



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

DANILO BERNARDINO RUIZ

**MOBILIDADE DE METAIS EM SOLOS COM APLICAÇÃO
DE DEJETO LÍQUIDO SUÍNO**

Londrina
2016

DANILO BERNARDINO RUIZ

**MOBILIDADE DE METAIS EM SOLOS COM APLICAÇÃO
DE DEJETO LÍQUIDO SUÍNO**

Dissertação para obtenção do título de mestre do
Curso de Mestrado em Química da Universidade
Estadual de Londrina.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Josefa dos Santos
Yabe.

Co-orientadora: Dr.^a Graziela Moraes de Cesare
Barbosa

Londrina
2016

Ruiz, Danilo.

MOBILIDADE DE METAIS EM SOLOS COM APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO
SUÍNO / Danilo Ruiz. - Londrina, 2016. 72 f.

Orientador: Maria Josefa Yabe.

Coorientador: Graziela Barbosa.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

Inclui bibliografia.

1. sorção - Tese. 2. dessorção - Tese. 3. capacidade máxima de sorção - Tese. 4. sorção competitiva - Tese. I. Yabe, Maria Josefa. II. Barbosa, Graziela. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

DANILO BERNARDINO RUIZ

**MOBILIDADE DE METAIS EM SOLOS COM APLICAÇÃO DE
DEJETO LÍQUIDO SUÍNO**

Dissertação para obtenção do título de mestre do
Curso de Mestrado em Química da Universidade
Estadual de Londrina.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Josefa dos Santos
Yabe.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Josefa dos Santos
Yabe
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Pedro Rodolfo S. Vendrame
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr.^a Cecília Estima Sacramento dos Reis
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 01 de abril de 2016.

Dedico a Rafael Bernardino Ruiz,
meu irmão, que pelo destino não pôde
estar fisicamente presente, mas estará
sempre em minha memória e em meus
pensamentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora Dr.^a Maria Josefa por ter aceitado me orientar e também pelos anos de convivência na qual ela se destacou como uma profissional exemplar.

Agradeço também imensamente à Dr.^a Graziela Moraes pelos anos que me orientou no Instituto Agrônômico do Paraná (IAPAR), por ter me ajudado em todos os momentos de decisões a serem tomadas, também pelo companheirismo e pela qualidade de trabalho por ela executado.

Agradeço também a todos os amigos e colegas do laboratório de solos e da área de solo do IAPAR pelos momentos de auxílio e descontração, em especial ao técnico agrícola Jorge Félix pelo auxílio no campo durante todos esses anos.

Agradeço aos membros do Laboratório de Apoio à Pesquisa Agropecuária (LAPA/UEL) em especial ao Leonel Constantino pelos ensinamentos prestados.

Por fim agradeço aos meus pais pela presença deles comigo em todos os momentos da minha vida, pelos ensinamentos por eles prestados.

RUIZ, Danilo Bernardino. **Mobilidade de Metais em Solos com Aplicação de Dejetos Líquidos Suínos**. 2016. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2016.

RESUMO

A inserção de metais na dieta de suínos faz com que o uso do dejetos líquido produzido na lavoura como adubação possa promover contaminação, sendo importante o estudo de seu acúmulo e mobilidade no solo, bem como na cultura em questão. Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar a mobilidade de metais tóxicos em latossolos e sua concentração em solo e plantas de soja a partir da aplicação de dejetos líquidos suínos (DLS) como adubação e estudos de sorção. Foram estabelecidos três experimentos. No primeiro, foi observado o comportamento individual de íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} em um Latossolo Vermelho distroférrico (LVdf) e em um Latossolo Vermelho eutróférrico (LVef) por ensaios de sorção em batelada. As isotermas de sorção foram obtidas colocando em contato uma solução do íon metálico (faixa de concentração de 1,0 a 10 meq L^{-1}) com o solo na proporção de 1:10. Após o equilíbrio, as amostras foram filtradas e quantificadas. As amostras de solo pós-sorção de maior concentração foram analisadas por fluorescência de raios X (EDX). No segundo experimento foi avaliada as alterações no processo sortivo no solo a partir da aplicação de DLS considerando a competição entre os íons. No terceiro experimento, a contaminação do solo e das plantas pela aplicação do DLS foi avaliada, aplicando delineamento experimental de blocos casualizados. Os tratamentos consistiram em: T1 – testemunha; TQ – adubação química recomendada de acordo com a cultura a ser implantada; T50, T100, T150 e T200 correspondentes a 50%, 100%, 150% e 200% de N ou P aplicado na forma mineral (TQ). Na sorção individual do Pb^{2+} , o LVef apresentou uma maior capacidade máxima de sorção, $b=59,5 \text{ meq kg}^{-1}$, quando comparado ao LVdf, com $b=44,5 \text{ meq g}^{-1}$. Com relação à sorção do Cu^{2+} , a capacidade máxima de sorção foi maior para o LVdf ($b=77,3 \text{ meq kg}^{-1}$) quando comparado ao LVef ($b=60,4 \text{ meq kg}^{-1}$). Nos dados referentes à sorção do Zn^{2+} , o LVdf apresentou o maior valor de capacidade máxima de sorção ($b=60,3 \text{ meq kg}^{-1}$) em comparação ao LVef ($b=26,1 \text{ meq kg}^{-1}$). Na sorção do Ni^{2+} , os dois Latossolos apresentaram valores semelhantes quanto à capacidade máxima de sorção, com $b=32,4 \text{ meq kg}^{-1}$ para o LVef e $b=28,6 \text{ meq kg}^{-1}$ para o LVdf. Foi possível observar que houve forte correlação entre os espectros de EDX e os resultados de sorção. A dessorção mostrou valores de histerese negativos para todos os metais, indicando mobilização no solo, sendo a maior observada para o Ni^{2+} . A seqüência dos valores de capacidade máxima de sorção foi $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ observada na sorção competitiva, sendo a mesma para os dois tratamentos; solo controle e solo adicionado com DLS. O solo tratado com DLS apresentou valores de capacidade máxima de sorção mais elevados que o solo sem adição do dejetos, com um aumento de 0,33 vezes para o Pb^{2+} , de 0,45 para o Cu^{2+} , de 2,8 para o Zn^{2+} e para o Ni^{2+} de 3,3 vezes. O uso do DLS não promoveu contaminação de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} para o solo e para as plantas, sendo necessária realização de estudos em longo prazo para impedir que acúmulo desses metais seja observado.

Palavras-chave: Sorção. Dessorção. Capacidade máxima de sorção. Sorção competitiva.

RUIZ, Danilo Bernardino. **Mobility Metals in Soils with Pig Slurry Application**. 2016. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2016.

ABSTRACT

The study of metal accumulation and mobility in soil and agriculture is important since liquid manure applied as fertilizer on farming is contaminated with metals that are added in swine diet. Therefore, the aim of this study was to evaluate the mobility of toxic metals in Oxisols and its concentration in soil and soybean plants from the application of manure pig slurry (PS) as fertilizer and sorption studies. Three experiments were established to observe single behavior of Cu^{2+} ions, Zn^{2+} , Pb^{2+} and Ni^{2+} in an Oxisol (LVdf) and an Oxisol (LVef) by sorption tests in batch keeping in contact a solution of the metal ion (1.0 to 10 meq L^{-1}) with the soil 1:10. After equilibrium, the solution and solid samples post-sorption were analyzed. Changes in the sorption process after DLS amendment were evaluated considering the ion competition. DLS amendment was also assessed applying a randomized block design 2^4 . The treatments were: T1 - control; TQ - recommended chemical fertilizer according to the crop to be implanted; T50, T100, T150 and T200 corresponding to 50%, 100%, 150% and 200% N or P applied on mineral medium (TQ). In the single sorption of Pb^{2+} , LVeff showed a higher sorption capacity, $b = 59.5 \text{ meq kg}^{-1}$, compared to LVdf, $b = 44.5 \text{ meq kg}^{-1}$. With respect to Cu^{2+} sorption, the maximum sorption capacity was higher for LVdf ($b = 77.3 \text{ meq kg}^{-1}$) compared to LVef ($b = 60.4 \text{ meq kg}^{-1}$). The data on the sorption of Zn^{2+} , LVdf showed the highest maximum sorption capacity ($b = 60.3 \text{ meq kg}^{-1}$) compared to LVeff ($b = 26.1 \text{ meq kg}^{-1}$). For Ni^{2+} sorption, the two Oxisols showed similar values for the maximum sorption capacity, with $b = 32.4 \text{ meq kg}^{-1}$ to the LVef and $b = 28.6 \text{ meq kg}^{-1}$ to LVdf. There was a strong correlation between the EDX spectra and the sorption results. A negative desorption hysteresis showed for all metal ions indicated mobilization in the soil, with the largest observed index for Ni^{2+} , enlarging its environmental risk. The sequence observed at competitive sorption of maximum sorption capacity was $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ for both treatments. The soil with DLS amendment showed higher maximum sorption capacity compared to soil with no DLS amendment. There was an increase of 0,33 times for Pb^{2+} , 0,45 for Cu^{2+} , 2,8 for Zn^{2+} , and of 3,3 times for Ni^{2+} . The use of DLS did not cause contamination of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Ni^{2+} to the soil and plants, being necessary to carry out long-term studies to prevent backlog of these metals.

Keywords: Sorption. Desorption. Maximum sorption capacity. Competitive sorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Isotermas de sorção para íons Pb^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)	34
Figura 2 –	Espectros de EDX pré- e pós-sorção do Pb^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) (a) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) (b)	35
Figura 3 –	Isotermas de sorção para íons Cu^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)	36
Figura 4 –	Espectros de EDX pré- e pós-sorção do Cu^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) (a) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) (b)	37
Figura 5 –	Destaque dos espectros de EDX pós-sorção de Pb^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)	38
Figura 6 –	Destaque dos espectros de EDX pós-sorção de Cu^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)	39
Figura 7 –	Isotermas de sorção para íons Zn^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)	39
Figura 8 –	Espectros de EDX pré- e pós-sorção do Zn^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) (a) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) (b)	40
Figura 9 –	Destaque dos espectros de EDX pós-sorção de Zn^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)	41
Figura 10 –	Isotermas de sorção para íons Ni^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf).....	41
Figura 11 –	Espectros de EDX pré- e pós-sorção do Ni^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) (a) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) (b)	42
Figura 12 –	Isotermas de sorção e dessorção de (a) a (h) para Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)	45
Figura 13 –	Isotermas de sorção competitiva para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} para solo T_{cont}	48

Figura 14 – Isotermas de sorção competitiva para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} para solo T_{DLS}	48
Figura 15 – Isotermas de sorção competitiva para íons Pb^{2+} em T_{DLS} e T_{cont}	50
Figura 16 – Isotermas de sorção competitiva para íons Cu^{2+} em T_{DLS} e T_{cont}	51
Figura 17 – Isotermas de sorção competitiva para íons Zn^{2+} em T_{DLS} e T_{cont}	52
Figura 18 – Isotermas de sorção competitiva para íons Ni^{2+} em T_{DLS} e T_{cont}	53
Figura 19 – Concentração de Pb^{2+} no solo. a) para camada 0 – 10 cm; b) para camada 10 - 20 cm; c) para camada 20 - 40 cm	54
Figura 20 – Concentração de chumbo nas plantas de soja	55
Figura 21 – Concentração de Ni^{2+} no solo. a) para camada 0 – 10 cm; b) para camada 10 - 20 cm; c) para camada 20 - 40 cm	56
Figura 22 – Concentração de níquel nas plantas de soja.....	57
Figura 23 – Concentração de Zn^{2+} no solo. a) para camada 0 – 10 cm; b) para camada 10 - 20 cm; c) para camada 20 - 40 cm	58
Figura 24 – Concentração de zinco nas plantas de soja	59
Figura 25 – Concentração de Cu^{2+} no solo. a) para camada 0 – 10 cm; b) para camada 10 - 20 cm; c) para camada 20 - 40 cm	60
Figura 26 – Concentração de cobre nas plantas de soja	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Características químicas dos dejetos de suínos (base seca, n=10).....	18
Tabela 2	– Quantidades médias de Cu, Zn, Mn, Ni e Pb em rações para suínos.....	21
Tabela 3	– Quantidades médias de Cu, Zn, Mn, Ni e Pb nos dejetos de suínos	21
Tabela 4	– Função biológica e toxicidade para plantas e animais de alguns metais. Toxicidade baixa (B), moderada (M) e alta (A)	26
Tabela 5	– Análise granulométrica dos solos estudados (camada 0 - 10 cm)	28
Tabela 6	– Análise química dos solos estudados (camada 0 - 10 cm)	28
Tabela 7	– Análise de EDX dos solos estudados	28
Tabela 8	– Análise granulométrica dos solos T_{DLS} e $T_{cont.}$ (camada 0 - 10 cm).....	30
Tabela 9	– Análise química dos solos T_{DLS} e $T_{cont.}$ (camada 0 - 10 cm)	30
Tabela 10	– Características químicas do dejetos de suíno aplicado (base seca, n=10).....	33
Tabela 11	– Valores de pH pré-sorção e pós-sorção para o Ni^{2+}	43
Tabela 12	– Índices de histerese e fator de mobilização dos íons estudados.....	46
Tabela 13	– Parâmetros de sorção e de dessorção extraídos do ajuste das isotermas aplicando o modelo duplo de Freundlich-Langmuir.....	47
Tabela 14	– Dados de EDX pré-sorção e pós-sorção para $T_{cont.}$ e T_{DLS} , indicando a presença dos metais estudados em porcentagens significativas na pós-sorção	49

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	12
2.	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	O DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNO	17
3.2	A PRESENÇA DOS METAIS NO DLS	19
3.3	SORÇÃO E DESSORÇÃO DE METAIS EM DIFERENTES TIPOS DE SOLO	21
3.4	CLASSES DE SOLOS ESTUDADAS	24
3.4.1	Latossolo Vermelho distroférico	24
3.4.2	Latossolo Vermelho eutroférico	24
3.5	CONTAMINAÇÃO DE SOLOS E PLANTAS POR METAIS	25
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1	SORÇÃO - DESSORÇÃO INDIVIDUAL DE COBRE, ZINCO, NÍQUEL E CHUMBO EM LATOSSOLOS.....	27
4.2	INFLUÊNCIA DA APLICAÇÃO DO DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS NA SORÇÃO COMPETITIVA DE COBRE, ZINCO, NÍQUEL E CHUMBO NO SOLO	29
4.3	CONCENTRAÇÃO DE COBRE, ZINCO, NÍQUEL E CHUMBO NAS FOLHAS DE SOJA E EM UM SOLO QUE RECEBEU APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNO	31
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	SORÇÃO - DESSORÇÃO INDIVIDUAL DE COBRE, ZINCO, NÍQUEL E CHUMBO EM LATOSSOLOS.....	34
5.1.1	Sorção	34
5.1.2	Dessorção.....	44
5.2	INFLUÊNCIA DA APLICAÇÃO DO DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS NA SORÇÃO COMPETITIVA DE COBRE, ZINCO, NÍQUEL E CHUMBO NO SOLO	47

5.3	CONCENTRAÇÃO DE COBRE, ZINCO, NÍQUEL E CHUMBO NAS FOLHAS DE SOJA E EM UM SOLO QUE RECEBEU APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNO	53
6.	CONCLUSÕES	62
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

1. INTRODUÇÃO

Em muitas partes do mundo, inclusive no Brasil, pesquisas sobre metais tóxicos têm recebido muita atenção (BASTA & SLOAN, 1999; BERTONCINI & MATTIAZZO, 1999). Os metais presentes no solo podem ter sua origem na adição de fertilizantes e pesticidas, resíduos de animais e humanos, além de atividade industrial e de mineração. A maioria das pesquisas com relação a metais tem como objeto de estudo a aplicação de resíduos urbanos e industriais no solo (BHOGAL et. al., 2003; DAI et. al., 2006). No entanto, pouca atenção tem sido dada à aplicação no solo de dejetos de animais gerados na atividade criatória.

O uso dos dejetos como fonte de nutrientes em culturas comerciais, além de representar uma forma de descarte, é sem dúvida uma alternativa que pode diminuir o custo de produção e incrementar os lucros da atividade suinícola (CHASE & DUFFY, 1991). Contudo, quando se toma conhecimento das rações ofertadas ao animal, sabe-se que os suínos têm a necessidade nutricional de certa quantidade de elementos inorgânicos que incluem cálcio (Ca), cobre (Cu), ferro (Fe), magnésio (Mg), fósforo (P), potássio (K), sódio (Na) e zinco (Zn), entre outros (NRC, 1998).

Como consequência, devido à alta concentração de cobre e zinco no dejetos líquido de suíno (L'HERROUX et al., 1997; GRÄBER et al., 2005; MATTIAS et al., 2010; GIROTTO et al., 2010), espera-se ao longo dos anos um acúmulo excessivo desses elementos químicos no solo. Além disso, outros metais como chumbo (Pb), níquel (Ni), crômio (Cr) e cádmio (Cd), podem ser encontrados nos dejetos de suínos, por estarem presentes como contaminantes nos suplementos minerais fornecidos nas rações.

Com isso, resíduos orgânicos como esterco, dejetos, biossólidos e compostagem podem conter altas concentrações de metais tóxicos, maiores às vezes que em solos agrícolas, sendo que seu uso contínuo pode aumentar as quantidades totais de Cu, Zn, Pb, Fe e Ni nos solos (MCBRIDE, 2004). Além disso, aplicações sucessivas de resíduos orgânicos no solo podem incrementar as formas lábeis destes elementos (GIUSQUIANI et al., 1992), oferecendo um risco à saúde humana e animal pela possibilidade de contaminação da cadeia alimentar quando culturas que servem de alimento ao homem e animais crescem nessas condições (DAR & MISHRA, 1993). Blume (1992) mostrou que a concentração de metais tóxicos tem aumentado nos solos agrícolas devido à deposição atmosférica, assim como pela aplicação de lodos e agrotóxicos.

O solo consiste de uma mistura heterogênea de diferentes substâncias orgânicas e organominerais, minerais argilosos, óxidos de ferro, alumínio e manganês e outros

componentes sólidos, assim como uma variedade de substâncias solúveis. O mecanismo de ligação dos metais ao solo é variável e depende da composição do solo, das reações do solo, do pH e condições de oxidação-redução. Assim, um metal pode formar diferentes espécies conforme o tipo de interação com a superfície reativa dos vários compostos do solo, com diferentes energias de ligação. Desta forma, os metais estão associados ao solo nas frações solúveis; trocáveis; ligados a carbonatos; ligados à matéria orgânica; ligados aos óxidos de Al, Fe e Mn e na fração residual, ligados aos silicatos (MCBRIDE, 1994).

A capacidade de troca catiônica (CTC) influencia na disponibilidade de metais tóxicos no solo, sendo que, quanto maior a CTC, mais sítios de sorção estarão disponíveis nos colóides do solo para sorver metais. A elevação do pH do solo promove um aumento de cargas negativas na superfície, e conseqüentemente a CTC é aumentada, favorecendo a atração eletrostática entre o sorvente e o metal (SPOSITO, 2008). As cargas elétricas de superfície da matéria orgânica do solo são as maiores fontes de CTC nos solos (ALLOWAY, 1995) chegando a fornecer entre 30 a 65% da CTC da maioria dos solos tropicais, devido sua facilidade de desprotonação (COSTA et al., 2006). Além disso, a matéria orgânica pode ainda ser sorvida à caulinita e aos óxidos de Fe, resultando na diminuição das cargas positivas, aumentando, desta forma, a capacidade de troca de cátions (MEURER et al., 2006). Devido a sua alta reatividade os processos e reações que envolvem a matéria orgânica do solo são importantes para se compreender o comportamento das substâncias e compostos contaminantes ou poluentes do solo, podendo apresentar um efeito benéfico ou maléfico, pois afeta o destino dos metais no solo e nas águas. A complexação de íons metálicos pelas substâncias húmicas pode reduzir a atividade desses elementos na solução do solo atenuando sua capacidade de produzir efeitos tóxicos ou de contaminar águas superficiais e subterrâneas. Por outro lado, as substâncias húmicas podem também servir como transportadores de metais tóxicos, formando complexos estáveis, porém solúveis, o que incrementa o seu transporte em águas (MEURER et al., 2006).

A matéria orgânica, além de alterar a densidade real e porosidade dos solos e sedimentos, influencia na superfície específica dos materiais, de maneira que cada 1% de matéria orgânica no solo ocasiona um aumento de cerca de 7 m^2 de sua superfície específica (KIEHL, 1977). Em decorrência disto, outros parâmetros são afetados significativamente, p.ex., a capacidade de troca catiônica, de sorção de cátions e a porcentagem de retenção de água dos solos e sedimentos, os quais também aumentam de acordo com o acréscimo da superfície específica.

Normalmente, solos que recebem aplicação de dejetos líquidos de suínos são simultaneamente contaminados por vários elementos, e a competição entre eles pelos sítios de sorção pode influenciar a sua mobilidade e disponibilidade (MCBRIDE, 1994; TEMMINGHOFF et al., 1995; FONTES et al., 2000). Fatores que qualificam os solos como concentração do metal, pH, força iônica, capacidade de troca catiônica (CTC) e os constituintes orgânicos e inorgânicos também contribuem para retenção do metal no solo (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). A ação simultânea desses fatores resulta em maior ou menor impacto ambiental devido à presença desses elementos nos solos.

Os latossolos encontram-se amplamente distribuídos pelo Brasil. Como unidade dominante, ocupam cerca de um terço da superfície do território nacional, ocorrendo praticamente em todas as regiões do país sob diferentes condições climáticas, relevo e material de origem (CAMARGO et al., 1987), sendo característicos do estado do Paraná.

O conceito inicial de latossolo (KELLLOG, 1949) contemplava solos cujas características encontravam-se fortemente relacionadas à intemperização e lixiviações intensas e responsáveis pelas baixas atividades das argilas considerando a capacidade de troca de cátions. Além disso, os solos designados por latossolos são considerados profundos. Com o tempo, este termo ganhou amplo significado e a definição de latossolo parece mais associada à da laterita, no sentido de material altamente intemperizado, rico em óxidos secundários de ferro e alumínio, ou ambos, pobre em bases e silicatos primários, podendo conter quantidades consideráveis de quartzo e caulinita (ALEVA, 1992), mais ou menos uniforme de argila ao longo do perfil, elevada estabilidade de agregados e baixo conteúdo de silte em relação à argila.

Mesmo o solo sendo uma barreira natural, alguns fatores que determinam sua capacidade em reter metais são complexos, dificultando o entendimento e as possibilidades de previsão do comportamento desses elementos em longo prazo (OLIVEIRA & MATTIAZZO, 2001). Uma das características que diferenciam os metais tóxicos de outros elementos, além de sua não biodegradabilidade, é que sua toxicidade é controlada por suas propriedades físicas e químicas (pH, temperatura, potencial redox, CTC, competição com outros metais, ligação com ânions e a composição e força iônica da solução do solo), sendo que o estado de oxidação pode determinar a mobilidade, a toxicidade e a disponibilidade de íons (MEURER, 2006; PEDROTTI & MELLO JR., 2009). A concentração dos elementos-traço na solução do solo, sua disponibilidade e mobilidade são principalmente controladas por reações de sorção e dessorção na superfície dos colóides do solo (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

A sorção é um dos processos mais importantes na química dos metais contaminantes no solo, sendo definida como o acúmulo de um determinado elemento na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente. Define-se então *sorvato* como sendo o material que se acumula em uma interface e *sorvente* como a superfície sólida na qual o sorvato se acumula (SPOSITO, 1989).

Quando a interação entre íons e superfície das partículas do solo é de natureza eletrostática, os íons são retidos por forças de van der Waals, sendo caracterizada como adsorção não-específica, geralmente decorrente da troca iônica com as demais espécies iônicas (JI & LI, 1997; MEURER et. al., 2006). Na adsorção não-específica de cátions metálicos pelo solo, existe a formação de complexos de esfera externa, em cujo mecanismo o íon é atraído eletrostaticamente pela superfície carregada do solo sem que haja grande dependência da configuração eletrônica do grupo funcional da superfície do solo. A interação envolve a adsorção do íon na sua forma hidratada, diminuindo a energia de ligação entre a superfície do solo e o íon metálico (SPOSITO, 1989).

Com relação à adsorção específica, os íons são adsorvidos por ligações covalentes, ficando mais fortemente retidos e ocorre quando o metal forma complexos (MOH^+), com alta energia de ligação, em superfícies que contém grupos hidroxila, especialmente óxido-hidróxidos de Ferro (Fe), Manganês (Mn) e Alumínio (Al) (ALLOWAY & AYRES, 1997). Os silicatos também podem apresentar habilidade de adsorver especificamente íons metálicos (YU, 1997). A adsorção específica é fortemente dependente do pH, e responsável pela retenção de uma maior quantidade de íons metálicos do que a troca de cátions (ALLOWAY & AYRES, 1997).

O comportamento de elementos-traço nos solos tem sido avaliado mediante isotermas de sorção e pode ser ajustado por modelos matemáticos, como as equações de Langmuir, Freundlich, Freundlich-Langmuir modificada entre outras (POMBO, 1995; ALTIN et. al., 1998). Dessa forma pode-se avaliar o risco ambiental.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a mobilidade de metais tóxicos por estudos de sorção e dessorção em latossolos a partir da aplicação de dejetos líquidos suíno como adubação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir curvas de sorção e dessorção para íons metálicos tóxicos no solo;
- Aplicar modelos matemáticos para o ajuste das isotermas de sorção e estabelecer os parâmetros quanto à capacidade máxima de sorção, energia de interação metal-solo, índices de histerese e fator de mobilização;
- Avaliar as diferentes formas de interação dos metais com as diferentes mineralogias do solo.
- Determinar a concentração de íons metálicos tóxicos em amostras de solo e de plantas de soja para avaliar a contaminação;
- Estabelecer parâmetros de uso de dejetos suínos em diferentes tipos de solos.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 O DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNO

A importância de trabalhar com o dejetos líquido de suíno (DLS) se baseia na grande produção de suínos no Brasil. Até o início da década de 1950 a produção de suínos no Brasil era feita de modo rudimentar. Após esse período, ocorreu grande mudança por conta da tecnologia acelerando o crescimento dos animais. Por outro lado, a descoberta de novos antibióticos e as fontes inorgânicas de minerais introduzidas na alimentação dos suínos colaboraram para a transformação da mentalidade dos produtores de suínos (GUIVANTE & MIRANDA, 2004).

Os dejetos suínos são compostos de fezes, urina, água não aproveitada pelos animais nos bebedouros, restos de ração, pêlos, poeiras e outros materiais advindos do processo criatório (KONZEN, 1983).

Os dejetos suínos, a partir de década de 1970, passaram a representar enorme preocupação devido à grande quantidade com que foram produzidos e lançados no solo sem os devidos cuidados, transformando-se em fonte poluidora dos mananciais de água (OLIVEIRA, 2002; OLIVEIRA, 2003; OLIVEIRA, 2004). A capacidade poluente dos dejetos de suínos, em termos comparativos, é muito superior à de outras espécies. Utilizando-se o conceito de equivalente populacional, o descarte em média gerado por um suíno equivale a 3,5 pessoas (LINDNER, 1999).

Atualmente o Brasil apresenta o 4º rebanho mundial, sendo superado apenas pela China, União Européia e Estados Unidos (ABPA, 2014). No entanto, a elevada produção animal gera um problema no tocante ao descarte dos dejetos produzidos pelos animais (OLIVEIRA, 2004).

Entre os principais elementos presentes nos dejetos estão o nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K). Sendo assim, o uso dos dejetos como fonte de nutrientes em culturas comerciais, além de representar uma forma de descarte, é sem dúvida uma alternativa que pode diminuir o custo de produção e incrementar os lucros da atividade suinícola (CHASE & DUFFY, 1991).

Tabela 1. Características químicas dos dejetos de suínos (base seca, n=10).

Parâmetros	g kg ⁻¹
pH	7,90
N total	24,90
C total	91,00
P total	15,45
K total	35,70

Os adubos orgânicos têm sido utilizados para melhorar as propriedades físico-químicas do solo, o estabelecimento de microrganismos benéficos e o aumento da quantidade de matéria orgânica, além de ser fonte de nutrientes ao solo (SILVA et. al., 2005b).

A suinocultura é típica de pequena propriedade no Brasil. Estudos com doses de dejetos elevadas (EVANS et al., 1977) que mostram incrementos na produtividade de grãos de milho com a aplicação de 636 Mg ha⁻¹ de dejetos de suínos (base úmida) nos Estados Unidos. No entanto, o uso de apenas 30 Mg ha⁻¹ ano⁻¹ de dejetos líquidos de suínos (180 a 200 kg de N ha⁻¹) durante 5 anos no milho para silagem também fornecem resultado na produtividade.

O Instituto Agrônomo do Paraná vem realizando trabalhos desde 1989, com os primeiros resultados divulgados por Oliveira e Parizotto (1994), sobre as características do esterco de suínos, em latossolo vermelho e mostraram aumento no rendimento de grãos de soja e milho em cerca de 25 e 40%, respectivamente, comparado com testemunha (sem esterco).

O fato dos dejetos de suínos possuírem nutrientes em quantidades desproporcionais dificulta a utilização de referenciais para a recomendação de doses e a disposição de dejetos líquidos de suínos sucessivamente ao longo dos anos nas mesmas áreas, podendo causar sérios problemas como contaminação de águas subsuperficiais e superficiais com nitrogênio e fósforo (BASSO, 2003). Outro problema é a possibilidade de contaminação do solo e da água devido à alta concentração de metais como zinco e cobre nos dejetos líquidos de suínos, provindos, especialmente de suplementos minerais adicionados à ração (L'HERROUX et. al. 1997; GRÄBERET et. al. 2005). Para contornar esse problema torna-se necessário que os agricultores façam uso correto do DLS de forma a manter a boa produtividade das culturas, sem contaminar o solo.

3.2 A PRESENÇA DOS METAIS NO DLS

Quando se toma conhecimento das rações ofertadas ao animal, sabe-se que os suínos têm a necessidade nutricional de certa quantidade de elementos inorgânicos que incluem cobre (Cu) e zinco (Zn) entre outros (NCR, 1998).

O cobre tem como papel essencial a síntese da hemoglobina, bem como síntese e ativação de muitas enzimas necessárias para o metabolismo dos suínos, além de ajudar também na prevenção de anemia, pois a deficiência desse elemento pode levar a uma baixa mobilização do ferro no organismo (MATTIAS, 2006).

Alterações bioquímicas e fisiológicas têm sido apresentadas com base na deficiência do cobre, sendo que uma das mais importantes consiste na diminuição da mobilização do ferro, ocasionando anemia no animal. Da mesma forma já há casos comprovados da ocorrência de ruptura da aorta e hipertrofia cardíaca. Os sintomas clínicos de deficiência de cobre se dão pela fraqueza, perda de apetite e redução do crescimento dos suínos (ANDRIGUETTO et. al., 2002).

O Zn, um dos microelementos essenciais ao desenvolvimento dos suínos, é constituinte de metaloenzimas, incluindo DNA e RNA sintase e transferase e enzimas digestivas, e é associado ao hormônio insulina. Possui também um papel importante no metabolismo de proteínas, carboidratos, lipídeos e vitaminas, como a vitamina A, por exemplo, mantendo-a em concentrações normais no sangue. É um componente específico da anidrase carbônica, uma enzima que atua no equilíbrio ácido-base do organismo e, ainda no processo de calcificação (ANDRIGUETTO et. al., 2002).

O níquel (Ni) foi identificado há pouco tempo como elemento essencial ao desenvolvimento dos animais, sendo considerado um constituinte normal do organismo (ANDRIGUETTO et al., 2002). Deficiência de Ni altera o metabolismo da glucose e diminui a tolerância à glucose. Níquel está associado ao câncer de pulmão, provavelmente devido à solubilidade em água de vários compostos de níquel, sendo os mais tóxicos sulfato e sulfeto (KLAASSEN, 2007).

Mesmo o chumbo (Pb) não sendo um elemento essencial de acordo com a National Research Council - NRC (1998), a adição de 1 mg kg^{-1} de Pb à dieta proporcionou um aumento de 16% no crescimento de ratos. Mas, ao aumentar a adição para $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$, houve perda de 33% na taxa de crescimento. A partir de 1984, testes com suplementação de Pb em

ratos e suínos foram desenvolvidos e mostraram que doses inferiores a $30 \mu\text{g kg}^{-1}$ proporcionaram sintomas de deficiência (NRC, 1998).

Sabendo dessa importância nutricional aos animais, doses desses metais passaram a ser incorporadas às rações suínas. As quantidades de cobre adicionadas são da ordem de 6 mg kg^{-1} para leitões. Nos demais estágios de crescimento, as quantidades são proporcionalmente superiores. A quantidade de cobre necessária ainda não foi definida, sendo aceito mundialmente que níveis em torno de 6 a 10 mg kg^{-1} sejam suficientes para todas as classes de suínos (ANDRIGUETTO et. al., 2002). Quantidades parecidas são propostas por Oliveira (2003). Contudo, nota-se que há um ganho de peso e eficiência alimentar ao elevar os níveis de cobre utilizados nas rações. Valores de até 250 mg kg^{-1} demonstraram sua eficácia na melhoria do desempenho dos animais. No entanto, nestes níveis é necessária uma suplementação de outros elementos em quantidades maiores para o balanceamento nutricional da dieta, como ferro e zinco. Os indícios de toxicidade se apresentam sob forma de atraso no crescimento, anemia, úlceras no esôfago e partes do estômago e aumento da sensibilidade em relação a infecções (ANDRIGUETTO et. al., 2002; CARSON, 1992).

A quantidade de zinco requerida pelo suíno é produzida por inúmeros fatores, como a proporção de outros elementos na dieta, origem e forma de aplicação e, ainda os níveis protéicos. Para a NRC (1998), a quantidade de zinco requerida pelos suínos é variável, desde 15 mg kg^{-1} para leitões, até 50 mg kg^{-1} para suínos em crescimento, sendo que para suínos em produção, os níveis não são bem conhecidos (MATTIAS, 2006).

A Tabela 2 apresenta uma média de adição de cada metal à ração dos suínos.

Tabela 2. Quantidades médias de Cu, Zn, Mn, Ni e Pb em rações para suínos (MATTIAS, 2006).

Parâmetros	mg kg ⁻¹
Cu	78,6
Zn	92,1
Mn	56,9
Ni	0,68
Pb	0,19

A inserção de metais na ração promove sua presença nos dejetos como observado por Mattias et. al. (2006), Tabela 3.

Tabela 3. Quantidades médias de Cu, Zn, Mn, Ni e Pb no dejetos de suínos (MATTIAS, 2006).

Parâmetros	mg kg ⁻¹
Cu	424
Zn	759
Mn	284
Ni	7,61
Pb	4,76

A questão é: como os metais se mobilizam no ambiente, considerando sua interação com os vários compartimentos, incluindo o solo e a água?

3.3 SORÇÃO E DESSORÇÃO DE METAIS EM DIFERENTES TIPOS DE SOLO

A concentração dos elementos-traço na solução do solo e, conseqüentemente, sua biodisponibilidade e mobilidade são principalmente controladas por reações de sorção e desorção na superfície dos colóides do solo (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

A sorção é, geralmente, quantificada pela função de distribuição que representa uma medida da partição do contaminante entre as fases sólida e líquida do sistema. A quantidade de soluto sorvida pelos sólidos é, em geral, uma função da sua concentração na solução (FALONE & VIEIRA, 2004; D'AGOSTINHO & FLUES, 2006).

Isotermas de sorção são descritas por equações matemáticas que estabelecem as relações entre a quantidade de determinada substância sorvida e sua quantidade remanescente na solução em equilíbrio. As equações de Langmuir e Freundlich têm sido utilizadas com frequência para descrever a sorção de diferentes elementos químicos pela fase coloidal do solo (DIAS et. al., 2001). Segundo Corrêa et. al. (2008) e Mouta et. al. (2008), a sorção de químicos no solo tem sido mais bem descrita pela isoterma de sorção de Freundlich, sendo a equação mais comumente utilizada em problemas de contaminação de águas subterrâneas. No entanto, a complexidade da interação do íon metálico com uma superfície complexa como o solo exige a aplicação de modelos mais robustos, como o modelo duplo de Freundlich-Langmuir para o ajuste de isotermas de sorção.

O modelo de Freundlich-Langmuir, Equação (1), foi desenvolvido para aprimorar as limitações do modelo de Freundlich e de Langmuir, e descreve diferentes tipos de interação entre o sorvente e o sorvato, com sítios que possuem diferentes afinidades, sendo conhecido também como modelo de Sips (SELIM, 1992).

$$C_{sorb} = \frac{b_1(K_1 C_{eq})^{n_1}}{1+(K_1 C_{eq})^{n_1}} + \frac{b_2(K_2 C_{eq})^{n_2}}{1+(K_2 C_{eq})^{n_2}} \quad (1)$$

O modelo duplo de Freundlich-Langmuir extrapola algumas limitações dos modelos de Langmuir e de Freundlich e descreve as interações na ligação do sorvente com o sorvato, considerando diferentes afinidades dos sítios. Sendo K_1 e K_2 ($L \text{ meq}^{-1}$) energias de interação associadas à constante de equilíbrio, b_1 e b_2 (meq kg^{-1}) as capacidades máximas de sorção determinadas pelos sítios da superfície do material em um sistema ideal em monocamada e n_1 e n_2 parâmetros adimensionais, que informam sobre a heterogeneidade dos sítios de sorção e indicam a afinidade do solo pelo soluto. Os índices 1 e 2 são atribuídos a dois tipos diferentes de sítios sortivos (SELIM, 1992).

O solo pode ser definido como uma mistura de materiais inorgânicos e orgânicos, formados a partir de uma série de processos operantes na superfície terrestre que ocasionam a decomposição de rochas e minerais primários, graças à ação de agentes atmosféricos, físicos, químicos e biológicos. Este conjunto de processos é denominado intemperismo

(HUNT,1972). Em um solo são encontradas três fases fundamentais: a sólida (formada por minerais e pela matéria orgânica), a líquida (solução do solo) e a gasosa (ar do solo). Os minerais da fase sólida podem ser classificados de acordo com o diâmetro de suas partículas como areia, silte e argila. Segundo Atkins (1994), um colóide é um sistema de duas fases no qual partículas menores que 0,001 mm encontram-se dispersas em outra substância. Deste modo, os colóides do solo são formados pela interface existente entre a solução do solo e os constituintes da fase sólida do mesmo. Os principais componentes da fração dispersa coloidal dos solos são os materiais orgânicos e os minerais secundários da fração argila (argilominerais expansíveis e oxo-hidróxidos de ferro e alumínio). Os minerais da fração silte menores que 0,05 mm também compõem a interface coloidal do sistema, mas pouco influem nos fenômenos sortivos do solo (Atkins, 1994).

Dependendo da natureza do colóide, os grupos funcionais em suas superfícies determinam uma maior ou menor sorção do metal. Na matéria orgânica do solo, estes grupos são, principalmente, unidades funcionais carboxílicas e fenólicas que geralmente formam estruturas negativamente carregadas (SCHNITZER, 1969).

O estudo da química de metais é importante, inclusive, devido ao fato de a sorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} ocorrer de maneira competitiva pelos mesmos sítios nas partículas orgânicas e minerais (WANG & HARRELL, 2005). A maior ou menor mobilidade dos metais é influenciada pelos atributos do solo, como teor e tipo de argila (MOREIRA, 2008), pH (NAIDU et. al., 1998), capacidade de troca de cátions (CTC) (HOODA & ALLOWAY, 1998), teor de matéria orgânica (WANG & HARRELL, 2005), dentre outros, que governarão as reações de sorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução (NASCIMENTO & XING, 2006).

3.4 CLASSES DE SOLO ESTUDADOS

3.4.1 Latossolo Vermelho distroférico

Solos minerais argilosos ou muito argilosos com alto teor de Fe_2O_3 , e solos de textura média com uma grande quantidade Fe_2O_3 são classificados como Latossolo Vermelho distroférico (EMBRAPA, 1982).

São muito profundos, bem drenados, friáveis ou muito friáveis, de textura argilosa ou muito argilosa e média. Os solos mais oxídicos, de textura argilosa ou muito argilosa, possuem baixa densidade aparente, de 0,84 g a 1,03 g cm^{-3} , e porosidade muito alta ou alta.

Possuem excelentes condições físicas, as quais, aliadas ao relevo plano ou suavemente ondulado onde ocorrem, favorecem sua utilização nas mais diversas culturas climaticamente adaptadas à região (EMBRAPA, 1982). Esses solos, por serem ácidos e distróficos requerem correção de acidez e adubação.

Os solos argilosos e muito argilosos têm melhor aptidão agrícola que os de textura média, tendo em vista que esses últimos são mais pobres e podem ser degradados mais facilmente por compactação e erosão, quando é feito uso inadequado de equipamentos agrícolas, como, por exemplo, freqüente preparo do solo com implementos muito pesados, como a grade aradora, ou aração e gradagem no sentido do declive (EMBRAPA, 1982).

3.4.2 Latossolo Vermelho eutroférico

São solos minerais, com B latossólico, de textura argilosa ou média, ricos em sexquíóxidos, profundos, com seqüência de horizontes A-B-C, sendo a espessura de A+B superior a 03 metros, muito porosos e permeáveis e acentuadamente drenados (EMBRAPA, 1982).

Exceto entre os horizontes A e B, apresentam pequena diferenciação de horizontes. A espessura do horizonte A varia normalmente entre 10 e 60 cm, cor predominante brunoavermelhado-escuro; apresenta textura média, estrutura fraca média granular e grão simples. O horizonte B apresenta espessura superior a 250 cm, cor vermelho-escuro, estrutura ultra-pequena granular com aspecto de maciça porosa a blocos subangulares. A textura é argilosa, variando de macio a ligeiramente duro quando seco, de friável a muito friável quando úmido e pegajoso a muito pegajoso quando úmido.

São características marcantes desse solo os baixos teores de silte, a baixa relação silte/argila e a absoluta ou virtual ausência de minerais primários facilmente intemperizáveis. O gradiente textural é baixo, evidenciando a distribuição de argila relativamente uniforme no perfil. São solos de alta fertilidade natural, com altos teores de ferro (EMBRAPA, 1982).

3.5 CONTAMINAÇÃO DE SOLOS E PLANTAS POR METAIS

A contaminação dos solos por metais representa um aspecto que se reflete tanto no ciclo geoquímico desses elementos, quanto na qualidade ambiental. Nos últimos anos, a poluição do solo por metais tem chamado a atenção, pois passou a se constituir em uma

ameaça constante à vida do planeta. Reconheceu-se em todas as nações que o problema causado pelos metais passou a representar sérios riscos à saúde humana e à qualidade ambiental (BORGES, 2007).

A ocorrência natural de metais tóxicos em solos depende, principalmente, do material de origem sobre o qual o solo se formou e dos seus processos de formação. Conseqüentemente, a concentração de metais tóxicos em solos e sedimentos depende, basicamente, da composição e proporção dos componentes de sua fase sólida (COSTA, 2014).

A toxicidade se constitui na capacidade de uma substância química produzir um efeito nocivo quando interage com um organismo vivo. A toxicidade de uma substância depende da dose e/ou do sistema biológico de cada um. Nesse sentido, a toxicidade dos metais, devido aos dejetos suínos não serem tratados corretamente antes de serem lançados ao solo, tem trazido problemas de ordem ambiental, afetando especialmente os sistemas aquáticos superficiais e sub-superficiais (GUILHERME & MARCHI, 2009). Ainda, os metais tóxicos permanecem no solo por muito tempo e se espalham para o lençol freático com muita rapidez, propiciando danos à natureza e ao homem, quando bebe a água contaminada ou se alimenta com produtos que receberam adubação por DLS ou de outros dejetos.

A Tabela 4 apresenta as informações biológicas de alguns metais, bem como a toxicidade com relação às plantas e aos mamíferos.

Tabela 4. Função biológica e toxicidade para plantas e animais de alguns metais. Toxicidade baixa (B), moderada (M) e alta (A) (GUILHERME & MARCHI, 2009).

Elemento	Função Biológica	Toxicidade Relativa	
		Plantas	Mamíferos
Cu	Cofator em enzimas redox e no transporte de O ₂	M, A	M
Ni	Encontrado em enzima uréase	M, A	M
Pb	Nenhuma conhecida	M	A
Zn	Cofator em muitas enzimas	B, M	B, M

Devido à importância da toxicidade de alguns metais nos organismos animais, estudos sobre sua mobilização no ambiente podem auxiliar no controle seja da quantidade incorporada à ração animal, bem como nas formas de disposição de DLS.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi realizado através de três experimentos. No primeiro, com o título: “Sorção-dessorção individual de íons cobre, zinco, níquel e chumbo em latossolos”, objetivou observar o comportamento sortivo individual de cada metal em dois latossolos. O segundo experimento intitulado “influência da aplicação do dejetto líquido de suínos na sorção competitiva de cobre, zinco, níquel e chumbo no solo” buscou saber quais as alterações causadas na sorção dos metais em um solo que recebeu aplicação de dejetto líquido de suíno. Por fim, o terceiro experimento com o título de “concentração de cobre, zinco, níquel e chumbo nas folhas de soja e no solo que recebeu aplicação de dejetto líquido de suíno” fez-se uma análise da concentração dos metais a fim de observar se está havendo contaminação no solo e nas plantas pela aplicação do dejetto líquido de suíno.

4.1 SORÇÃO-DESSORÇÃO INDIVIDUAL DE COBRE, ZINCO, NÍQUEL E CHUMBO EM LATOSSOLOS

O experimento consistiu em ensaios de sorção em batelada utilizando os íons metálicos Cobre (Cu^{2+}), Zinco (Zn^{2+}), Chumbo (Pb^{2+}) e Níquel (Ni^{2+}) de forma individual em dois latossolos, um Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) proveniente de Londrina - PR (23°21'58.5"S 51°09'45.1"W) e um Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) da região de Palotina – PR (24°15'27.7"S 53°46'44.5"W) classificados de acordo com Santos et al., 2013. Os solos foram coletados na camada de 0 - 10 cm, com repetição de campo.

Foram realizadas análises granulométricas (Tabela 5) e químicas (Tabela 6) além de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX, Shimadzu 720) (Tabela 7) de cada solo antes da sorção para a sua devida caracterização. A quantificação de fósforo (P), carbono (C), pH, alumínio (Al), H+Al, cálcio (Ca), magnésio (Mg) e potássio (K) no solo foi realizada com base nas metodologias de Pavan et. al. (1992).

Tabela 5. Análise granulométrica dos solos estudados (camada 0 - 10 cm).

Análise Granulométrica			
	Argila	Silte	Areia
	-----%-----		
LVef	64,35	13,25	22,40
LVdf	70,65	11,10	18,25

Tabela 6. Análise química dos solos estudados (camada 0 - 10 cm).

Análise Química												
	P	C	pH	H+Al	Al	K	Ca	Mg	SB	CTC	V	SAI
	mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹		----- (cmol _c kg ⁻¹) -----					----- (%) -----			
LVef	27,17	17,33	4,5	8,35	0,75	0,88	3,32	0,94	5,14	13,49	38,10	12,73
LVdf	48,40	17,18	4,6	7,75	0,29	0,95	4,27	2,34	7,56	15,31	49,37	3,69

SB = Soma de Bases; CTC = Capacidade de Troca de Cátions; V = Saturação por Bases; SAI = Saturação por Alumínio.

Tabela 7. Análise de EDX dos solos estudados.

	Forma Elementar					Forma de Óxidos				
	Fe	Al	Si	Ti	outros	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Outros
	----- % -----									
LVef	70,92	11,35	7,29	4,46	5,98	63,58	15,68	11,13	5,09	4,52
LVdf	72,93	11,57	6,21	4,46	4,83	65,70	16,02	9,50	5,11	3,67

Para a construção das curvas de sorção, a 1,000 g de amostra de cada solo, foram adicionados, em tubos separados, 10 mL de uma solução variando de 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; e 10,0 meq L⁻¹ de cada íon metálico. A concentração inicial real das soluções em cada ponto da curva foi determinada por espectrometria de emissão ótica com plasma de argônio induzido (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 8300). O pH de cada amostra foi medido previamente e os tubos foram mantidos sob agitação lenta (30 rpm) por 24 horas e temperatura constante (20°C). Após agitação, as amostras foram centrifugadas por 15 min (3000 rpm) e mediu-se o pH novamente para verificar se houve a sorção dos íons metálicos, uma vez que se tratando de sorção catiônica, espera-se que o pH pós-sorção seja maior.

Após atingir o equilíbrio, as amostras foram filtradas em membranas de 40 μm e foi realizada a quantificação por ICP-OES para determinação da concentração em equilíbrio (C_{eq}). Por diferença com a concentração inicial (C_i), a concentração sorvida (C_{sor}) foi calculada para cada íon metálico na isoterma. Após a sorção, as amostras do ponto de maior concentração de cada metal nos diferentes solos foram analisadas por EDX para verificar se houve a sorção.

Foram realizados ensaios de dessorção sequencial a partir das amostras do ponto de maior concentração da sorção de cada metal. Foi retirada metade do volume da solução após o equilíbrio (24h de agitação e temperatura constante) e adicionado o mesmo volume de uma solução de CaSO_4 0,1 mol L^{-1} para aumentar gradativamente a força iônica. O processo foi repetido por 10 vezes. A cada retirada de volume, a amostra era quantificada por ICP-OES para os íons de interesse. O pH foi determinado antes e após cada etapa da dessorção. Os resultados geraram isotermas de dessorção que foram ajustadas pelo mesmo modelo duplo de Freundlich-Langmuir aplicado ao ajuste das isotermas de sorção.

4.2 INFLUÊNCIA DA APLICAÇÃO DO DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS NA SORÇÃO COMPETITIVA DE COBRE, ZINCO, NÍQUEL E CHUMBO NO SOLO

O estudo foi realizado através de ensaios de sorção em batelada utilizando os íons metálicos cobre (Cu^{2+}), zinco (Zn^{2+}), chumbo (Pb^{2+}) e níquel (Ni^{2+}) de forma simultânea em Latossolo Vermelho distroférico (Santos et al., 2013) oriundo de um experimento com duração de 8 anos com aplicação de dejetos líquidos de suíno (DLS) conduzido no Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) em Londrina, utilizando dois tratamentos diferentes como comparação e avaliação da interferência da matéria orgânica do dejetos na sorção desses metais.

Nesse experimento, as doses de DLS são aplicadas duas vezes ao ano, antes do plantio da safra de verão e de inverno. Antes de cada plantio, é conduzida a análise química do DLS, para realização do cálculo das doses, de acordo com a exigência de nitrogênio ou de fósforo da cultura. Quando a cultura a ser implantada é milho, as doses dos dejetos são calculadas para aplicação de 150 kg de N ha^{-1} e quando a cultura a ser implantada é soja, as doses são calculadas para aplicação de 300 kg de P_2O_5 ha^{-1} .

As amostras de solo foram coletadas na profundidade de 0 - 10 cm e os tratamentos utilizados consistem em: T_{cont.} – controle, no qual não há aplicação do DLS e T_{DLS} – correspondente a 150 kg de N ha⁻¹ ou a 300 kg de P₂O₅ ha⁻¹, aplicado via DLS.

Para caracterização das amostras utilizadas, foram realizadas análises granulométricas (Tabela 8) e químicas (Tabela 9) além de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX, Shimadzu 720) pré-sorção e pós-sorção (Tabela 14) de cada tratamento. A quantificação dos elementos químicos como fósforo (P), carbono (C), pH, alumínio (Al), H+Al, cálcio (Ca), magnésio (Mg) e potássio (K) no solo foi realizada com base nas metodologias de Pavan et. al. (1992).

Tabela 8. Análise granulométrica dos solos T_{DLS} e T_{cont.} (camada 0 - 10 cm).

Análise Granulométrica			
	Argila	Silte	Areia
	----- %		
T_{DLS}	71,40	12,45	16,15
T_{cont.}	70,10	13,25	16,65

Tabela 9. Análise química dos solos T_{DLS} e T_{cont.} (camada 0 - 10 cm).

Análise Química												
	P	C	pH	H+Al	Al	K	Ca	Mg	SB	CTC	V	SAI
	mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹			----- (cmol _e kg ⁻¹)				----- (%)			
T_{DLS}	31,30	22,67	4,9	7,20	0,06	1,08	5,00	2,55	8,63	15,83	54,51	0,69
T_{cont.}	16,90	16,98	4,7	7,20	0,22	0,50	4,05	1,93	6,48	13,68	47,36	3,28

SB = Soma de Bases; CTC = Capacidade de Troca de Cátions; V = Saturação por Bases; SAI = Saturação por Alumínio.

Para os ensaios de sorção competitiva, a 1,000 g de amostra de cada tratamento foram adicionados, em tubos separados, 10 mL de uma solução mista variando de 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; e 10,0 meq L⁻¹ dos íons metálicos (Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ e Ni²⁺). A concentração inicial real das soluções em cada ponto da curva foi determinada por espectrometria de emissão ótica com plasma de argônio induzido (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 8300). O pH de cada amostra foi medido previamente e os tubos foram mantidos sob agitação lenta (30 rpm) por 24 horas e temperatura constante (20°C). Após agitação, as amostras foram centrifugadas por 15

min (3000 rpm) e o pH foi medido novamente para verificar se houve a sorção dos íons metálicos.

Após atingir o equilíbrio, as amostras foram filtradas em membranas de 40 μm e foi realizada a quantificação por ICP-OES para determinação da concentração em equilíbrio (C_{eq}). Por diferença com a concentração inicial (C_i), a concentração sorvida (C_{sor}) foi calculada para cada íon metálico na isoterma.

4.3 CONCENTRAÇÃO DE COBRE, ZINCO, NÍQUEL E CHUMBO NAS FOLHAS DE SOJA E EM UM SOLO QUE RECEBEU APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNO

O estudo foi realizado em um experimento conduzido no Instituto Agronômico do Paraná - IAPAR em um Latossolo Vermelho distroférrico (SANTOS et al., 2013). Antes de 2008, a área era manejada com aração e gradagens e após 2008 foi implantado o sistema de plantio direto. A partir de 2008 até a presente data, a área é manejada em plantio direto com soja e milho no verão e aveia e trigo no inverno. O delineamento experimental é o de blocos casualizados com quatro repetições em parcelas de 50m² (10m x 5m).

As doses de dejetos líquidos de suíno (DLS) foram aplicadas duas vezes ao ano, antes do plantio da safra de verão e de inverno. Antes de cada plantio, foi realizada a análise química do DLS, para realização do cálculo das doses de acordo com a exigência de nitrogênio ou fósforo da cultura. Quando a cultura a ser implantada é o milho as doses dos dejetos são calculadas para aplicação de 150 kg de N ha⁻¹ e quando a cultura a ser implantada é a soja as doses são calculadas para aplicação de 300 kg de P₂O₅ ha⁻¹.

Os tratamentos consistem em: T1 – testemunha; TQ – adubação química recomendada de acordo com a cultura a ser implantada, conforme valores mencionados acima; T50, T100, T150 e T200 correspondem a 50%, 100%, 150% e 200% de N ou P aplicado na forma mineral (TQ).

Foram determinados os teores de macro e micronutrientes do DLS antes de cada aplicação (Tabela 10). O pH foi determinado *in natura* tomando uma amostra de 100 mL do DLS.

O nitrogênio do DLS foi quantificado a partir de uma alíquota de 2 mL de DLS, digeridas a 350°C em bloco digestor marca Tecnal, e realizada determinação em espectrofotômetro UV marca Thermo Scientific, modelo Genesys 10uv.

O fósforo (P), cálcio (Ca), potássio (K), magnésio (Mg) e sódio (Na) foram quantificados a partir de uma alíquota de 10 mL de dejetos, adicionando 10 mL de ácido clorídrico $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, submetido à agitação mecânica por 2000 rpm durante 10 minutos. A quantificação de P, Ca e Mg foi realizada a partir de uma alíquota de 5 mL de sobrenadante por ICP-OES (Plasma). A leitura do K e do Na foi feita com uma alíquota de 5 mL de sobrenadante em fotômetro de chama.

A metodologia para o desenvolvimento da análise e o cálculo para a determinação do carbono no solo foi realizada pesando-se em triplicata 0,5 g de DLS seco passado na peneira de malha 0,5 mm. Em seguida, transferiu-se o solo para um frasco erlenmeyer de 500 mL. Adicionaram-se exatamente 10 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e, rapidamente, 20 mL de H_2SO_4 concentrado; de imediato, agitou-se o frasco, para proporcionar a mistura do solo com os reagentes, por um período aproximado de 1 min; em seguida, a mistura foi deixada em repouso pelo tempo aproximado de 40 min. Então, foram adicionados 150 mL de água destilada e a solução foi filtrada em papel filtro, utilizando-se bomba de vácuo adicionando-se, então, mais 50 mL de água destilada sobre o papel filtro para a completa remoção da solução no mesmo. Foram adicionados na solução, 10 mL de H_3PO_4 85% e 1,0 mL do indicador difenilamina, seguido de titulação com Fe_2SO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ até a passagem da cor violeta para a verde (neste ponto, o excesso de dicromato é totalmente consumido pela reação).

As características químicas do DLS aplicado na safra de verão de 2014/2015 estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Características químicas do dejetos de suíno aplicado (base seca, n=10).

Parâmetros	g kg ⁻¹
pH	7,90
N total	59,63
C total	311,23
P total	53,83
K total	34,72
	mg kg⁻¹
Pb	6,31
Cu	523,15
Zn	831,02
Ni	8,12

Logo após a colheita das safras, amostras deformadas foram coletadas nas profundidades de 0 – 10 cm, 10 – 20 cm e 20 – 40 cm foram secas em estufa a 60°C durante 24 horas, moídas, tamisadas em peneira de malha de 2 mm e enviadas ao laboratório para as análises químicas do solo.

Para as análises de Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺ foram pesados 5,000 g de solo e adicionados 50 mL de uma solução de Mehlich-1. Após agitação por 1 hora (100 rpm), as amostras foram centrifugadas e filtradas em membranas de 40 µm. Foi realizada a quantificação dos íons por ICP-OES (Perkin Elmer Optima 8300).

Amostras foliares de cada tratamento foram coletadas conforme recomendação de Pavan et. al. (1992) e os íons analisados a partir da pesagem de 0,400 g de amostra previamente moída e adição de 0,400 mL de uma mistura nitroperclórica na proporção 3:1 de ácido nítrico/ácido perclórico. As amostras foram digeridas a 150°C e os íons foram quantificados por ICP-OES.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SORÇÃO-DESSORÇÃO INDIVIDUAL DE COBRE, ZINCO, NÍQUEL E CHUMBO EM LATOSSOLOS

5.1.1 Sorção

As isotermas dos íons metálicos nos dois solos foram ajustadas pelo modelo duplo de Freundlich-Langmuir. Na sorção do chumbo, o LVef apresentou uma maior capacidade máxima de sorção, $b=59,5 \text{ meq kg}^{-1}$ ($R^2=0,929$) quando comparado ao LVdf, com $b=44,5 \text{ meq kg}^{-1}$ ($R^2=0,911$), conforme demonstrado na Figura 1.

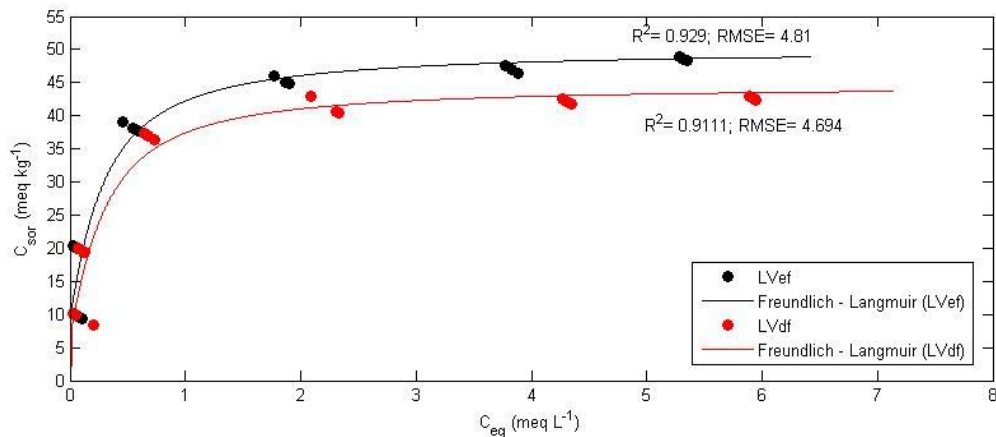


Figura 1. Isotermas de sorção para íons Pb^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf).

A sorção do Pb^{2+} nos dois solos foi comprovada através dos espectros de EDX (Figura 2), nos quais o pico identificado pela seta é de Pb^{2+} (10,55 keV). Pode-se notar que após realizar a sorção tem-se uma energia muito maior que em relação ao solo pré-sorção.

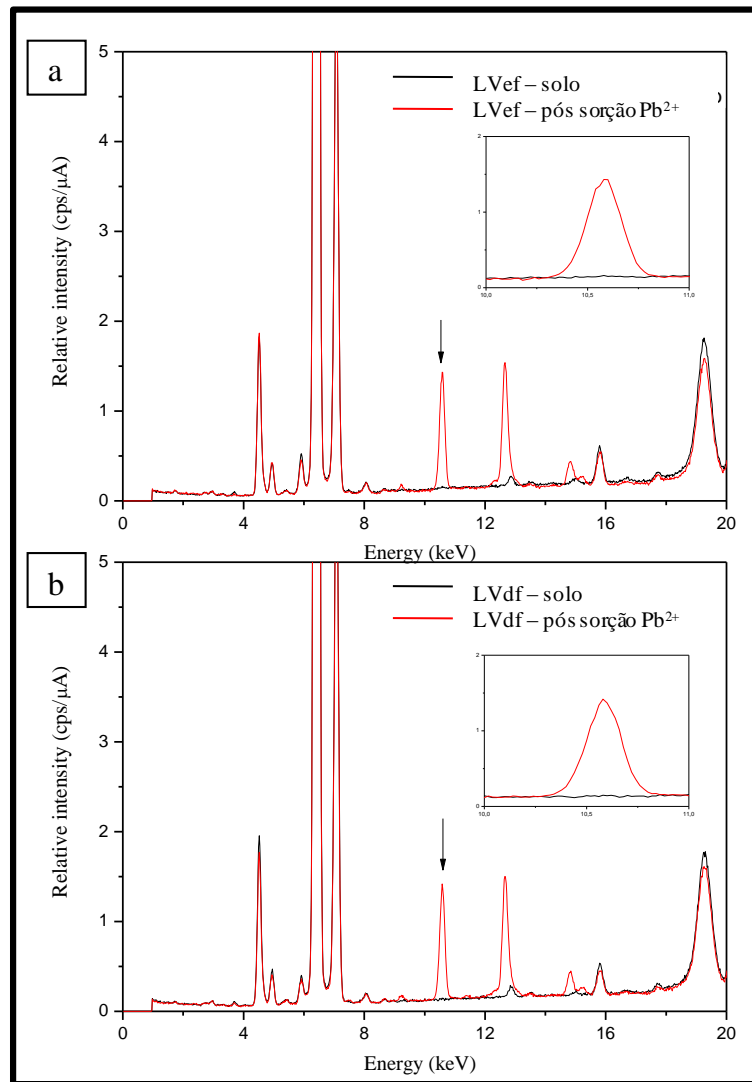


Figura 2. Espectros de EDX pré- e pós-sorção do Pb^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférrico (LVef) (a) e Latossolo Vermelho distroférrico (LVdf) (b).

Com relação à sorção do Cu^{2+} , aconteceu o oposto ao observado para o Pb^{2+} . A capacidade máxima de sorção foi para o LVdf ($b=71,9 \text{ meq kg}^{-1}$, $R^2= 0,9737$) quando comparado ao LVef ($b=60,4 \text{ meq kg}^{-1}$, $R^2= 0,9235$), como pode-se observar na Figura 3.

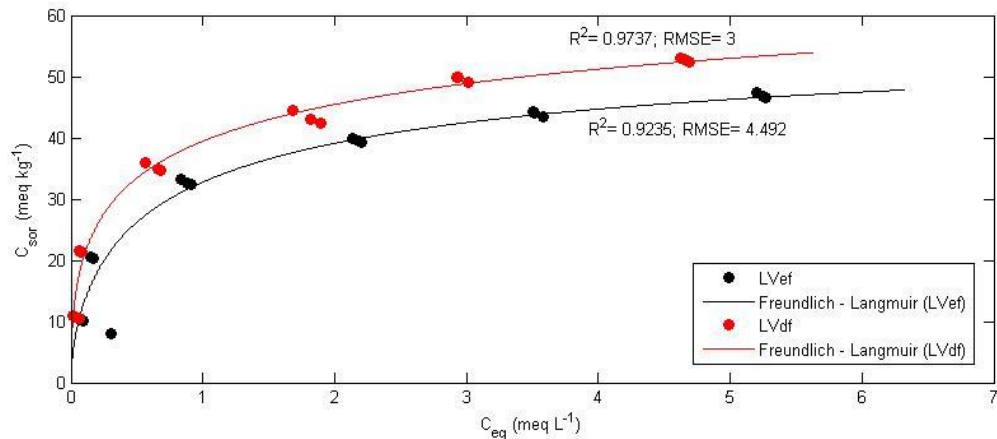


Figura 3. Isotermas de sorção para íons Cu^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf).

Nos espectros de EDX de cada solo pré-sorção e pós-sorção do Cu (Figura 4), verifica-se em 8,042 keV (pico indicado pela seta) uma maior intensidade pós-sorção. Sendo esse pico referente à energia do Cu^{2+} , valida-se a sorção do Cu^{2+} nos dois solos.

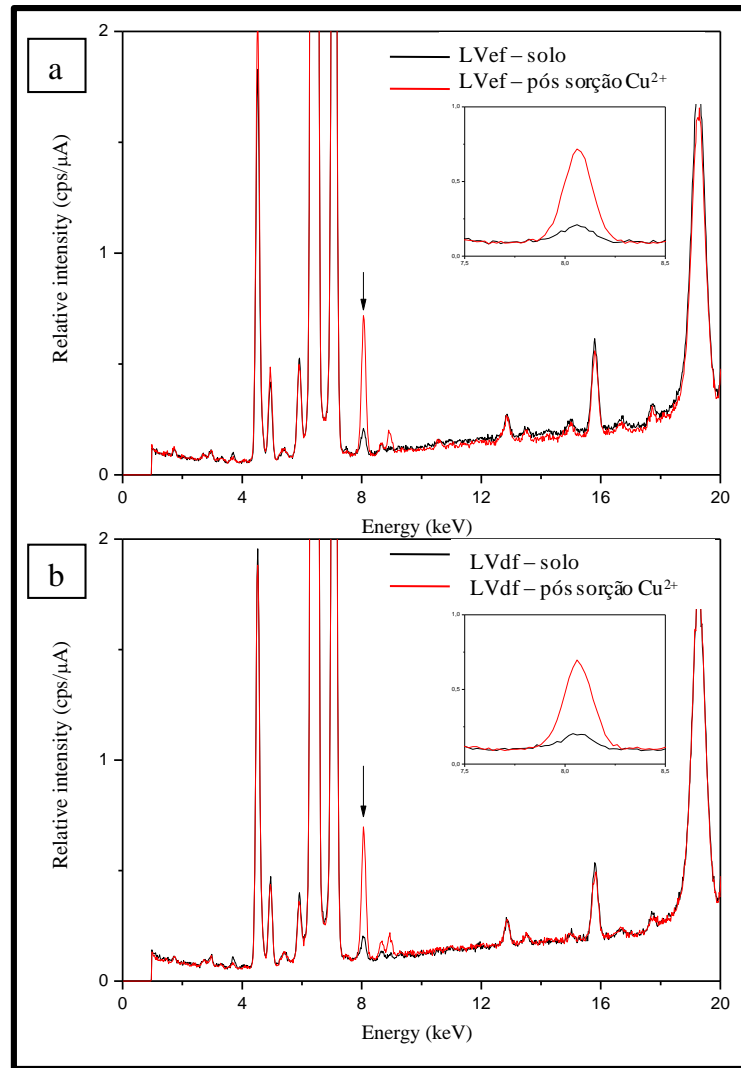


Figura 4. Espectros de EDX pré- e pós-sorção do Cu^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) (a) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) (b).

Observa-se, no entanto, que tanto para Pb^{2+} quanto para Cu^{2+} , a diferença de sorção nos dois solos não foi expressiva, devido às interações de Cu^{2+} (GUILHERME & ANDERSON, 1998) e Pb^{2+} (PIERANGELI et al., 2001) com os colóides dos solos serem predominantemente mais específicas e menos dependentes das cargas superficiais. A sorção específica envolve a troca de metais com ligantes presentes na superfície dos colóides, formando ligações covalentes. Como observado na seção 3.3, de acordo com Atkins (1994), um colóide é um sistema de duas fases no qual partículas menores que 0,001 mm encontram-se dispersas em outra substância. Assim sendo, os colóides do solo são formados pela interface existente entre a solução do solo e os constituintes da fase sólida. Os principais

componentes da fração dispersa coloidal do solo são os materiais orgânicos e os minerais secundários da fração argila (argilominerais expansivos e oxo-hidróxidos de ferro e alumínio). Os minerais da fração silte menores que 0,05 mm também compõem a interface coloidal do sistema, mas pouco influenciam nos fenômenos sortivos do solo. Sabendo que os dois íons sorvem preferencialmente nessa fração do solo, como os dois solos são muito semelhantes nestes atributos, houve pequena diferença na capacidade máxima de sorção.

A diferença na sorção para os dois solos e ambos os íons metálicos foi tão pequena, que quando se observa o espectro de EDX pós-sorção de Pb^{2+} (Figura 5) e Cu^{2+} (Figura 6), nota-se a sobreposição quase que completa dos picos.

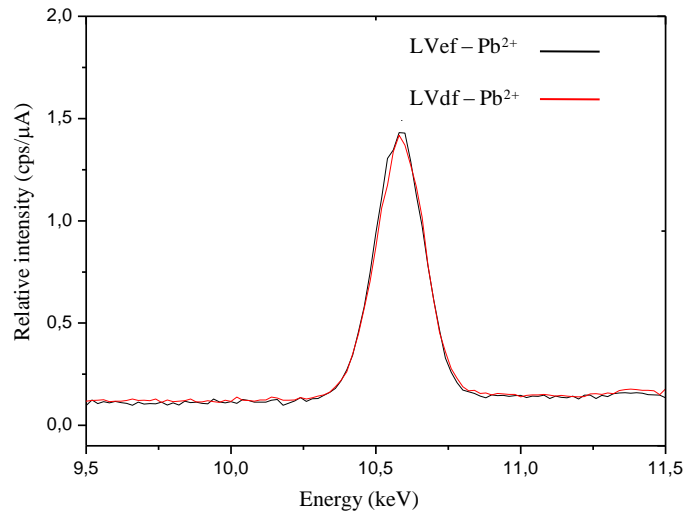


Figura 5. Destaque dos espectros de EDX pós-sorção de Pb^{2+} em Latossolo Vermelho euférico (LVef) e Latossolo Vermelho distroférrico (LVdf).

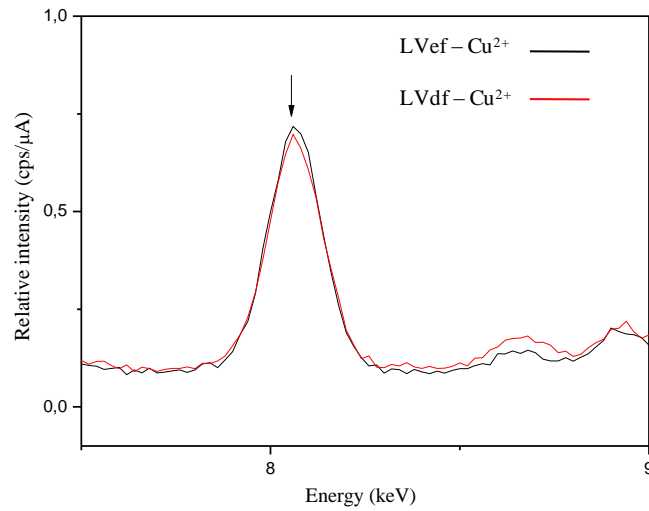


Figura 6. Destaque dos espectros de EDX pós-sorção de Cu^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf).

Nos dados referentes à sorção do Zn^{2+} , o LVdf apresentou o maior valor de capacidade máxima de sorção ($b=60,3 \text{ meq kg}^{-1}$ $R^2=0,9803$) em comparação ao LVef ($b=26,1 \text{ meq kg}^{-1}$ $R^2=0,9518$) (Figura 7).

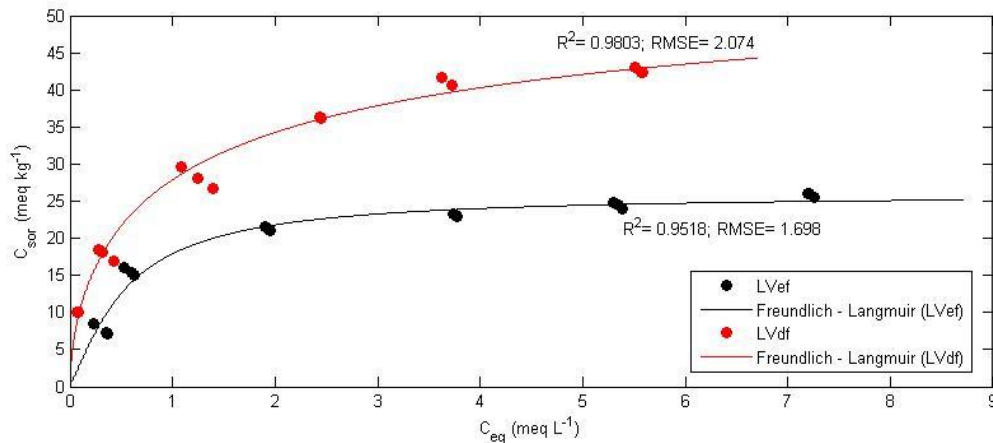


Figura 7. Isothermas de sorção para íons Zn^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf).

Analisando os espectros de EDX pré- e pós-sorção do Zn^{2+} para cada solo (Figura 8), também foi possível comprovar a sorção. No pico referente ao Zn^{2+} com 8,632 keV (indicado pela seta) observa-se uma maior intensidade nos espectros pós-sorção em ambos os solos.

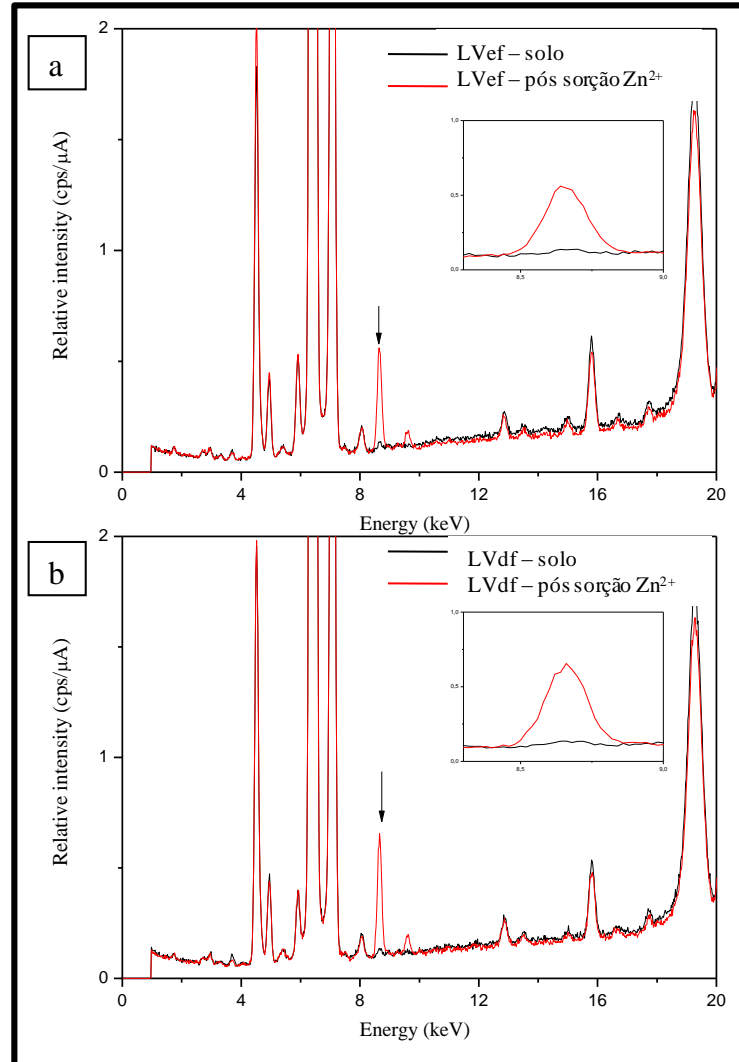


Figura 8. Espectros de EDX pré- e pós-sorção do Zn^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférrico (LVef) (a) e Latossolo Vermelho distroférrico (LVdf) (b).

A diferença na capacidade máxima de sorção entre os dois solos pode ser explicada pela correlação sugerida por Couto et al. (1992) que se baseiam em uma relação indireta entre sorção do Zn^{2+} e o fósforo remanescente (P_{rem}). Deve-se destacar que Nascimento (2001) também encontrou correlação indireta entre P_{rem} e o coeficiente de Zn^{2+} sorvido. Desta forma, analisando os valores de P extraídos com Mehlich-1 para os dois solos, presentes na Tabela 6, as concentrações de $48,3 \text{ mg kg}^{-1}$ para o LVdf e de $27,1 \text{ mg kg}^{-1}$ para o LVef podem ser um indício de que a maior quantidade de P reflete uma maior sorção de Zn.

A discrepância na capacidade máxima de sorção do Zn^{2+} nos dois solos pôde ser observada nos espectros de EDX, cujo pico associado ao Zn^{2+} aparece com maior intensidade para o LVdf do que o LVef (Figura 9).

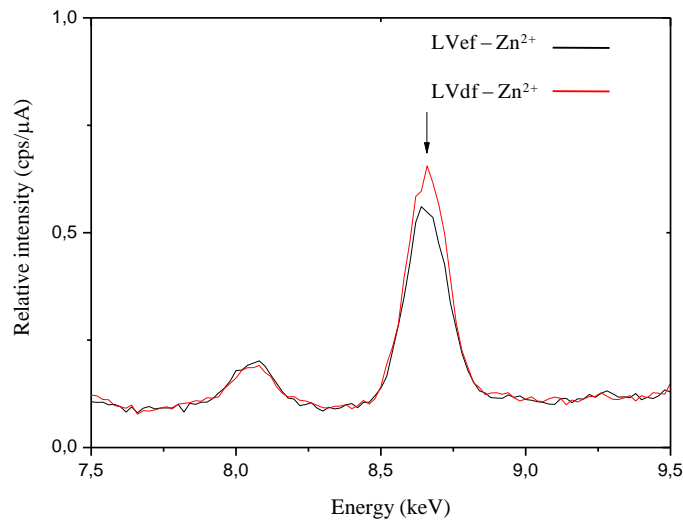


Figura 9. Destaque dos espectros de EDX pós-sorção de Zn^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf).

Na sorção do Ni^{2+} , os dois Latossolos apresentaram valores semelhantes quanto à capacidade máxima de sorção, com $b=32,4 \text{ meq kg}^{-1}$, $R^2=0,9817$ para o LVef e $b=28,6 \text{ meq kg}^{-1}$, $R^2=0,9949$ para o LVdf (Figura 10). A sorção de Ni^{2+} em ambos os solos é comprovada pelos espectros de EDX (Figura 11), pelo pico em $7,473 \text{ keV}$ pós-sorção, cuja intensidade é muito maior do que na pré-sorção.

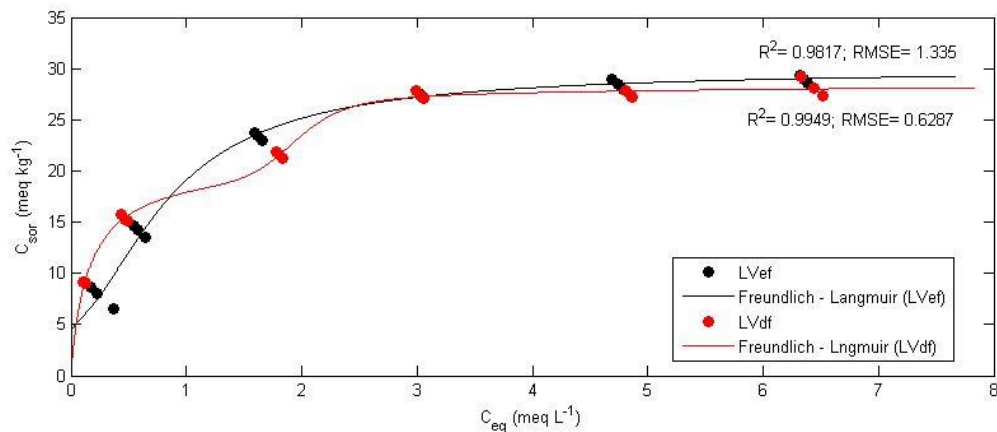


Figura 10. Isotermas de sorção para íons Ni^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf).

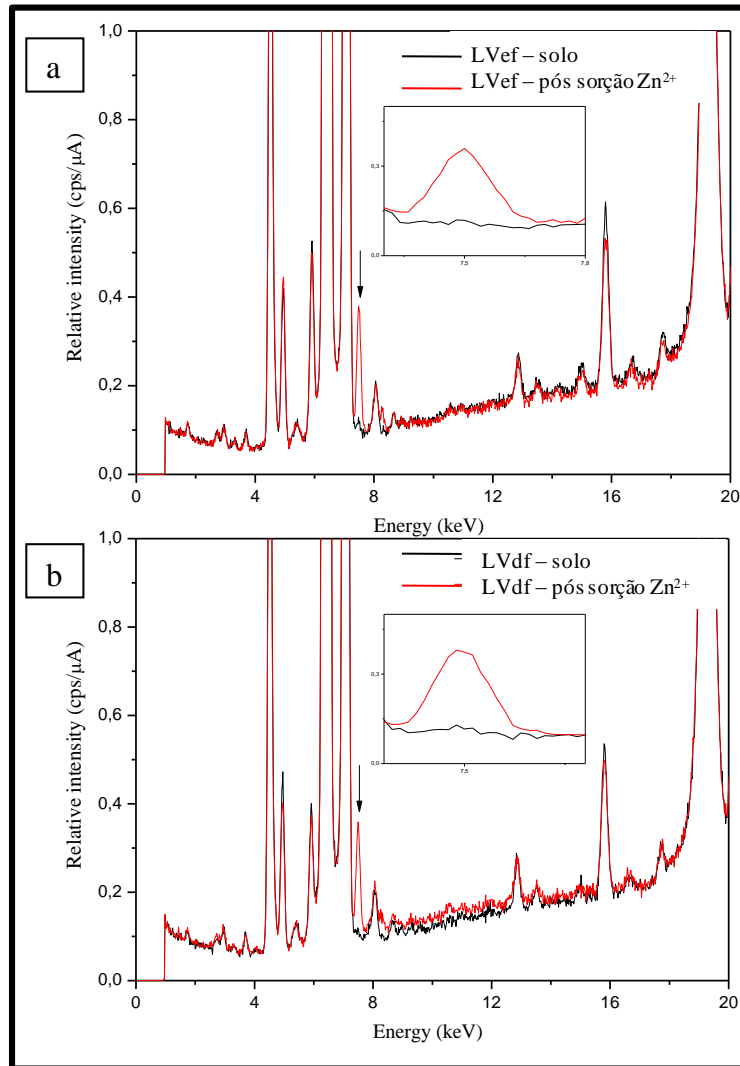


Figura 11. Espectros de EDX pré- e pós-sorção do Ni^{2+} em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) (a) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) (b).

No entanto, os dois latossolos atingiram suas capacidades máximas de sorção de formas diferentes. Nota-se primeiramente que o Ni^{2+} se complexa através de interações eletrostáticas mais fracas no LVdf, sendo que para o LVef, ele se liga através de ligações preferencialmente covalentes.

É importante salientar que, segundo McBride (1994), o tipo de interação metal-superfície do solo para a retenção de Ni^{2+} é mais dependente de interações eletrostáticas com

os sítios de troca da fase sólida, enquanto outros metais dependem de interações covalentes com a estrutura de minerais. Assim sendo, a retenção de Ni^{2+} é favorecida com o aumento do pH, e consequente aumento de cargas negativas dependentes do pH.

Analisando os resultados de pH pré-sorção e pós-sorção do Ni^{2+} , apresentados na Tabela 11, observa-se que os maiores valores são para o LVdf, conferindo que há uma maior concentração de OH^- em solução, resultando em maiores interações eletrostáticas entre Ni^{2+} e a superfície, justificando o modelo da curva de sorção para o LVdf.

Tabela 11. Valores de pH pré-sorção e pós-sorção para o Ni^{2+} .

Concentração da curva (meq L ⁻¹)	LVef		LVdf	
	Pré-sorção	Pós-sorção	Pré-sorção	Pós-sorção
1,03	5,2	5,1	5,9	5,7
2,00	5,1	4,9	5,6	5,4
3,96	5,0	4,7	5,4	5,3
5,77	4,9	4,6	5,3	5,0
7,59	4,8	4,6	5,1	4,8
9,25	4,8	4,6	5,1	4,7

Adicionalmente, propriedades dos metais como eletronegatividade, dureza e constantes de hidrólise, são conhecidas por afetar a sorção (HUHEEY et al., 1993; MCBRIDE, 1994; SAHA et. al., 2002; FLOGEAC et. al., 2007). Neste contexto, metais com maior constante de hidrólise, K_h , são sorvidos de forma específica em uma maior extensão (ALLOWAY, 1995). De acordo com Stumm (1992) há uma tendência de íons metálicos interagirem quimicamente com a superfície dentro de uma faixa de pH, para formar hidroxoespécies. Os primeiros valores de $\text{p}K_h$ para os metais estudados são Pb(7.7), Cu(7.7), Zn(9.2) e Ni(9.4) (SRIVASTAVA et. al., 2005), consistentes com a sequência da capacidade máxima de sorção ($\text{Pb}^{2+} \approx \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$). Em função da configuração eletrônica e a possibilidade de formação de ligações π com os orbitais d, o Ni^{2+} pode ser considerado o íon com maior moleza dentre os íons estudados e consequentemente com possibilidade de interação não-específica. As interações mais fortes com o centro duro OH^- são para os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} .

5.1.2 Dessorção

A quantidade de íons sorvidos após a dessorção sequencial foi calculada por balanço de massas. Índices de histerese foram calculados pela diferença da integral das áreas sob as isotermas de sorção e de dessorção, e os fatores de mobilização consideraram a integral de uma área ideal para uma suposta ausência de dessorção (Figura 12 de (a) a (f)). Comportamento histerético positivo, com a isoterma de dessorção acima da isoterma de sorção, significa não-dessorção; e comportamento histerético negativo, com a isoterma de dessorção abaixo da isoterma de sorção, significa dessorção. Isoterma de dessorção se sobrepondo à de sorção, significa comportamento não-histerético. Os ensaios de dessorção apresentaram índices de histerese (HI) negativos para todos os íons, demonstrando que os latossolos vermelhos estudados promovem a mobilização (MF) destes íons tóxicos no ambiente. Estes resultados são apresentados na Tabela 12.

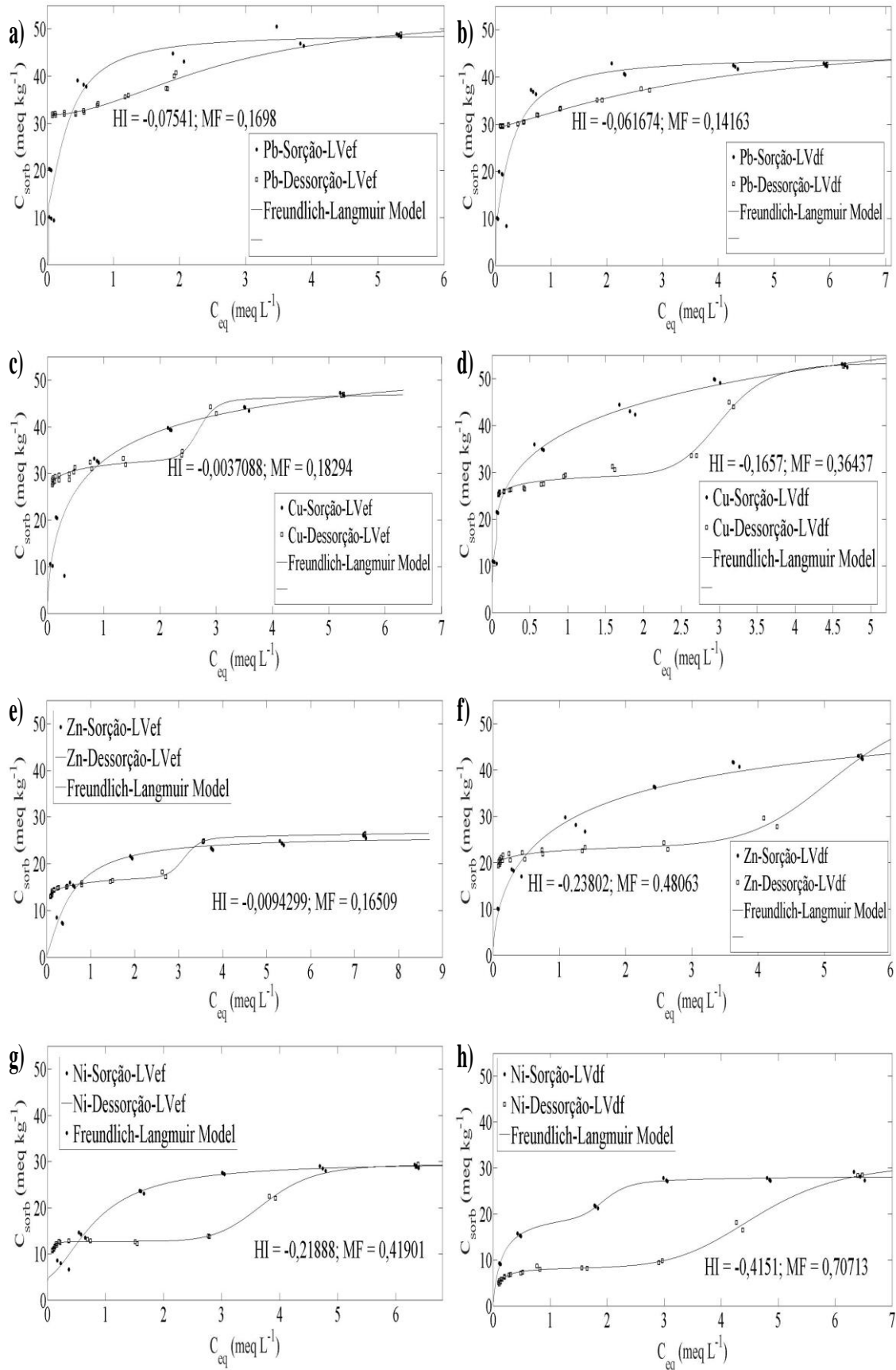


Figura 12. Isothermas de sorção e dessorção de (a) a (h) para Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺ em Latossolo Vermelho eutroférrico (LVef) e Latossolo Vermelho distroférrico (LVdf).

Tabela 12. Índices de histerese e fator de mobilização dos íons estudados.

	Pb²⁺		Cu²⁺		Zn²⁺		Ni²⁺	
	HI	MF	HI	MF	HI	MF	HI	MF
LVef	-0,075	0,1698	-0,004	0,1829	-0,009	0,1651	-0,219	0,4190
LVdf	-0,062	0,1463	-0,166	0,3644	-0,238	0,4810	-0,415	0,7071

Da Tabela 12, pode-se interpretar Pb^{2+} como pouco móvel nos dois solos, considerando o tipo de interação de esfera interna com a superfície. O Cu^{2+} , da mesma forma que Zn^{2+} e Ni^{2+} aparecem como mais móveis no solo LVdf. Atenção deve ser dada ao Ni^{2+} , muito mais móvel no solo LVdf. Este comportamento está de inteiro acordo com o tipo de interação descrita pelos parâmetros de sorção (K e b) obtidos pelo modelo duplo de Freundlich-Langmuir, na Tabela 13 a partir do ajuste das isotermas de sorção e de dessorção (D).

Considerando os parâmetros de sorção, os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} apresentaram um maior número de sítios com menor energia e um menor número de sítios com maior energia de interação para os dois latossolos. A partir dos parâmetros de dessorção, pode-se observar que os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} que foram sorvidos de forma não-específica, a sítios de menor energia foram dessorvidos, passando à solução, e aqueles que foram sorvidos de forma específica permaneceram retidos na fase sólida em certa proporção. Este comportamento é representado por um número maior de sítios com maior energia de interação após a dessorção. Os baixos índices de histerese e fatores de mobilização demonstram a baixa mobilidade destes íons. O Zn^{2+} também apresentou o comportamento de manutenção de íons sorvidos em sítios de maior energia pós-dessorção, mas em menor proporção que Pb^{2+} e Cu^{2+} , com índice de histerese e fator de mobilização maiores para o LVdf. No entanto, os íons Ni^{2+} apresentaram mobilidade bem mais elevada, destacando-se o maior número de sítios relacionados à menor energia de interação na dessorção. O HI e o MF foram os mais elevados, chegando a 0,41 e 0,70, respectivamente, para o Ni^{2+} no LVdf. Mais uma vez observa-se que os parâmetros como constante de hidrólise, caráter intermediário ou mole, configuração eletrônica, entre outros, promovem a mobilização de todos os íons, acentuando este comportamento para íons Ni^{2+} , e prevendo um aumento do risco ambiental.

Tabela 13. Parâmetros de sorção e de dessorção extraídos do ajuste das isotermas aplicando o modelo duplo de Freundlich-Langmuir.

	LVef				LVdf			
	Pb ²⁺	Pb ²⁺ _D	Cu ²⁺	Cu ²⁺ _D	Pb ²⁺	Pb ²⁺ _D	Cu ²⁺	Cu ²⁺ _D
<i>K₁</i>	3,08	0,376	3,59	0,372	72,4	1x10 ⁸	16,3	337
<i>K₂</i>	40,9	14,8	1,27	70,0	3,29	0,270	0,034	0,330
<i>b₁</i>	37,0	21,5	3,09	12,4	7,48	50,0	5,11	32,0
<i>b₂</i>	12,0	31,7	57,4	50,0	37,0	18,6	53,3	23,3
<i>n₁</i>	1,43	1,93	0,327	17,6	6,73	0,021	103	0,372
<i>n₂</i>	52,6	44,6	0,648	0,129	1,21	1,40	0,332	10,0
	Zn ²⁺	Zn ²⁺ _D	Ni ²⁺	Ni ²⁺ _D	Zn ²⁺	Zn ²⁺ _D	Ni ²⁺	Ni ²⁺ _D
<i>K₁</i>	1,84	0,319	51,9	22,5	11,2	0,191	6,13	12,9
<i>K₂</i>	20,1	6,27	1,16	0,267	0,769	0,270	0,510	0,215
<i>b₁</i>	25,1	8,20	9,44	12,8	0,577	30,0	21,3	8,61
<i>b₂</i>	1,01	27,9	23,1	16,6	59,8	47,7	7,46	22,6
<i>n₁</i>	1,27	17,3	0,141	2,23	0,291	7,72	0,921	0,985
<i>n₂</i>	0,244	0,162	1,80	8,62	0,617	0,085	9,45	6,11

K- energia de interação sorvato-sorvente; *b*- número de sítios de interação

5.2 INFLUÊNCIA DA APLICAÇÃO DO DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS NA SORÇÃO COMPETITIVA DE COBRE, ZINCO, NÍQUEL E CHUMBO NO SOLO

Os dados da sorção competitiva foram semelhantes para ambos os tratamentos, na qual para o T_{cont.} os valores da capacidade máxima de sorção para os metais foram: Pb - b= 65,33 meq kg⁻¹ R²= 0,9874; Cu - b= 44,79 meq kg⁻¹ R²= 0,9814; Zn - b= 23,51 meq kg⁻¹ R²= 0,9954 ; Ni - b=13,80 meq kg⁻¹ R²= 0,9958 (Figura 13).

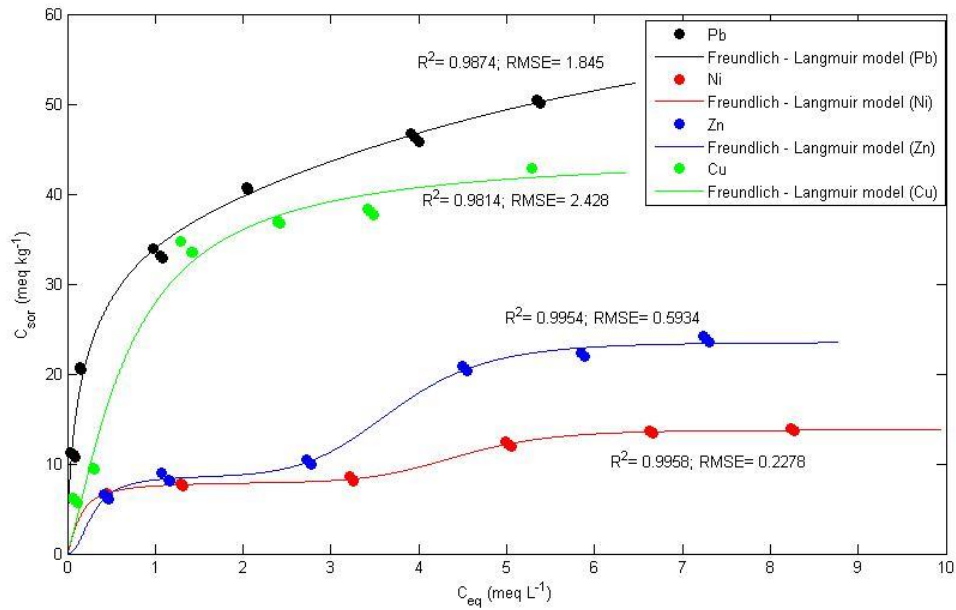


Figura 13. Isothermas de sorção competitiva para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} para solo T_{cont} .

Para o T_{DLS} a capacidade máxima de sorção atingida por cada metal foi: Pb - $b=84,88 \text{ meq kg}^{-1}$ $R^2=0,9946$; Cu - $b=65,12 \text{ meq kg}^{-1}$ $R^2=0,9959$; Zn - $b=64,98 \text{ meq kg}^{-1}$ $R^2=0,9946$; Ni - $b=45,67 \text{ meq kg}^{-1}$ $R^2=0,9956$ (Figura 14).

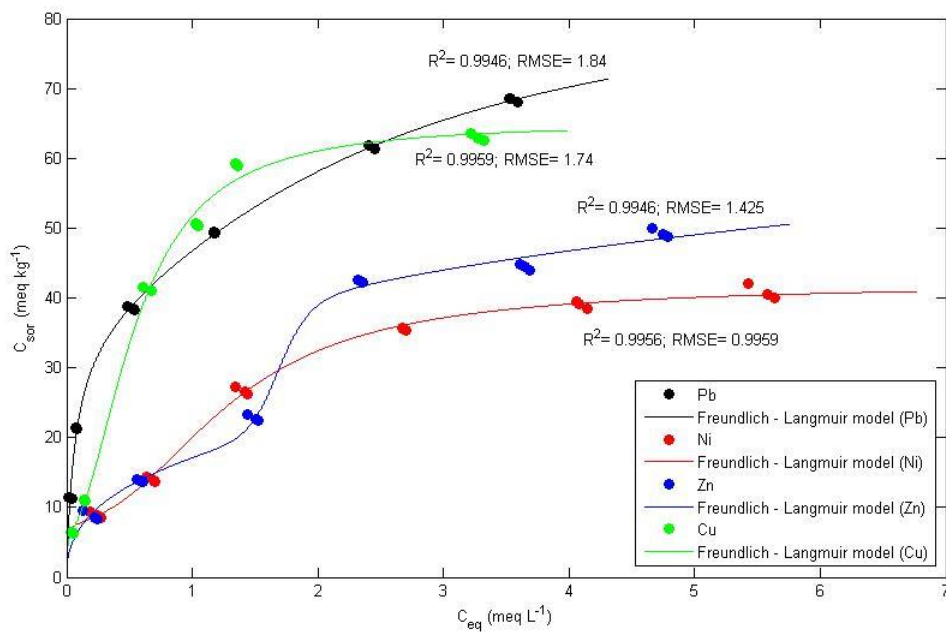


Figura 14. Isothermas de sorção competitiva para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} para solo T_{DLS} .

Pode-se observar que para os dois tratamentos a seqüência da sorção foi $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$. A aplicação do DLS nesse caso não está influenciando na seqüência de sorção. Essa mesma seqüência de sorção foi comprovada através dos dados de EDX pré-sorção e pós-sorção para ambos os solos (Tabela 14). Também pode ser observado um aumento na concentração dos íons metálicos quando comparados os dados pós-sorção dos tratamentos controle e com adição de DLS.

Tabela 14. Dados de EDX pré-sorção e pós-sorção para $T_{cont.}$ e T_{DLS} , indicando a presença dos metais estudados em porcentagens significativas na pós-sorção.

$T_{cont.}$		T_{DLS}	
Pré-sorção	Pós-sorção	Pré-sorção	Pós-sorção
%	%	%	%
Fe - 72,93	Fe - 67,51	Fe - 70,92	Fe - 63,11
Al - 11,57	Al - 12,63	Al - 11,35	Al - 10,67
Si - 6,21	Si - 6,54	Si - 7,29	Si - 6,89
Ti - 4,45	Ti - 4,51	Ti - 4,46	Ti - 4,92
Ba - 2,19	Pb - 4,09	Ba - 2,52	Pb - 4,87
Tm - 1,14	Ba - 2,41	Tm - 1,73	Ba - 2,03
Mn - 0,58	Cu - 0,67	Mn - 0,95	Cu - 0,95
Zr - 0,34	Zn - 0,36	Zr - 0,44	Zn - 0,61
Ca - 0,27	Ni - 0,30	Ca - 0,27	Ni - 0,39

Os resultados corroboram com o estudo de Gomes et al. (2001), indicando que Cu^{2+} e Pb^{2+} são mais fortemente retidos, em estudos de competição. Mc Bride et. al. (1994) relatam que a maior tendência para hidrolizar e a maior eletronegatividade de Cu^{2+} e Pb^{2+} ajudam a explicar sua maior afinidade com os solos.

Um dos fatores que explica o comportamento competitivo dos metais é o tipo de interação metal-superfície do solo, sendo a retenção de Ni^{2+} e Zn^{2+} mais dependente de interações eletrostáticas, o que confere com o formato da curva de sorção para esses metais, com os sítios de troca de fase sólida e a retenção de Cu^{2+} e Pb^{2+} mais dependente de interações covalentes com as estruturas dos minerais (LOPES, 2009).

Embora visto que a matéria orgânica não alterou a sequência na qual os íons metálicos são sorvidos, ela influenciou nos valores da capacidade máxima de sorção de cada metal.

Com relação ao chumbo, o T_{DLS} apresentou uma capacidade máxima de sorção 33% maior em comparação ao $T_{cont.}$ (Figura 15).

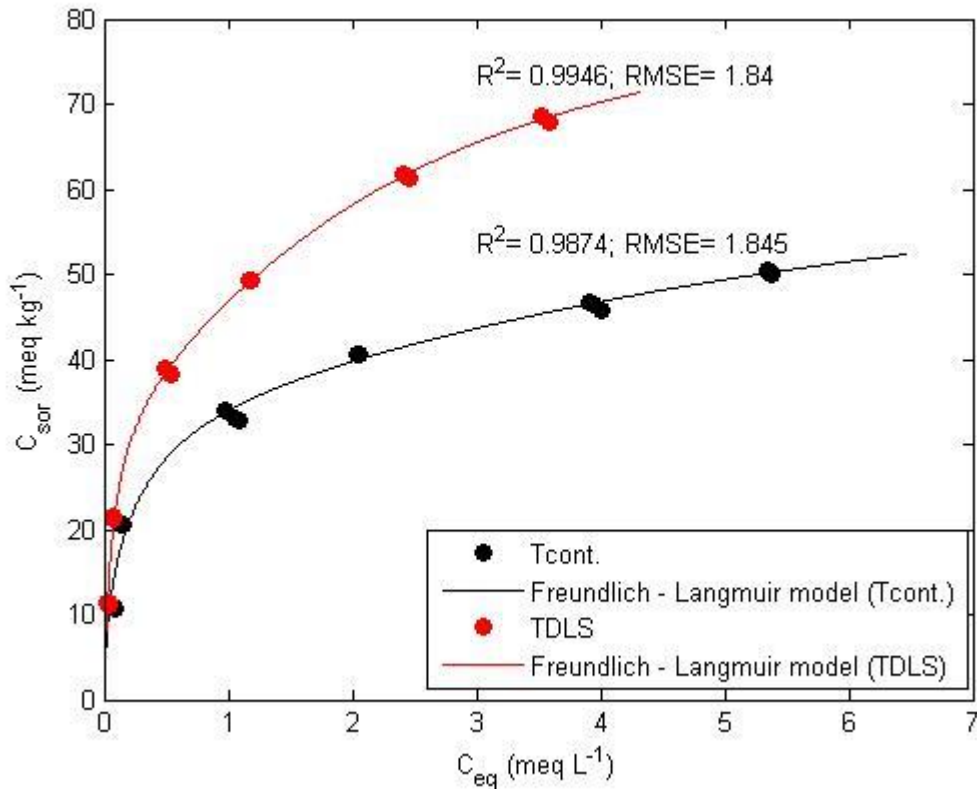


Figura 15. Isotermas de sorção competitiva para íons Pb^{2+} em T_{DLS} e $T_{cont.}$.

Analisando os valores referentes ao cobre, o T_{DLS} apresentou um incremento de 45% na capacidade máxima de sorção quando comparada ao tratamento $T_{cont.}$ (Figura 16).

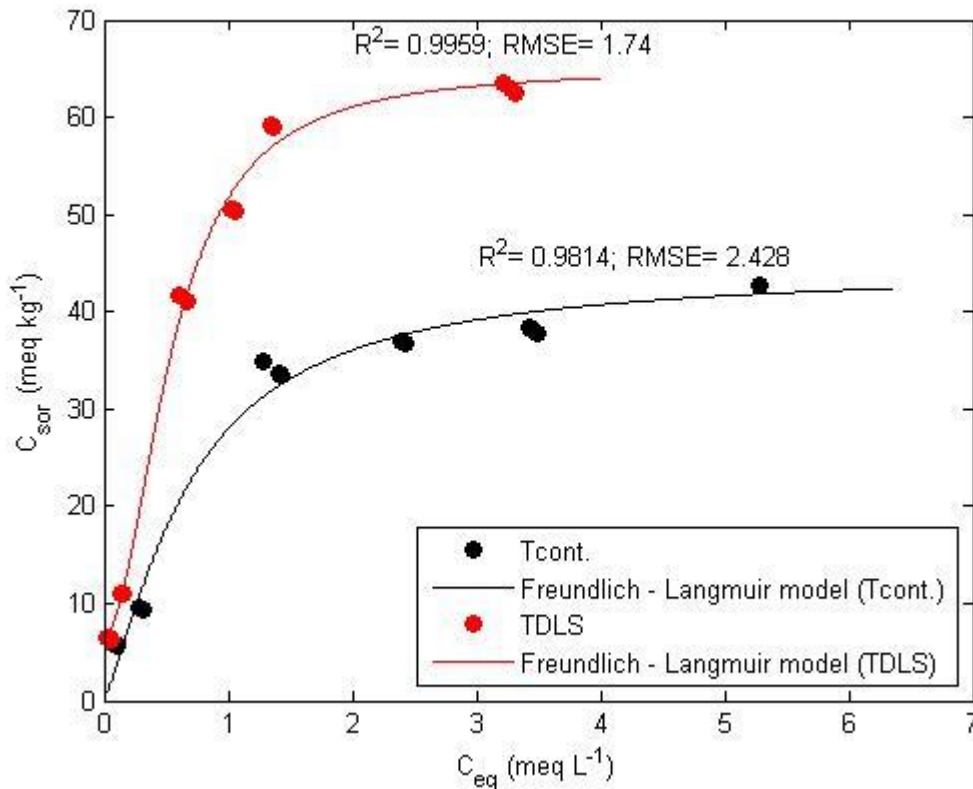


Figura 16. Isotermas de sorção competitiva para íons Cu^{2+} em T_{DLS} e $T_{cont.}$.

Apesar da ligação entre metal e a matéria orgânica pareça uma troca iônica entre H^+ de grupos funcionais e os íons metálicos, o alto grau de seletividade das substâncias húmicas por certos metais parece ser a causa de sua coordenação direta com aqueles grupos funcionais, formando complexos de esfera interna (ALLOWAY, 1995).

Conforme a natureza do colóide, os grupos funcionais em suas superfícies determinam um grau de sorção maior ou menor no metal. Na matéria orgânica do solo, estes grupos são, em sua maioria, unidades funcionais carboxílicas e fenólicas nas quais, geralmente, formam-se estruturas negativamente carregadas (MCBRIDE, 1994). A matéria orgânica no solo pode formar quelatos com metais ou servir como um forte sorvente na fração húmus (WASAY et. al. 1998).

Entre os íons, Cu^{2+} e Pb^{2+} são considerados menos móveis no solo devido a fortes sorções nos colóides orgânicos e inorgânicos do solo. Na matéria orgânica eles são retidos principalmente pelos ácidos húmicos e fúlvicos, formando complexos estáveis (SILVA & MENDONÇA, 2007).

A adsorção específica de metais com os colóides orgânicos resulta na formação de moléculas estáveis, com elevada energia de ligação, e tem como consequência a formação de complexos de esfera interna (SPARKS, 1995).

Já com relação ao zinco, a capacidade máxima de sorção observada no T_{DLS} chegou a ser quase 2,8 vezes maior que o tratamento $T_{cont.}$ (Figura 17).

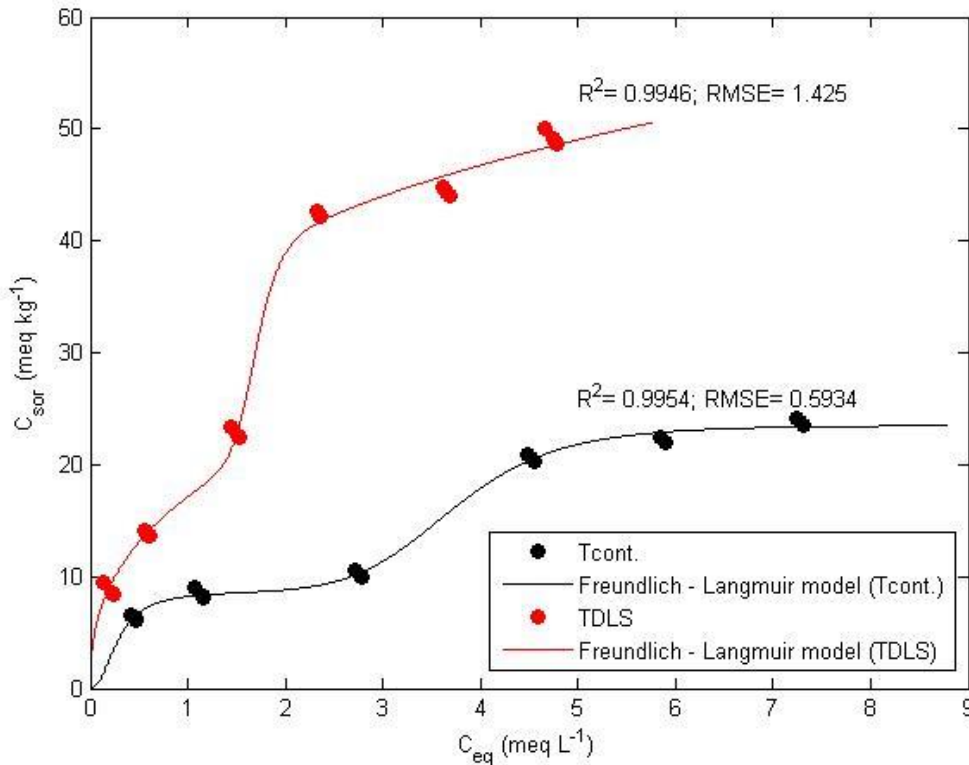


Figura 17. Isotermas de sorção competitiva para íons Zn^{2+} em T_{DLS} e $T_{cont.}$.

Tal incremento na sorção do Zn pode ser justificado como a relação já observada na seção 5.1 na qual solos com altos teores de P, eram capazes de sorver mais Zn. Sabendo da alta concentração de P ofertada pelo DLS e observando a os valores de P para o T_{DLS} e $T_{cont.}$ contidos na Tabela 9 é cabível que neste caso, não só a matéria orgânica influenciou no aumento da sorção de Zn^{2+} como também o P tenha influenciado.

Por fim, a capacidade máxima de sorção do níquel no tratamento T_{DLS} foi 3,3 vezes maior do que o tratamento $T_{cont.}$ (Figura 18), sendo o maior aumento observado de todos os íons metálicos.

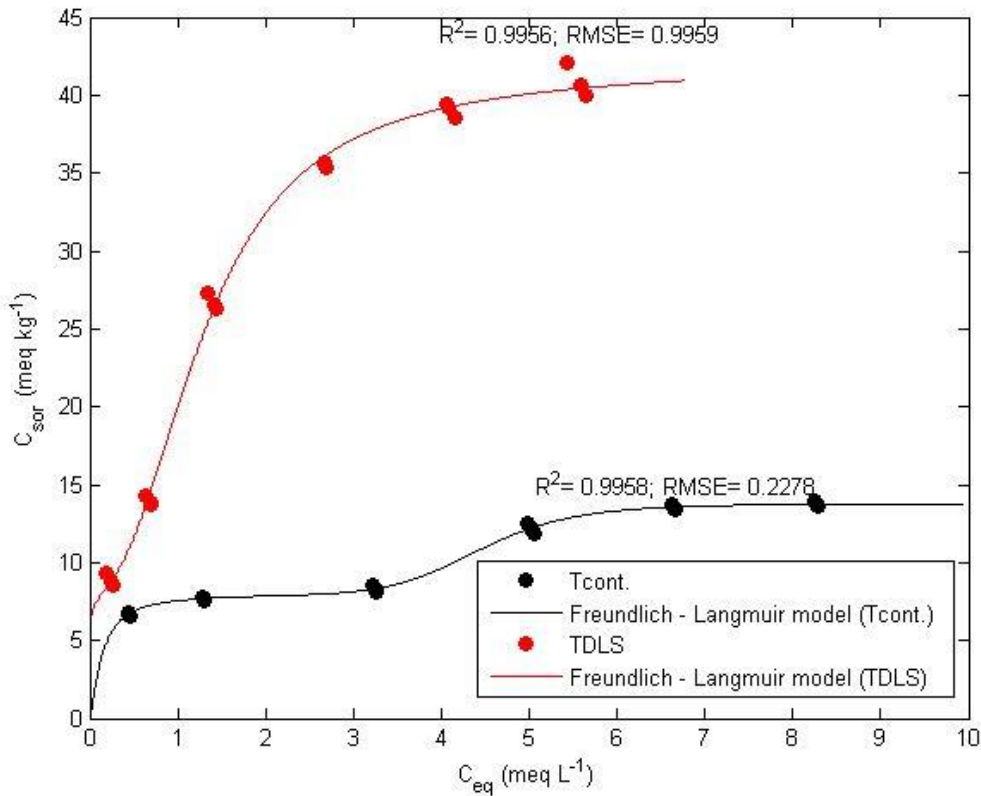


Figura 18. Isothermas de sorção competitiva para íons Ni^{2+} em T_{DLS} e $T_{cont.}$.

Como visto também na seção 5.1, de acordo com McBride (1994), a retenção de Ni é favorecida com o aumento do pH, tendo como consequência o aumento das cargas negativas do solo. Observando o valor de pH do DLS, nota-se seu caráter básico, e como visto na Tabela 9, o solo T_{DLS} apresentou um valor de pH maior quando comparado ao $T_{cont.}$, aumento esse que auxilia o aumento da sorção do Ni, justificando a maior sorção deste metal no solo T_{DLS} .

5.3 CONCENTRAÇÃO DE COBRE, ZINCO, NÍQUEL E CHUMBO NAS FOLHAS DE SOJA E EM UM SOLO QUE RECEBEU APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNO

Os dados referentes à concentração de chumbo nas três camadas (0-10; 10-20; 20-40) de solo estudados nos permitem observar que não há uma diferença significativa entre os tratamentos, como observado na Figura 19, na qual para a camada 0 - 10 cm o maior valor é de $1,69 \text{ mg kg}^{-1}$ para o T200 e o menor valor é de $1,42 \text{ mg kg}^{-1}$ para o T0. Na camada 10 - 20 cm a maior concentração de Pb foi observada no tratamento T100, sendo de $1,56 \text{ mg kg}^{-1}$ e a menor foi de $1,38 \text{ mg kg}^{-1}$ para o T200, indicando que a maior parte do chumbo ficou sorvida

na camada superior. Analisando a última camada (20 - 40 cm), o tratamento químico (TQ) apresentou o maior valor, com concentração de $1,51 \text{ mg kg}^{-1}$ e a menor concentração para o T150 de $1,35 \text{ mg kg}^{-1}$. Todos eles estão abaixo da faixa média de chumbo para latossolos brasileiros preconizada por Campos et. al. (2003) que é de $22 \pm 9 \text{ mg kg}^{-1}$.

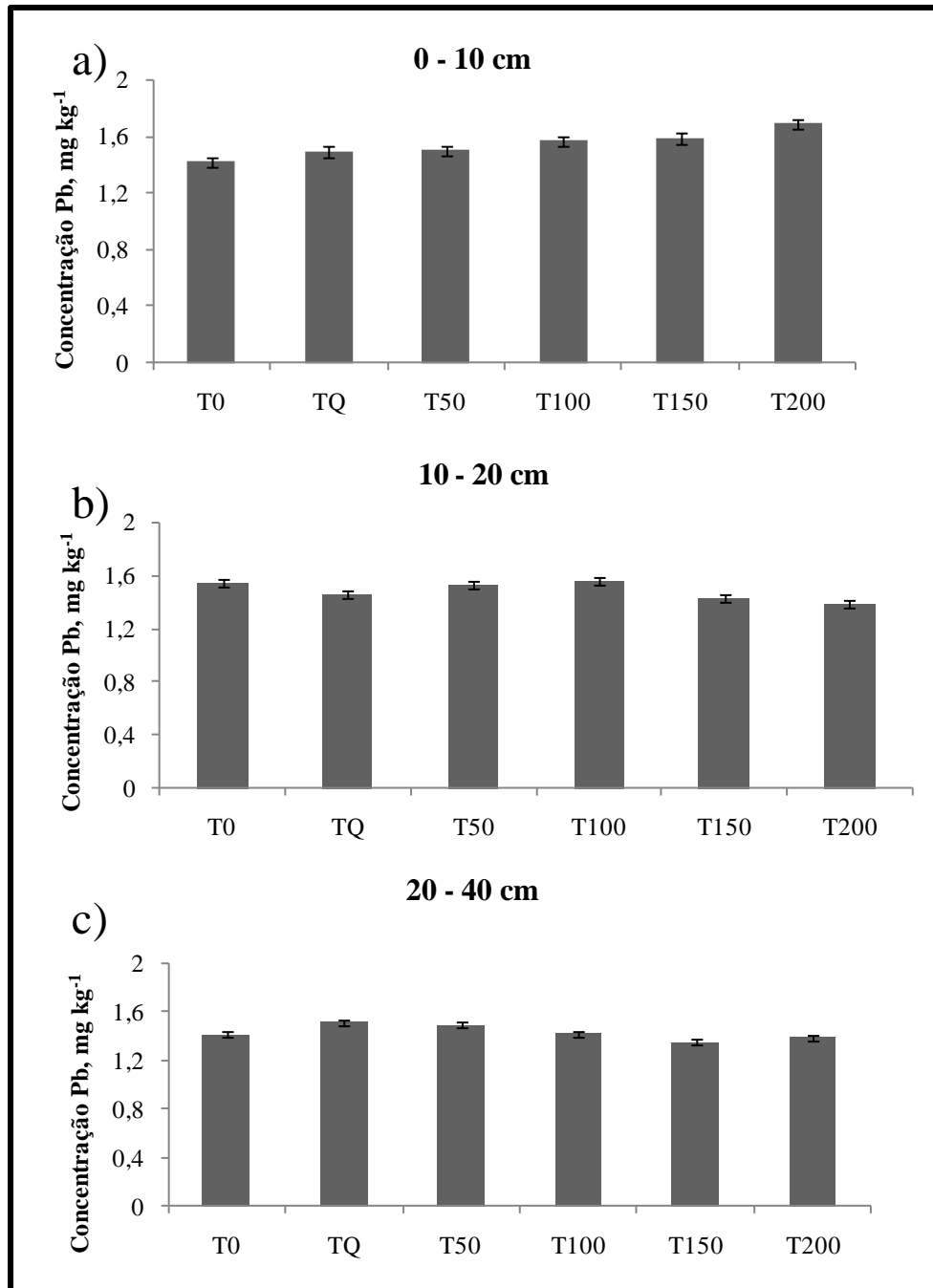


Figura 19. Concentração de Pb^{2+} no solo. a) para camada 0 - 10cm; b) para camada 10 - 20 cm; c) para camada 20 - 40 cm.

Com relação à análise foliar (Figura 20), as maiores concentrações de Pb^{2+} encontradas referem-se ao T150 ($0,89 \text{ mg kg}^{-1}$) e a menor para o TQ ($0,35 \text{ mg kg}^{-1}$). Segundo Kabata-Pendias e Pendias (1992) a faixa de concentração crítica de chumbo para as plantas é de $30\text{-}300 \text{ mg kg}^{-1}$, valor muito acima do encontrado, não havendo portanto, contaminação na planta por este metal.

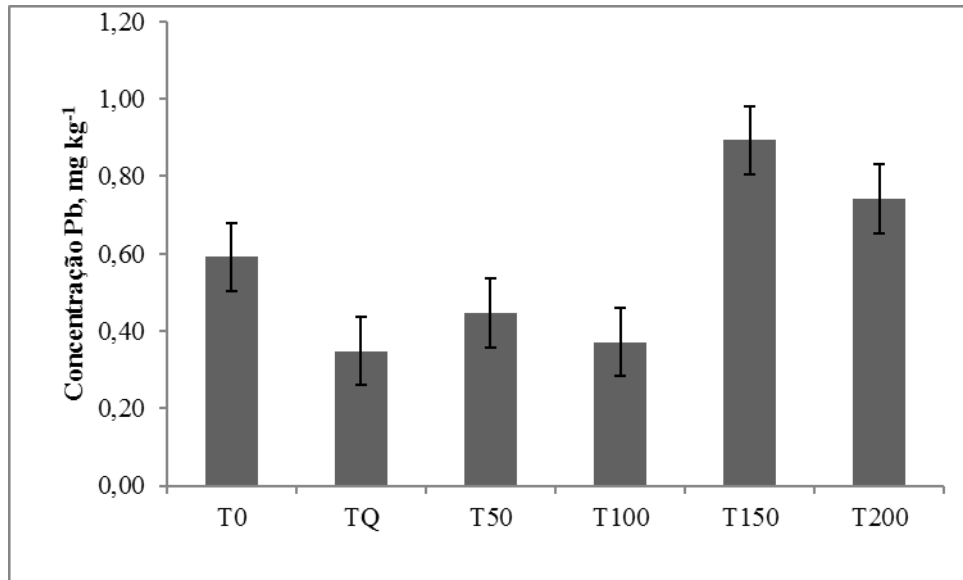


Figura 20. Concentração de chumbo nas plantas de soja.

Os valores das concentrações de níquel no solo (Figura 21) apontaram o T200 como a maior concentração na camada de 0 - 10 cm sendo de $0,44 \text{ mg kg}^{-1}$ e a menor foi para o T50 com valor de $0,32 \text{ mg kg}^{-1}$. Na camada de 10 - 20 cm, apenas o tratamento T50 difere significativamente dos demais, sendo esse o de menor concentração nessa camada, $0,21 \text{ mg kg}^{-1}$. Ainda para esta camada, o maior valor se dá para o T200 ($0,30 \text{ mg kg}^{-1}$). A análise dos dados da camada 20 - 40 cm indica uma maior concentração de Ni para o T0, com valor de $0,29 \text{ mg kg}^{-1}$ e uma menor concentração para o T100 de $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$. Comparando esses valores com os valores médios de níquel encontrados por Campos et. al. (2003) em latossolos ($18 \pm 12 \text{ mg kg}^{-1}$), os tratamentos estão com níveis de Ni abaixo do encontrado por ele.

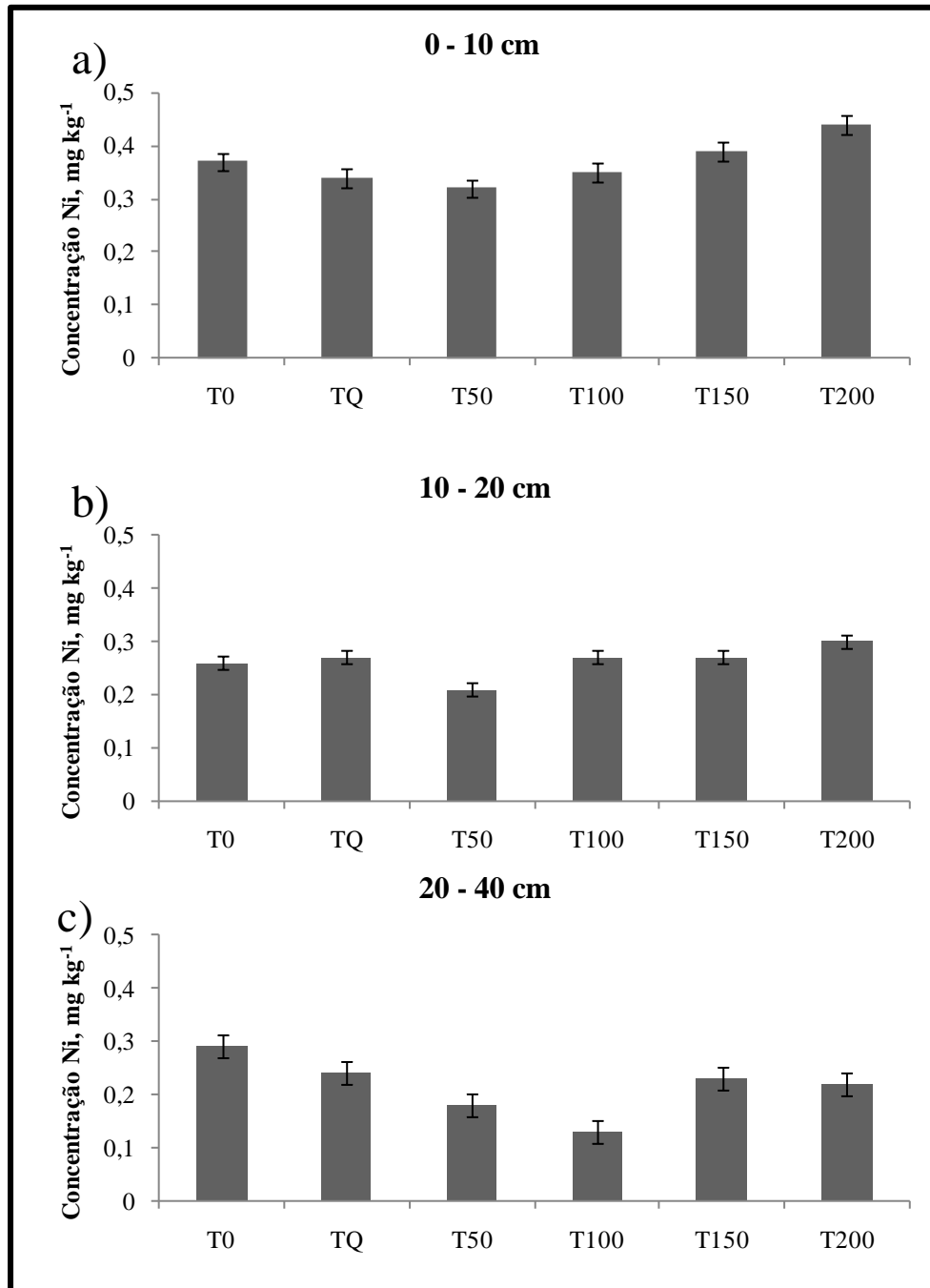


Figura 21. Concentração de Ni²⁺ no solo. a) para camada 0 - 10cm; b) para camada 10 - 20 cm; c) para camada 20 - 40 cm.

Os valores da concentração de níquel nas plantas de soja (Figura 22) mostraram que a maior quantidade absorvida desse metal foi no tratamento TQ com valor de 2,51 mg kg⁻¹ e a menor quantidade encontra-se no tratamento T0 com concentração de 1,68 mg kg⁻¹. De acordo com Kabata-Pendias e Pendias (1992), a faixa crítica para níquel na planta é de 10-100 mg kg⁻¹, já para Alloway (1995) sua faixa crítica varia de 8-220 mg kg⁻¹. Portanto, as

concentrações de Ni encontradas nesses tratamentos estão abaixo da faixa crítica, não havendo assim contaminação deste metal.

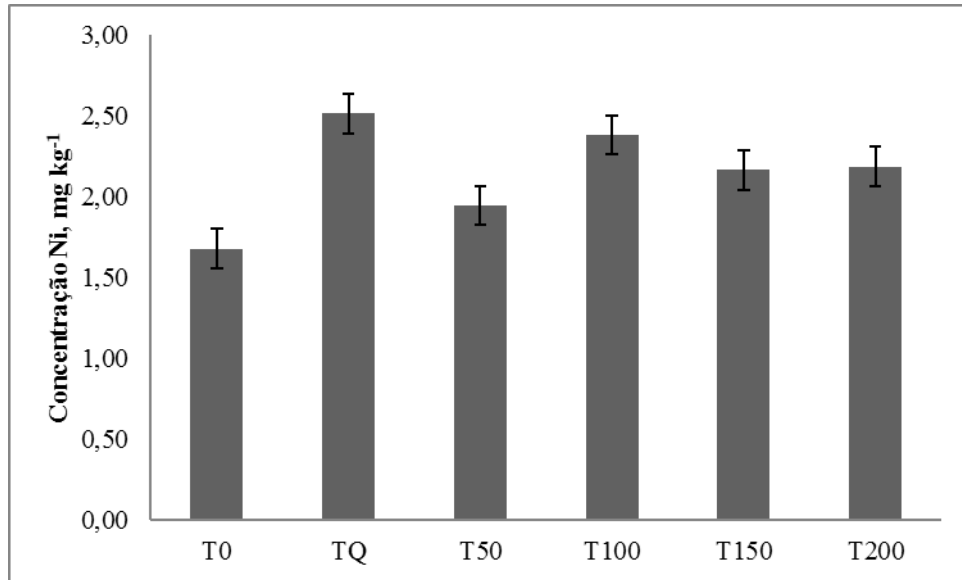


Figura 22. Concentração de níquel nas plantas de soja.

As concentrações de zinco observadas nos diferentes tratamentos (Figura 23) para a camada 0 - 10 cm mostraram um aumento acentuado à medida que vão aumentando as doses do dejetos. Uma vez que os dejetos de suínos apresentam zinco em sua composição, sua aplicação em doses elevadas pode resultar em acúmulo desses elementos no solo (FREITAS et al. 2004). Ainda nessa camada foi observada uma concentração de 35,35 mg kg⁻¹ para o T200 como a maior concentração obtida e 2,88 mg kg⁻¹ para o T0 como a menor. Nas camadas subseqüentes (10 - 20 e 20 - 40 cm), o T200 continuou apresentando a maior concentração de Zn que os demais tratamentos, porém em menor proporção que na camada 0 - 10 cm sendo de 9,02 mg kg⁻¹ e 8,17 mg kg⁻¹, respectivamente. Na camada 10 - 20, o tratamento com menor concentração foi o T0 com 2,62 mg kg⁻¹ e na camada 20 - 40 cm foi o TQ com 2,17 mg kg⁻¹. Os dados de Zn demonstrado por Campos et. al. (2003) para latossolos brasileiros encontram-se numa faixa de 39±24 mg kg⁻¹, que se enquadram os valores obtidos nos tratamentos estudados.

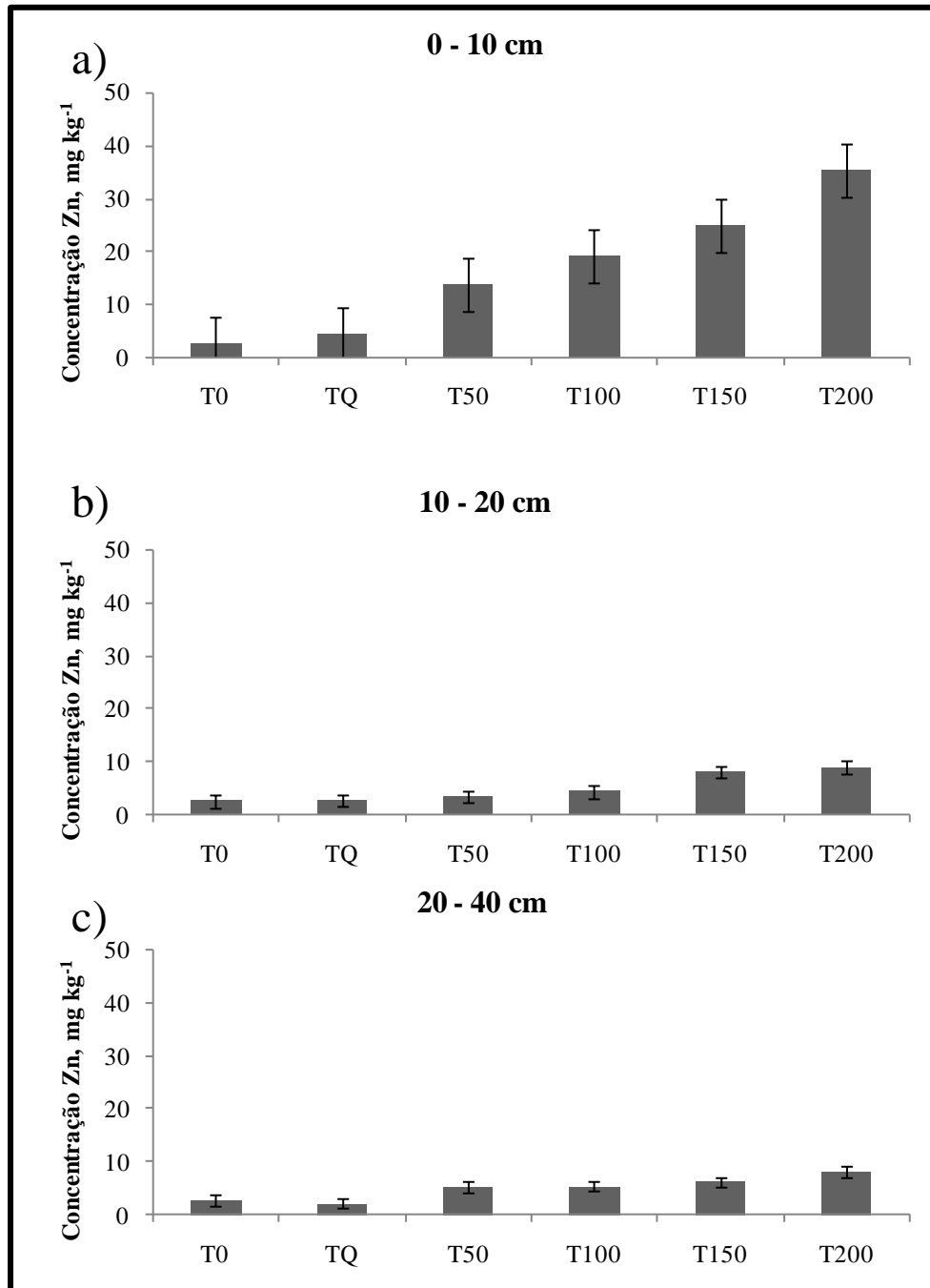


Figura 23. Concentração de Zn^{2+} no solo. a) para camada 0 - 10cm; b) para camada 10 - 20 cm; c) para camada 20 - 40 cm.

A análise foliar de Zn (Figura 24) nos permite observar que à medida que aumenta a dosagem do metal, aumenta consequentemente sua concentração nas plantas. O T200 apresentou uma concentração de Zn foliar de $161,25 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo a maior observada dentro dos tratamentos, e o T0 apresentou $59,44 \text{ mg kg}^{-1}$ como a menor concentração obtida.

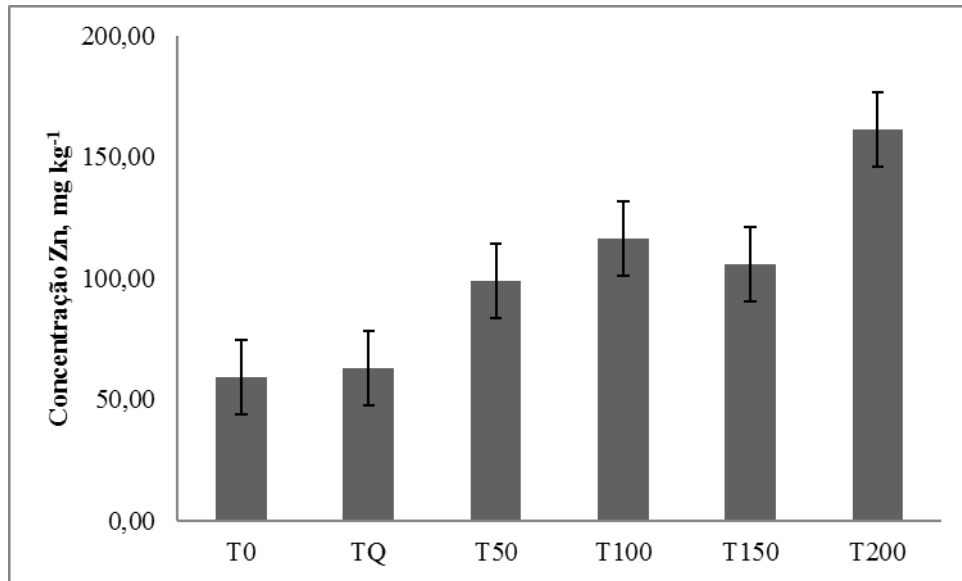


Figura 24. Concentração de zinco nas plantas de soja.

Quando se observa os resultados para os níveis de cobre no solo (Figura 25), percebe-se que não há diferença significativa entre os tratamentos nas diferentes profundidades. O teor máximo e mínimo na camada 0 - 10 cm são respectivamente de 32,62 mg kg⁻¹ para o T200 e 24,30 mg kg⁻¹ para o TQ. Nas camadas 10 - 20 e 20 - 40 cm a concentração máxima de Cu foi obtida pelo tratamento T150 sendo respectivamente de 28,26 mg kg⁻¹ e 29,65 mg kg⁻¹, por outro lado a concentração mínima na camada 10 - 20 cm foi observada nos tratamentos TQ e T100 com valor de 25,45 mg kg⁻¹ e na camada 20 - 40 o tratamento T100 atingiu uma concentração de 25,91mg kg⁻¹. A faixa estabelecida por Campos et. al. (2003) para o cobre nos Latossolos brasileiros é de 65±7,4 mg kg⁻¹, valores esses acima dos encontrados nos tratamentos estudados.

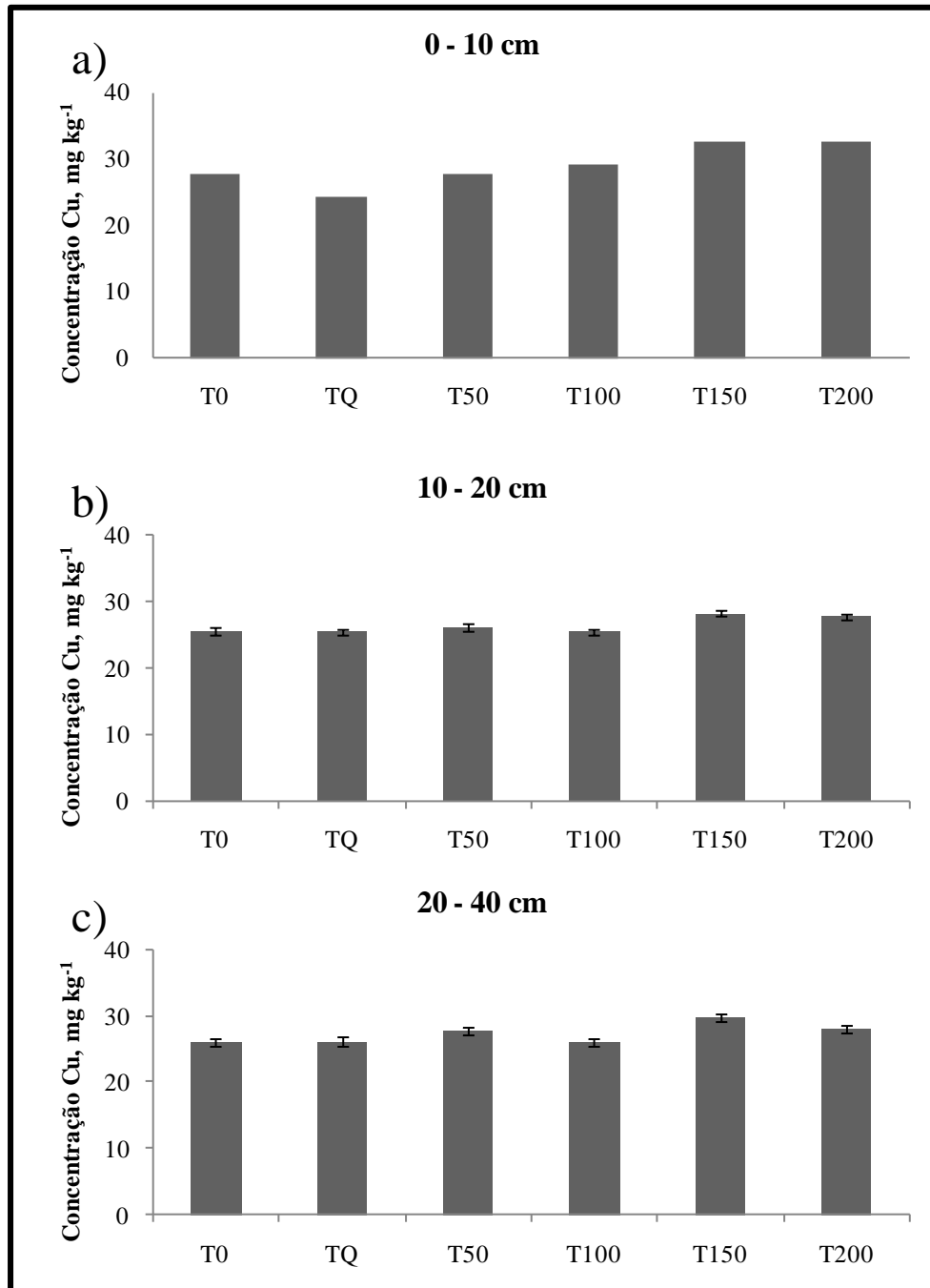


Figura 25. Concentração de Cu^{2+} no solo. a) para camada 0 - 10cm; b) para camada 10 - 20 cm; c) para camada 20 - 40 cm.

Com relação às concentrações de cobre absorvidas pelas plantas de soja (Figura 26), o tratamento T100 absorveu mais cobre que os demais tratamentos com uma concentração de $11,28 \text{ mg kg}^{-1}$ e o tratamento T0 foi o que menos absorveu com $8,68 \text{ mg kg}^{-1}$ de cobre absorvido. Para Kabata-Pendias e Pendias (1992), a faixa crítica de Cu para as plantas é de $20\text{-}100 \text{ mg kg}^{-1}$ não havendo, para esses autores, contaminação de cobre, por outro lado, para

Alloway (1995) a faixa crítica é de 5-64mg kg⁻¹ valor do qual se encontram os teores de cobre observados nos tratamentos estudados.

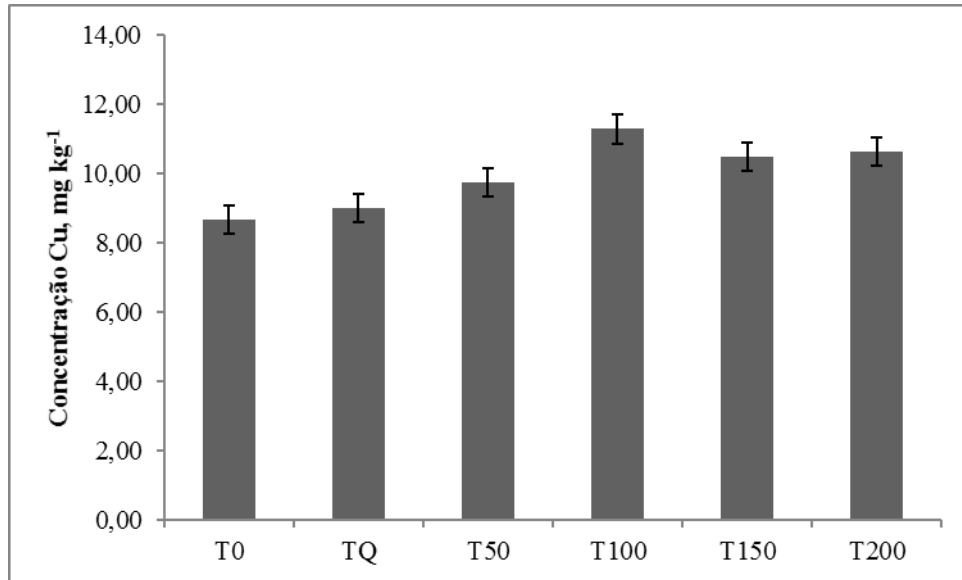


Figura 26. Concentração de cobre nas plantas de soja.

Embora visto que as concentrações dos metais nos solos e nas plantas nos tratamentos estudados não atingiram um estágio crítico, serve ainda de alerta à realidade, já que a atividade suinícola está em constante uso, o que significa que as concentrações de metais tóxicos irão aumentar no solo.

Por serem altamente reativos sob o ponto de vista químico, os metais tóxicos dificilmente estão em estado puro na natureza, o que é bom sob o ponto de vista ambiental, pois pode significar uma menor disponibilidade para absorção pelas plantas. No entanto, isso implica dizer que, uma vez aplicados ao solo, a remoção completa desses metais é praticamente impossível. Essa capacidade de retenção dos metais pelo solo é corroborada por Hernandez et al. (2006), mas os autores alertam que essa capacidade pode diminuir ao longo dos anos em função da dose utilizada e de sucessivas aplicações, uma vez que os sítios de sorção do Cu estarão ocupados. Isso justifica o monitoramento em áreas de lavoura que são usadas anualmente como local de descarte, a fim de se evitar que esses elementos atinjam concentrações ainda não bem definidas e que possam afetar os componentes químicos e bióticos do solo.

6. CONCLUSÕES

Os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} apresentaram a maior capacidade de sorção para os dois tipos de solo (LVef e LVdf), com interações preferencialmente específicas, enquanto os íons Zn^{2+} e Ni^{2+} demonstraram uma capacidade de sorção menor, com interações não-específicas e possibilidade de maior mobilização no solo. Destaca-se uma grande diferença na capacidade de sorção de Zn^{2+} entre os dois solos, provavelmente devido à maior concentração de fósforo no solo LVdf, colocando o Zn^{2+} em uma situação de complexação semelhante à de Pb^{2+} e Cu^{2+} , imobilizando-o de forma mais eficiente.

Os resultados de sorção podem ser correlacionados aos espectros de EDX, que comprovaram a sorção.

Os estudos de sorção e dessorção realizados demonstraram mobilização de todos os íons, com destaque para zinco e principalmente níquel. Chumbo e cobre têm maior probabilidade de permanecerem retidos no solo, com consequências para a qualidade na produção alimentar e ambiental a longo prazo.

A sequência dos valores de capacidade máxima de sorção observada na sorção competitiva foi o mesmo para os dois tratamentos, sendo ela $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$, de acordo com o tipo de interação realizada com o solo.

A adição de dejetos líquidos de suíno promoveu um aumento nos sítios de sorção, resultando em maiores valores de capacidade máxima de sorção para todos os metais estudados.

A aplicação do DLS não resultou em contaminação de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} imediata tanto do solo quanto da planta de soja. Contudo, estudos devem continuar sendo realizados, pois a aplicação contínua do dejetos pode causar acúmulo desses metais ao longo do tempo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABPA - Associação Brasileira da Indústria Produtora e Exportadora de Carne Suína.
Mercado Externo de Carne Suína.

Disponível em: <<http://www.abipecs.org.br/pt/estatisticas/mercado-externo.html>> Acesso em: 17 outubro de 2014.

ALEVA, G. J. J. The CORLAT Handbook; draft version 1.2. Brussels, International Soil Reference and Information Center. 91p. (Corlat Technical Publication, 1), 1992.

ALLOWAY, B. **Heavy Metals in Soils**, 1st Edition. Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1995.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. 2 ed. London: Chapman & Hall, 395 p. , 1997.

ALTIN, O.; ÖZBELGE, H.Ö.; DOGU, T. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal-claymineral interactions. **J. Colloid Interface Sci.**, 130:130-140, 1998.

ANDRIGUETTO, J. M.; PERLY, L.; MINARDI, I.; GEMAEL, A.; FLEMMING, J. S.; SOUZA, G. A. de; BONA FILHO, A. **Nutrição animal: as bases e os fundamentos da nutrição animal**. v. 2, 395p. São Paulo: Ed. Nobel. 2002.

ATKINS, P. W.; **Physical Chemistry**; Oxford University Press; Oxford, 1994.

BASSO, C. J. **Perdas de nitrogênio e fósforo com aplicação no solo de dejetos líquidos de suínos**. Tese de Doutorado. Curso de Pós - graduação em Agronomia. UFSM, Santa Maria 125 f. 2003.

BASTA, N.T.; SLOAN, J.J. Bioavailability of heavy metals in strongly acidic soils treated with exceptional quality biosolids. **Journal Environmental Quality**, v.28, n.2, p.633-638, 1999.

BERTONCINI, E. I.; MATIAZZO, M. E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, p.737-744, 1999.

BHOGAL A.; NICHOLSON F. A.; CHAMBERS B. J.; SHEPHERD M. A.. Effects of past sewage sludge additions on heavy metal availability in light textured soils: implications for crop yields and metal uptakes. **Environmental Pollution**, v.121, p.413-423, 2003.

BLUME, H. P.; **Handbuch des Bodenschutzes**, 2nd ed., Ecomed-Verlag: Germany, 1992.

BORGES, R. **Aplicação de resíduos URA na remediação química de solos contaminados por Cd, Pb e Zn**. 2007. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Agronomia Ciência do Solo). Mestrado, Área de Concentração em Ciência do Solo. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

CAMARGO, M.N.; KLAMT, E.; KAUFFMAN, J.H. Classificação de solos usada em levantamento pedológico no Brasil. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência de Solo**, 12(1): 11-33, 1987.

CAMPOS, M. L.; PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N. Baseline concentration of heavy metals in Brazilian latosols. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, 34:547-557, 2003.

CARSON, T. L. Toxic Minerals, Chemicals, Plants and Gases. In: LEMAN et al. **Diseases of Swine**. 17. ed.. London: Ed. Wolfe, 1021 p., 1992

CHASE, C., M.; DUFFY, W. Lotz. Economic Impact of Varying Swine Manure Application Rates on Continuous Corn. **Journal of Soil and Water Conservation**. 46:460- 464. 1991.

CORRÊA, J. C.; BÜLL, L. T.; PAGANINI, W. S.; GUERRINI, I. A. Disponibilidade de metais pesados em latossolo com aplicação superficial de escória, lama cal, lodos de esgoto e calcário. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.43, n.3, p.411-419, 2008.

COSTA, S. (Org.). **Metais pesados em solos: ocorrências**. Disponível em: <<http://scienceblogs.com.br/geofagos/2008/07/metais-pesados-em-solosocorrendencia.php>>. Acesso em: 10 jul. 2014.

COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; SELBACH, P. A. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. **In: Fundamentos de química do solo**. 3ed. Porto Alegre: Evangraf, p. 213 – 250, 2006.

COUTO, C.; NOVAIS, R.F.; TEIXEIRA, J.L.; BARROS, N.F.; NEVES, J.C.L. Níveis críticos de zinco no solo e na planta para o crescimento de milho em amostras de solos com diferentes valores do fator capacidade. **R. Bras. Ci. Solo**, 16:79-87, 1992.

DAI J, Y.; LING, C.; ZHAO J.; NA, M. A.. Characteristics of sewage sludge and distribution of heavy metal in plants with amendment of sewage sludge. **Journal Environmental Science**, v.6, p.1094-1100, 2006.

DAR, G. H.; MISHRA, M. M. Influence of cadmium on carbon and nitrogen mineralization in sewage sludge amended soil. **Environ. Pollut.**, v.84, p. 285-290. 1993.

D'AGOSTINHO, A.; FLUES, M. Determinação do coeficiente de distribuição (Kd) de benzo(a)pireno em solo por isotermas de sorção. **Química Nova**, v.29, n.4, p.657-661, 2006.

DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.5, n.2, p.229-234, 2001.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA DE MINAS GERAIS - Departamento de Recursos Naturais Renováveis. **Levantamento de reconhecimento de média intensidade dos solos e avaliação da aptidão agrícola das terras do Triângulo Mineiro**. Rio de Janeiro, EMBRAPA-SNLCS/EPAMIG - DRNR, 526p. 1982.

EVANS, S.D.; GOODRICH, P.R.; MUNTER, R.C. Effects of solid and liquid beef manure and liquid hog manure on soil characteristics and on growth, yield and decomposition of corn. **Journal Environmental Quality**, v.6, p.361-368, 1977.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v.27, n.6, p.849-854, 2004.

FLOGEAC, K.; GUILON, E.; APLINCOURT, M. Competitive sorption of metal ions onto a north-eastern France soil. Isotherms and XAFS studies. **Geoderma** 139, 180–189. 2007.

FONTES, M. P. F.; MATOS, A. T.; COSTA, L. M. & NEVES, J. C. L. Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper, and lead in three highly-weathered Brazilian soils. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, 31:2940-958, 2000.

FREITAS, W. S.; OLIVEIRA, R. A.; PINTO, F. A.; CECON, P. R.; GALVÃO, J. C. C. Efeito da aplicação de águas residuárias de suinocultura sobre a produção do milho para silagem. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.8, n.1, p.120-5, 2004.

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

GIUSQUIANI, P. L.; GIGLIOTTI, G. & BUSINELLI, D. Mobility of heavy metals in urban waste-amended soil. **J. Environ Qual.**, v.21, 1992. p.330- 335.

GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; SILVA, A. G.; MENDONÇA, E. S.; NETTO, A. R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Sci Soc. Am. J.**, 65:1115-1121, 2001.

GRÄBER, I.; HANSEN, J. F.; OLESEN, S. E.; PETERSEN, J.; ØSTERGAARD, H. S.; KROGH, L. Accumulation of Copper and Zinc in Danish Agricultural Soils in Intensive Pig Production Areas. **Danish Journal of Geography**, 105(2):15-22. 2005.

GUILHERME, L. R. G.; ANDERSON, S. J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols): Effect of phosphate pretreatment. In: JENNE, E. A., ed. **Adsorption of metals by geomedia: Variables, mechanisms, and model applications**. San Diego, Academic Press, 1998. p.209-228.

GUILHERME, L. R. G.; MARCHI, G. **Os metais pesados no solo**. São Paulo: DBO Agrotecnologia, p. 20-21, 2009.

GUIVANTE, J. S.; MIRANDA, C. R. (Org.). **Desafios para o desenvolvimento sustentável da suinocultura: uma abordagem multidisciplinar**. Chapecó - SC: Editora Argos, 2004.

HERNÁNDEZ, D.; PLAZA, C.; SENESI, N.; POLO, A. Detection of copper (II) and zinc (II) binding to humic acids from pig slurry and amended soil by fluorescence spectroscopy. **Environmental Pollution**, v.143, p.212-220, 2006.

HOODA, P. S.; ALLOWAY, B. J. Cadmium and lead sorption behavior of selected English and Indian soils. **Geoderma**, v. 84, n. 01, p. 121-134, 1998.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**, 4th Edition. Harper Collins, New York, USA, 1993.

HUNT, C. B.; **Geology of Soils: Their Evolution, Classification, and Uses**. W. H. Freeman & Co. San Francisco, 1972.

JI, G. L.; LI, H. Y. Electrostatic adsorption of cations. In: YU, T.R. **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, p. 65-79, 1997.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 413p., 2001.

KELLOG, C. E. Preliminary suggestions for the classification and nomenclature of great soil groups in tropical and equatorial regions. *Common. Bur. Soil Sci. Tech. Comm.*, 46: 76-85, 1949.

KIEHL, E. J. **Interpretação das propriedades dos solos**. Texto didático. ESALQ/ USP, Piracicaba, 1977.

KLAASSEN, C. D., ED.: Casarett and Doull's Toxicology: **The Basic Science of Poisons**. Seventh Edition, McGraw-Hill, p. 936-939, 2007.

KONZEN, E. A. **Manejo e utilização dos dejetos de suínos**. Circular técnica, n. 6. Concórdia-SC, EMBRAPA-CNPASA, 1983.

L'HERROUX, L.; ROUX, L. E. S.; APPRIOU, P.; MARTINEZ, J. Behaviour of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France). **Environmental Pollution**, (1-2), 119-130, 1997.

LINDNER, E. A. **Diagnóstico da suinocultura e avicultura em Santa Catarina**. Florianópolis: FIESC-IEL, 1 CD-ROM, 1999.

LOPES, C. M. **Adsorção individual e competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos em função da variação do pH**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Piracicaba – SP: USP. 57 a 68p., 2009.

MATTIAS, J. L. **Metais pesados em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos em duas microbacias hidrográficas de Santa Catarina**. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação de Ciências do Solo) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 150 f., 2006.

MATTIAS, J.L.; CERETTA, C.A.; NESI, C.N.; GIROTTO, E.; TRENTIN, E.E.; LOURENZI, C.R.; VIEIRA, R.C.B.. Copper, zinc and manganese in soils of two watersheds in Santa Catarina with intensive use of pig slurry. **Revista Brasileira de Ciências dos Solos**, v.34, p.445-454, 2010.

MATIAS, J. L.; MOREIRA, I. C. L.; CERETTA, C. A.; POCOJESJI, E. ; GIROTTO, E.; TRENTIN, E. E. **Lixiviação de cobre, zinco e manganês no solo sob aplicação de dejetos líquidos de suínos**. FERTIBIO 2004, 19 a 23 jul., Lages-SC, CD-ROM. p. 4, 2004.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. NewYork, Oxford University Press, 406p., 1994.

McBRIDE, M.B. Molybdenum, sulfur, and other trace elements in farm soils and forages after sewage sludge application. **Commun Soil Sci Plant Anal.**, v.35, p. 517–535, 2004.

MEURER, E. J.; RHEINHEIMER, D.; BISSANI, C. A. In: Meurer, E.J **Fundamentos de química do solo**. 3. ed. Porto Alegre: Evangraf, p. 73-99, 2006.

MOREIRA, C. S.; CASAGRANDE, J. C.; ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; BERTON, R. S. Nickel adsorption in two Oxisols and an Alfisol as affected by pH, nature of the electrolyte, and ionic strength of soil solution. **Journal of Soils and Sediments**, v. 08, n. 06, p. 442-451, 2008.

MOUTA, E. R.; MELO, W. J.; SOARES, M. R.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Adsorção de selênio em latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n.32, p.1033-1041, 2008.

NAIDU, R.; SUMNER, M. E.; HARTER, R. D. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 20, n. 01, p. 5-9, 1998.

NASCIMENTO, C. W. A. **Dessorção, extração e fracionamento de zinco, cobre e manganês em solos**. (Tese de Doutorado) Viçosa, Universidade Federal de Viçosa. 60p., 2001.

NASCIMENTO, C. W. A.; XING, B. Phytoextraction: a review on enhanced metal availability and plant accumulation. **Scientia Agricola**, v. 63, n. 03, p. 299-311, 2006.

NRC - National Research Council. **Nutrient Requirements of Swine**: 10th Revised Edition.

Washington, DC: The National Academies Press, 1998.

OLIVEIRA, E; PARAZOTTO, M. L. V. **Características e uso fertilizante do esterco de suíno**. Londrina, IAPAR (IAPAR. Circular, 83). 24p., 1994.

OLIVEIRA, P. A. V. Programas eficientes de controle de dejetos na suinocultura. **In: Congresso Latino Americano de Suinocultura**, 1, Foz do Iguaçu. Anais. Concórdia: Embrapa suínos e aves, p. 143-158, 2002.

OLIVEIRA, P. A. V. Impacto ambiental causado pela suinocultura. **In: Congresso Internacional de Zootecnia**, V. Congresso Nacional de Zootecnia, XII, 2003, Uberaba. Anais. Uberaba-MG: ZOOTEC, p.143-161, 2003.

OLIVEIRA, P. A. V. **Tecnologias para o manejo de resíduos na produção de suínos: manual de boas práticas**. Concórdia: Embrapa suínos e aves, 2004.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um latossolo amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Scientia Agrícola**, v.58, p.807-812, 2001.

PAVAN, M. A.; BLOCH, M. F. M.; ZEMPULSKI, H. da C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D. C. **Manual de análise química de solo e controle de qualidade**. Londrina, Iapar, (Circular, 76), 1992.

PEDROTTI, A.; MELLO JÚNIOR, A. V. **Avanços em ciência do solo: a física do solo na produção agrícola e qualidade ambiental**, UFS, Aracajú, Brasil, 2009.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURI, N.; SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Pesq. Agropec. Bras.**, 36:1077-1084, 2001.

POMBO, L. C. A. Sorção de cádmio em solos do Estado do Rio Grande do Sul. **R. Bras. Ci. Solo**, 19:19-24, 1995.

SAHA, U.; TANIGUCHI, S.; SAKURAI, K. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminium- and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 66, 117–128, 2002.

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H.C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; OLIVEIRA, J. B. de; COELHO, M. R.; LUMBRERAS, J. F.; CUNHA, T. J. F. (Ed.). **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3 ed. Brasília: Embrapa, 353p., 2013.

SCHNITZER, M.; **Soil Sci. Soc. Am. J.** 1969, 33, 75.

SELIM, H. Modeling the transport and retention of organic nonlinear equilibrium or kinetic reactivity of SO_4 in soils. **Advances in Agronomy**, v. 47, p. 331-384, 1992.

SILVA, E.C.; FERREIRA, S.M.; SILVA, G.P. et al. Épocas e formas de aplicação de nitrogênio no milho sob plantio direto em solo de cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.29, n.5, p.725-733, 2005.

SILVA, I. R.; SÁ MENDONÇA, E. Matéria orgânica do solo. In: NOVAIS, R. F. et. al., (Eds) **Fertilidade do Solo**. Viçosa, MG. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, n. 1, p. 275-374, 2007.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 277 p., 1989.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2ed. New York: Oxford University Press, 342p., 2008.

SRIVASTAVA, P.; SINGH, B.; ANGOVE, M. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. **J. Colloid Interface Sci.** 290, 28–38, 2005.

STUMM, W. **Chemistry of the solid-water interface**. John Wiley and Sons, New York. 428 pp., 1992.

TEMMINGHOFF, E. J. M.; van der ZEE, S.; DE HAAN, F. A. M. Speciation and calcium competition effects on cadmium sorption by sandy soil at various pHs. **Eur. J. Soil Sci.**, 46:649-655, 1995.

WANG, J. J.; HARRELL, D. L. Effect of ammonium, potassium, and sodium cations and phosphate, nitrate and chloride anions on zinc sorption and lability in selected acid and calcareous soils. **Soil Science Society America Journal**, v. 69, n. 04, p. 1036-1046, 2005.

WASAY, S. A.; BARRINGTON, S. F.; TOKUNAGA, S. Remediation of soils polluted by heavy metal using salts of organic acids and of soils polluted by heavy metal using salts of organic acids and chelating agents. **Environmental Technology**, v. 19, n.3, p. 369-380, 1998.

YU, T. R. **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 505 p., 1997.