de adubações químicas e orgânicas, poluição do solo, reciclagem de resíduos orgânicos e gestão e manejo ambiental em sistemas agrícolas. Foi editor do livro Gestão Ambiental na Suinocultura, participou de 12 projetos de pesquisa multidisciplinares, proferiu 25 palestras em congressos e seminários científicos e eventos técnicos. Realizou 69 publicações, sendo 05 em periódicos científicos, 28 em anais de eventos e um capítulo de livro. Tem conhecimento da Língua Inglesa, realizou curso de especialização na Universidade de Reading na Inglaterra e no período de julho a agosto de 1998 visitou centros de excelência em pesquisas agrícolas na Escócia, Alemanha, Holanda e Inglaterra.