



Comparação dos teores totais e extraíveis de Zn em um solo sujeito à aplicação continuada de dejetos líquidos de suinocultura.

Thiago Augusto Formentini⁽¹⁾; Cristovão Vicente Scapulatempo Fernandes⁽²⁾;
Adilson Pinheiro⁽³⁾; Milton da Veiga⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental; Universidade Federal do Paraná; Curitiba, Paraná; formentini@gmail.com; ⁽²⁾ Professor/pesquisador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental; Universidade Federal do Paraná; ⁽³⁾ Professor/pesquisador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental; Fundação Universidade Regional de Blumenau ⁽⁴⁾ Professor/pesquisador do Curso de Agronomia; Universidade do Oeste de Santa Catarina.

RESUMO: Dejetos líquidos de suinocultura (DLS) podem ser reciclados como fertilizantes na agricultura. Essa prática pode levar à contaminação do solo por metais pesados como o Zn. O presente trabalho apresenta uma comparação dos teores de Zn totais e extraíveis por HCl 0,1 mol L⁻¹ em um solo submetido à aplicação continuada e de longa duração de DLS. Utilizaram-se os teores de Zn determinados em parcelas de campo sujeitas a três diferentes taxas de aplicação anual de DLS, além de uma parcela de controle. Os teores totais e extraíveis de Zn no solo aumentaram, quanto maior a taxa de aplicação de DLS e mais superficial a camada de solo avaliada. O aumento se deu, no entanto, de forma distinta, dada a diferente especiação do Zn de ocorrência natural no solo e o Zn contido no DLS. Uma discussão é apresentada a respeito das formas de avaliação dos teores de metais pesados no solo e das normativas vigentes para o uso agrícola de dejetos orgânicos. As metodologias são fracamente comparáveis e as normativas não refletem a dinâmica dos contaminantes no solo.

Termos de indexação: metal pesado, especiação química, legislação.

INTRODUÇÃO

A reciclagem de rejeitos orgânicos na agricultura apresenta vantagens econômicas e operacionais. Seus nutrientes são reaproveitados na fertilização do solo e o dejetos pode ser disposto dentro da própria unidade de produção. Dentre os impactos negativos, destaca-se a potencial contaminação de águas superficiais e subterrâneas por meio de processos de lixiviação (Asada et al., 2012; L'Herroux et al., 1997; Giroto et al., 2010).

Dejetos líquidos de suinocultura (DLS) costumam apresentar concentrações elevadas dos metais Cu e Zn, adicionados à ração como suplementos para o crescimento e finalmente excretados pelos animais. Plantas e cultivares utilizam apenas pequenas quantidades desses elementos para completarem seu ciclo de vida. A acumulação no solo – podendo

atingir níveis fitotóxicos – ou transferência para sistemas contíguos é, portanto, crítica (Orihara et al., 2002; Poulsen, 1998; Novak et al., 2004).

Extrações químicas “simples”, ou de apenas uma etapa, são usadas extensivamente para a determinação da disponibilidade de nutrientes no solo às plantas. As metodologias de extração consagradas para estimativa dos teores de micronutrientes catiônicos envolvem diferentes tipos de extratores químicos. Destacam-se as soluções neutras, com força iônica similar à do solo, como CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (Bataglia & Raji, 1994); soluções de ácidos fortes, como HCl 0,1 mol L⁻¹ (Page et al., 1982) e Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹) (Mehlich, 1953); agentes quelantes, como DTPA – Ácido Dietileno Triamino Pentacético (Lindsay & Norvell, 1978); ou soluções ácidas e quelantes, como Mehlich-3 (CH₃COOH 0,2 mol L⁻¹ + NH₄NO₃ 0,25 mol L⁻¹ + HNO₃ 0,013 mol L⁻¹ + NH₄F 0,015 mol L⁻¹ + EDTA 0,001 mol L⁻¹) (Mehlich, 1984).

Apesar da variedade de métodos propostos até então, a eficiência dos extratores em relação à real capacidade de assimilação pelas plantas é bastante variável, dependendo das características do metal e da composição do solo no qual está inserido. Consequentemente, resultados díspares são obtidos quando diferentes metodologias são aplicadas.

Por outro lado, os critérios utilizados no estabelecimento de limites de aplicação de metais pesados no solo via lodo de esgoto – comumente empregadas também para DLS – baseiam-se nos teores totais desses elementos contidos no biossólido ou resultantes no solo no qual são aplicados. Desconsidera-se, portanto, a potencial biodisponibilidade ou outros fatores intrínsecos da especiação química. Exemplos internacionais são a diretiva europeia 86/278/EEC (CEC, 1986) e a norma norte-americana EPA 503 (USEPA, 1993). Em âmbito nacional, destaca-se a resolução CONAMA nº 375/2006, que define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados (CONAMA, 2006).

Este trabalho tem por objetivo discutir e



comparar diretamente os teores totais de Zn com uma metodologia de extração – HCl 0,1 mol L⁻¹ – em um solo sujeito à aplicação continuada, de longa duração e em diferentes taxas de DLS como fertilizante.

MATERIAL E MÉTODOS

A área de estudo está localizada no Campo Demonstrativo da Cooperativa Regional Agropecuária de Campos Novos (Copercampos), no município de Campos Novos, SC, sob responsabilidade da Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI). O experimento foi iniciado na safra 1999/2000 e o solo é classificado como Latossolo Vermelho (EMBRAPA, 2004).

Detalhes sobre o arranjo experimental e características físicas e químicas do solo e do DLS aplicado podem ser encontrados em Veiga et al. (2012). Brevemente, consiste em 3 blocos experimentais idênticos, medindo 6x20 m cada, dispostos lado-a-lado e com separação de 2 m entre as extremidades. Cada bloco é dividido em 4 parcelas, doravante denominadas de acordo com a taxa anual de aplicação de DLS: Controle (apenas reposição de P e K exportados por cultivares), DLS50 (50 m³ ha⁻¹ ano⁻¹ de DLS), DLS100 (100 m³ ha⁻¹ ano⁻¹ de DLS) e DLS200 (200 m³ ha⁻¹ ano⁻¹ de DLS).

O estudo comparativo foi realizado utilizando os teores de Zn extraível (HCl 0,1 mol L⁻¹) e total determinados por Veiga et al. (2012) e Formentini et al. (2015), respectivamente. Para comparação direta, as camadas de solo amostradas – e, conseqüentemente, seus teores de Zn – foram proporcionalmente rearranjadas, dando origem a 3 camadas inter-relacionáveis: 0 a 5, 5 a 10 e 10 a 20 cm de profundidade.

Determinou-se a média e o desvio padrão dos teores de Zn extraível e total dos pontos amostrados, considerando as três parcelas replicatas de cada tratamento (taxa de aplicação de DLS). Análise de variância foi empregada em cada camada de solo. Existindo diferenças em pelo menos um tratamento, as diferenças foram elucidadas pelo teste de comparação de médias de Tukey, a 5% de probabilidade de erro.

Realizou-se análise de regressão entre os tratamentos, para cada camada. O coeficiente linear “b” foi ajustado de modo a passar pela origem (nesse caso, o teor de Zn na parcela de controle).

Estimou-se um fator de incremento nas concentrações de Zn extraível e total nas parcelas

DLS50, DLS100 e DLS200, em relação à parcela de controle, sendo o incremento dado por Zn-DLSi/Zn-Controle, onde i=50, 100 ou 200.

RESULTADOS

Os teores de Zn extraível e total, assim como as equações de regressão e o incremento nas concentrações de Zn em cada camada de solo avaliada, de acordo com a taxa de aplicação de DLS, são apresentados na **tabela 1**.

Em todas as camadas de solo foi verificado um aumento significativo nas concentrações de Zn extraível nas parcelas DLS50, DLS100 e DLS200, quando comparadas com a parcela de controle. Os teores passaram de 3,6, 1,5 e 0,7 mg kg⁻¹ (Controle) para 12,1, 5,6 e 0,9 mg kg⁻¹ (DLS50); 17,7, 9,3 e 1,5 mg kg⁻¹ (DLS100); e 28,5, 14,3 e 4,8 mg kg⁻¹ (DLS200), respectivamente nas camadas de 0 a 5, 5 a 10 e 10 a 20 cm.

Observou-se também um aumento nas concentrações de Zn total, de acordo com a taxa de aplicação de DLS. O aumento, no entanto, foi estatisticamente significativo para todas as taxas de aplicação apenas na camada mais superficial, de 0 a 5 cm (**Tabela 1**). Os teores de Zn total passaram de 100,4, 96,6 e 95,8 mg kg⁻¹ (Controle) para 147,8, 114,3 e 104,4 mg kg⁻¹ (DLS50); 163,3, 116,6 e 102,3 mg kg⁻¹ (DLS100); e 188,1, 133,6 e 109,0 mg kg⁻¹ (DLS200), respectivamente nas camadas de 0 a 5, 5 a 10 e 10 a 20 cm.

A influência da taxa de aplicação de DLS – indicada pelos coeficientes angulares “a” das equações de regressão nas 3 profundidades avaliadas – foi maior quanto mais superficial a camada de solo avaliada, para ambos os teores de Zn extraível e total. Para as concentrações de Zn extraível, a = 0,13, 0,07 e 0,02, respectivamente nas camadas 0 a 5, 5 a 10 e 10 a 20 cm. Para as concentrações de Zn total, a = 0,50, 0,20 e 0,07, respectivamente nas camadas 0 a 5, 5 a 10 e 10 a 20 cm.

Os teores de Zn extraível na camada superficial (0 a 5 cm) multiplicaram-se por um fator de 3,4 (DLS50), 5,0 (DLS100) e 8,0 (DLS200), na comparação com a parcela de controle. Na mesma camada, o incremento nos teores de Zn total foram da ordem de 1,5 (DLS50), 1,6 (DLS100) e 1,9 (DLS200). Nas camadas de 5 a 10 e 10 a 20 cm, o incremento proporcional observado nas concentrações de Zn extraível também foi mais elevado do que o observado nas concentrações de Zn total (**Tabela 1**).



A **figura 1** apresenta a relação entre as concentrações de Zn extraível e total em cada camada de solo avaliada, nas parcelas de controle, DLS50, DLS100 e DLS200. Representa, portanto, o percentual da concentração total de Zn encontrada sob a forma extraível. Na camada superficial (0 a 5 cm), esse percentual passa de 3,6 (Controle) para 8,2 (DLS50), 10,8 (DLS100) e 15,1% (DLS200). Na camada de 5 a 10 cm, o percentual passa de 1,6 (Controle) para 4,9 (DLS50), 8,0 (DLS100) e 10,7% (DLS200). Finalmente, na camada de 10 a 20 cm, o percentual passa de 0,7 (Controle) para 0,9 (DLS50), 1,5 (DLS100) e 4,4% (DLS200).

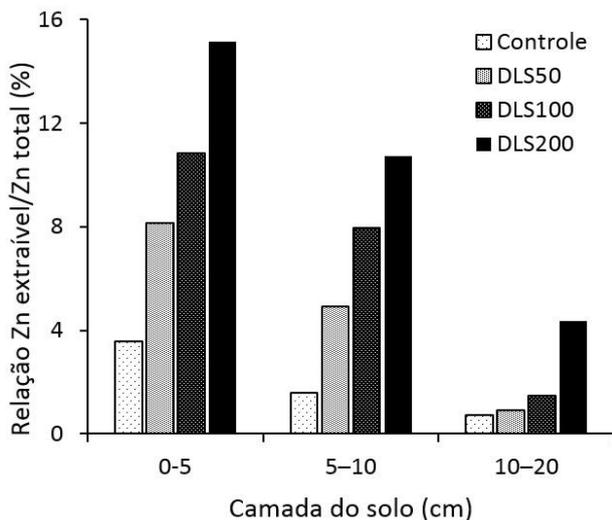


Figura 1 – Relação percentual entre as concentrações de Zn extraível e total nas camadas de 0 a 5, 5 a 10 e 10 a 20 cm de profundidade, de acordo com a taxa de aplicação de DLS.

DISCUSSÃO

Verificou-se que as concentrações de Zn presentes naturalmente no solo – determinadas por meio da parcela de controle – estavam relacionadas a formas estáveis, não biodisponíveis, conforme indicado pelo baixo percentual do Zn total encontrado na forma extraível. Seu potencial de lixiviação e incorporação por cultivares é, portanto, baixo.

A adição de DLS ao solo, a diferentes taxas, resultou num incremento mais acentuado dos teores de Zn extraível no solo, em relação aos incrementos nas concentrações de Zn total (“incremento DLSi/Controle”, **Tabela 1**). A mesma tendência pode ser verificada pelo maior percentual do Zn total presente na forma extraível, quanto maior a taxa de aplicação de DLS.

Uma vez que a adição de DLS ao solo é a única entrada de Zn distinta entre as parcelas, comprovou-

se uma diferença importante entre a forma como o Zn é encontrado naturalmente no solo e a forma como é encontrado no DLS e, conseqüentemente, no solo que recebeu sua aplicação.

Evidenciou-se assim uma implicação inerente da adição de metais pesados ao solo por uma via exógena orgânica: o aumento da biodisponibilidade e potencial de lixiviação dos mesmos. Em outras palavras, a aplicação de um rejeito orgânico alterou a especiação química natural do Zn no solo. Uma vez que as principais normativas sobre o tema não abordam a especiação química dos contaminantes, pode-se afirmar que as mesmas possuem fragilidades na avaliação do risco envolvido na prática de reciclagem de resíduos agropecuários no solo.

Adicionalmente, os protocolos de determinação da extratabilidade ou biodisponibilidade de macro e micronutrientes no solo não possuem uma forma passível de comparação direta.

Finalmente, os dejetos líquidos de suinocultura sequestrados estão descritos nas normativas discutidas. Seus limites são estimados pela comparação genérica com outros tipos de resíduos orgânicos, por sua vez sujeitos a conter metais pesados em diferentes concentrações e formas químicas, dependendo da origem e pré-tratamento.

Contudo, é possível observar na **figura 1** uma tendência bem definida de aumento da proporção do Zn total encontrado na forma extraível, quanto maior a taxa de aplicação de DLS. Destaca-se, todavia, que a conversão numérica de concentrações de elementos extraídos por diferentes metodologias deve ser usada com precaução, e não é recomendada para uso de rotina. Erros podem ser introduzidos devido à natureza variável dos solos e como eles reagem com diferentes soluções extratoras (Sikora et al., 2005).

CONCLUSÕES

As duas abordagens de determinação dos teores de Zn mostram tendências semelhantes: o aumento das concentrações de Zn no solo devido à adição de DLS.

Entretanto, o aumento proporcional dos teores de Zn extraível foi superior ao aumento dos teores de Zn total. Isso reflete a diferente especiação do Zn contido naturalmente no solo e nos resíduos orgânicos.

É preciso cuidado na interpretação dos resultados de diferentes metodologias. Da mesma forma, as abordagens empregadas nas normativas vigentes precisam ser discutidas e aprofundadas.

REFERÊNCIAS

ASADA, K.; YABUSHITA, Y.; SAITO, H. & NISHIMURA, T. Effect of long-term swine-manure application on soil hydraulic properties and heavy metal behaviour. *European Journal of Soil Science*, 63:368-376, 2012.

BATAGLIA, O. C. & RAIJ, B. van. Soluções extratoras na avaliação da fitodisponibilidade do zinco em solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 19:457-461, 1994.

CEC – Council of the European Communities. Implementation of Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. 1986.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 375. Define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, 167:141-146, 2006.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. *Embrapa Solos. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento*, 46, 2004. CD-ROM.

FORMENTINI, T. A.; MALLMANN, F. J. K. ; PINHEIRO, A. ; FERNANDES, C. V. S.; BENDER, M. A.; VEIGA, M.; SANTOS, D. R. & DOELSCH, E. Copper and zinc accumulation and fractionation in a clayey Hapludox soil subject to long-term pig slurry application. *Science of the Total Environment*, 2015 (submetido).

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

L'HERROUX, L.; ROUX, S. L.; APPRIOU, P. & MARTINEZ, J. Behaviour of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France). *Environmental Pollution*, 97:119-130, 1997.

LINDSAY, W. L. & NORVELL, W. A. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42:421-428, 1978.

MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄ by North Carolina Soil Testing Laboratories. Raleigh, University of North Carolina, 1953.

MEHLICH, A. Mehlich-3 soil test extractant: A modification of Mehlich-2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 15:1409-1416, 1984.

NOVAK, J. M.; WATTS, D. W. & STONE, K. C. Copper and zinc accumulation, profile distribution, and crop removal in coastal plain soils receiving long-term, intensive applications of swine manure. *American Society of Agricultural Engineers*, 47:1513-1522, 2004.

ORIHARA, K.; KAMIYAMA, K. & FUJIWARA, S. Characteristics of heavy metal content in animal manure compost. *Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition*, 73:403-409, 2002.

PAGE, A. L.; MILLER, P. H. & KEENEY, D. F. *Methods of soil analysis*. 2.ed. Madison: ASA; SSSA, 1982. 1159p.

POULSEN, H. D. Zinc and copper as feed additives, growth factors or unwanted environmental factors. *Journal of Animal and Feed Sciences*, 7:135-142, 1998.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Standards for the use and disposal of sewage sludge. In: 40 CFR – Part 503. Federal Region, Washington, 58:9387-9415, 1993.

VEIGA, M.; PANDOLFO, C. M.; JUNIOR, A. A. B. & SPAGNOLLO, E. Chemical attributes of a Hapludox soil after nine years of pig slurry application. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 47:1766-1773, 2012.

SIKORA, F. J.; MYLAVARAPU, R.S.; HARDY, D.H.; TUCKER, M.R. & FRANKLIN, R.E. Conversion equations for soil test extractants: Mehlich-1 and Mehlich-3. Disponível em: < <http://soils.rs.uky.edu/m3vsm1.htm> > Acesso em 08 mai. 2015.

Tabela 1 – Concentrações de Zn total e extraível nas camadas de solo de 0 a 5, 5 a 10 e 10 a 20 cm, de acordo com a taxa de aplicação de DLS. Equações de regressão por camada de solo e incremento de concentração em relação à parcela de controle.

Camada do solo (cm)	Parcela de campo				Equação de regressão	R ²	Incremento DLSi/Controle		
	Controle	DLS50	DLS100	DLS200			i=50	i=100	i=200
Concentração de Zn extraível (mg kg ⁻¹)*									
0–5	3,6 (±0,8) ^a	12,1 (±1,9) ^b	17,7 (±1,5) ^c	28,5 (±5,7) ^d	y = 0,13x + 3,57	0,98	3,4	5,0	8,0
5–10	1,5 (±0,4) ^a	5,6 (±2,5) ^b	9,3 (±1,2) ^c	14,3 (±7,5) ^d	y = 0,07x + 1,53	0,98	3,7	6,0	9,3
10–20	0,7 (±0,3) ^a	0,9 (±0,2) ^a	1,5 (±0,4) ^b	4,8 (±0,2) ^c	y = 0,02x + 0,7	0,85	1,3	2,1	6,8
Concentração de Zn total (mg kg ⁻¹)*									
0–5	100,4 (±5,3) ^a	147,8 (±15,0) ^b	163,3 (±14,6) ^b	188,1 (±8,8) ^c	y = 0,50x + 100,4	0,80	1,5	1,6	1,9
5–10	96,6 (±8,4) ^a	114,3 (±7,5) ^a	116,6 (±11,7) ^a	133,6 (±9,3) ^b	y = 0,20x + 96,56	0,90	1,2	1,2	1,4
10–20	95,8 (±3,4) ^a	104,4 (±2,4) ^a	102,2 (±7,2) ^a	109,0 (±5,0) ^b	y = 0,07x + 95,82	0,70	1,1	1,1	1,1

*Desvio padrão entre parêntesis. Letras diferentes na mesma linha representam valores estatisticamente diferentes (teste de Tukey, 5% de probabilidade de erro).