

Adsorção de Cu e Zn num Latossolo Vermelho tratado com dejetos suínos¹

Claudia Lopes², Mari Lucia Campos³, Cristian Berto da Silveira⁴, Luciano Colpo Gatiboni⁵, David José Miquelutti⁶, Paulo Cezar Cassol⁷, Íris de Freitas Medeiros⁸

<http://dx.doi.org/10.1590/0034-737X201461060016>

RESUMO

O Cu e Zn oriundos dos dejetos suínos podem se acumular no solo, oferecendo riscos para a saúde humana e a animal. O objetivo deste trabalho foi determinar a capacidade de adsorção e a competição de Cu e Zn num Latossolo Vermelho distroférrico, que recebeu aplicações continuadas de dejetos suínos, com taxa de aplicação de 200 m³ ha⁻¹ ano⁻¹, durante sete anos, e comparar a adsorção com solo que nunca recebeu dejetos. Para avaliar a adsorção do Cu e Zn, foram aplicados ao solo soluções de Cu e Zn, nas doses de 0, 25, 50, 100, 150, 200, 400, 1.200 µmol L⁻¹ e relação solo: solução final de 1:100. Para a obtenção das doses de Zn e Cu foi utilizada solução padrão Merck® Certipur 1.000 mg L⁻¹. A adsorção de Cu apresentou comportamento sigmoide (isoterma tipo S), em solo sem dejetos (SD), e comportamento linear (isoterma tipo C), em solo com dejetos (CD). A capacidade máxima de adsorção (CMA) de Cu no solo SD foi de 3.021 mg kg⁻¹. Para Zn, todas as isotermas apresentaram comportamento linear. Não foi atingida a capacidade máxima de adsorção, no tratamento CD, para Cu e Zn. Esses resultados indicam que o Latossolo estudado apresenta alta capacidade para reter o Cu e Zn oriundos dos dejetos suínos.

Palavras-chave: isotermas, contaminação química, adubação orgânica.

ABSTRACT

Cu and Zn adsorption in an Oxisol treated with pig slurry

Cooper and zinc derived from pig slurry can accumulate in the soil, posing risks to human and animal health. The objective of this study was to determine the adsorption capacity and the competition of Cu and Zn in Oxisols that received continued applications of 200 m³ha⁻¹year⁻¹ of pig slurry for seven years and to compare with soil under natural conditions. To evaluate the adsorption, Cu and Zn solutions were applied to the soil at concentrations of 0, 25, 50, 100, 150, 200, 400, 1,200 µmol L⁻¹; soil:solution ratio of 1:100. Merck Certipur standard solution 1,000 mg L⁻¹ was utilized to construct the levels of Zn and Cu. The adsorption of Cu showed a sigmoid behavior (S-type isotherm) in soil with no slurry application and linear behavior (C-type isotherm) in soil with pig slurry. The maximum adsorption of Cu in soil without pig slurry was 3,021 mg kg⁻¹. For Zn, all the isotherms showed linear behavior. The maximum adsorption capacity of Cu and Zn was not reached in soil with slurry. These results show that the studied Oxisol has a high capacity to retain Zn and Cu from pig slurry.

Key words: chemical contamination, isotherms, organic fertilization.

Recebido para publicação em 10/07/2013 e aprovado em 20/02/2014.

¹ Parte da dissertação de mestrado da primeira autora.

² Bióloga, Mestre. Departamento de Solos e Recursos Renováveis, Universidade do Estado de Santa Catarina, Avenida Luiz de Camões, 2090, Conta Dinheiro, 88520-000, Lages, Santa Catarina, Brasil. claulps@yahoo.com.br

³ Engenheira-agrônoma, Doutora. Departamento de Solos e Recursos Renováveis, Universidade do Estado de Santa Catarina, Avenida Luiz de Camões, 2090, Conta Dinheiro, 88520-000, Lages, Santa Catarina, Brasil. mari.lucia03@gmail.com

⁴ Químico, Doutor. Departamento de Engenharia da Pesca, Universidade do Estado de Santa Catarina, Rua Cel. Fernandes Martins, 270, Progresso, 88.790-000, Laguna, Santa Catarina, Brasil. cristian.silveira@udesc.br

⁵ Engenheiro-agrônomo, Doutor. Departamento de Solos e Recursos Renováveis, Universidade do Estado de Santa Catarina, Avenida Luiz de Camões, 2090, Conta Dinheiro, 88520-000, Lages, Santa Catarina, Brasil. lgatiboni@gmail.com

⁶ Engenheiro-agrônomo, Doutor. Departamento de Solos e Recursos Renováveis, Universidade do Estado de Santa Catarina, Avenida Luiz de Camões, 2090, Conta Dinheiro, 88520-000, Lages, Santa Catarina, Brasil. a2djm@cav.udesc.br

⁷ Engenheiro-agrônomo, Doutor. Departamento de Solos e Recursos Renováveis, Universidade do Estado de Santa Catarina, Avenida Luiz de Camões, 2090, Conta Dinheiro, 88520-000, Lages, Santa Catarina, Brasil. a2pc@cav.udesc.br

⁸ Engenheira florestal, Especialista. Departamento de Solos e Recursos Renováveis, Universidade do Estado de Santa Catarina, Avenida Luiz de Camões, 2090, Conta Dinheiro, 88520-000, Lages, Santa Catarina, Brasil. Iris.freitas@gmail.com

INTRODUÇÃO

Em criações de animais confinados são produzidos resíduos que podem ser utilizados como fertilizante. Diferentemente da adubação mineral, que pode ser formulada para cada cultura e solo, nos dejetos, os nutrientes apresentam-se em quantidades desproporcionais quanto à capacidade de absorção pelas plantas, podendo causar desequilíbrios químicos, físicos e biológicos no solo, como poluição das águas e redução da diversidade de plantas e de organismos do solo (Seganfredo, 2007).

Em virtude do fornecimento de rações altamente concentradas, os dejetos suínos apresentam teores elevados de Cu e Zn. Teores em torno de 5 a 6 mg kg⁻¹ de Cu e de 15 a 50 mg kg⁻¹ de Zn são essenciais para o metabolismo dos suínos. A adição de 100 a 250 mg kg⁻¹ de sulfato de cobre e de até 3000 mg kg⁻¹ de óxido de zinco à dieta estimula o crescimento desses animais, sem causar efeitos tóxicos (NCR, 1998). Contudo, cerca de 90 % do Cu e Zn adicionados à ração são excretados nas fezes (Schmidt *et al.*, 2007).

O Cu e Zn excretados dos suínos podem acumular-se no solo e propiciar a entrada em excesso desses elementos na cadeia alimentar, oferecendo riscos à saúde humana e à animal. Segundo López Alonso *et al.* (2000), altas concentrações de Cu têm sido detectadas em bovinos, na região agrícola da Galícia, noroeste da Espanha, principalmente onde existem criações intensivas de suínos. Estes autores encontraram mais de 20 % do gado com concentrações de Cu, no fígado, que excediam a concentração potencialmente tóxica de 150 mg kg⁻¹, nas áreas de maior densidade de suínos. O Cu e Zn acumulados no solo por aplicação de dejetos suínos também podem contaminar as águas superficiais, por meio do escoamento superficial, conforme estudo realizado por Giroto (2007). Esse autor encontrou transferência por escoamento superficial de 7,8, 4,9 e 2,1%, do Cu-total aplicado, e de 33, 4,4 e 2,5% do Zn-total, nas doses de 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ ano⁻¹ de dejetos, respectivamente.

Em altas concentrações, o Cu e o Zn podem ser tóxicos às plantas. Segundo Gupta (2001), o sintoma mais comum de toxicidade de Cu é a redução do crescimento das plantas. Para o Zn, Dudka *et al.* (1994) observaram que a dose 1.000 mg kg⁻¹ reduziu significativamente a produção do trigo (40%) e que com a aplicação de 1.500 mg kg⁻¹ não houve produção de grãos. Cunha *et al.* (2008) encontraram níveis tóxicos de Zn entre 74,1 e 110,7 mg kg⁻¹ para a cultura do milho.

A exposição a concentrações elevadas de Cu e Zn pode causar danos ao organismo de animais e de humanos. Complicações nos sistemas hepático e renal foram observadas com a ingestão de Cu (ATSDR, 2004). A intoxicação crônica pela ingestão de Zn pode causar ane-

mia, danos pancreáticos e diminuição do HDL no sangue (ATSDR, 2005).

Quanto à disponibilidade do Cu e Zn provenientes dos dejetos suínos no perfil do solo, Saviozzi *et al.* (1997) encontraram aumento nos teores totais de Cu e Zn nos solos com aplicação desses dejetos, porém, a maior parte desses elementos ligou-se à fração não lábil do solo. Portanto, apesar do aumento dos teores Cu e Zn no solo, estando esses elementos na forma residual, eles não estarão disponíveis para serem absorvidos pelas plantas. L'Herroix *et al.* (1997) obtiveram maior incremento de Cu proveniente dos dejetos na fração orgânica (65%) e, para o Zn, o incremento maior foi nos óxidos de ferro (40%). Porém, para melhor entendimento da disponibilidade dos metais, é necessário o conhecimento dos processos que regem o transporte e a retenção dos metais entre as superfícies sólidas e líquidas do solo.

A capacidade que o solo tem de adsorver o Cu e o Zn adicionados por via de dejetos é finita. Quando a capacidade máxima de adsorção (CMA) é ultrapassada, o Cu e o Zn solúveis aumentam. O processo de adsorção determina a quantidade de nutrientes, metais, pesticidas e outros compostos orgânicos que são retidos na superfície do solo e, portanto, é um dos processos primários que afetam o transporte de nutrientes e contaminantes no solo (Sparks, 1995). Os estudos de adsorção podem ser realizados por meio de isotermas de adsorção, que dão indícios sobre a capacidade dos metais de adsorverem-se no solo (Hinz, 2001). No entanto, outros mecanismos podem estar envolvidos nos fenômenos de sorção, como a precipitação, a complexação, a fixação etc. (Bradl, 2004).

A presença de elementos competidores também pode afetar a adsorção. Moreira & Alleoni (2010), avaliaram a adsorção competitiva de Cd, Ni, Zn e Cu, em solos de São Paulo, e perceberam que a competição diminuiu a CMA dos metais. A CMA também pode variar de acordo com o tipo de solo. Solos argilosos ou bastante intemperizados e, por isso, com maior número de sítios de adsorção, tendem a apresentar maior CMA.

O objetivo deste trabalho foi determinar a capacidade de adsorção e a competição de Cu e Zn, num solo que vem recebendo aplicações continuadas de dejetos suínos, e comparar sua adsorção com a de solo que não recebeu dejetos.

MATERIAL E MÉTODOS

Os solos utilizados neste estudo são oriundos de áreas vizinhas e contíguas e pertencem à mesma classe, Latossolo Vermelho distroférrico. O que os diferencia é que um recebeu dejetos suínos, durante sete anos, com

taxa de aplicação de 200 m³ ha⁻¹ ano⁻¹, sob cultivo anual, ou seja, tratamento com dejetos (CD), enquanto o outro nunca recebeu dejetos, sendo mantido em condições naturais (mata nativa), tratamento sem dejetos (SD). A área, denominada CD, faz parte de experimento implantado em 2001, no município de Campos Novos, a cerca de 20 km da cidade, nas coordenadas geográficas 27° 23' 33" S, e 51° 21' 48" O, em altitude de 862 m. A área da parcela no tratamento CD era de 75,6 m² (12 m x 6,3 m), cultivada anualmente com a sucessão milho (*Zea mays* L.) e aveia preta (*Avena strigosa* L.), no sistema de plantio direto. No quarto ano, a aveia foi substituída pelo nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.). O dejetos foi semi-estabilizado, sendo recolhido diretamente da esterqueira a céu aberto, alimentada em fluxo contínuo, sendo o resíduo armazenado por cerca de quatro meses.

Ressalta-se que 50 m³ ha⁻¹ ano⁻¹ é a taxa de aplicação permitida de dejetos líquidos de suínos ao solo (FATMA, 2004). O motivo que levou à decisão por uma dose máxima alta (200 m³ ha⁻¹) foi a possibilidade de potencializar e acelerar o surgimento de possíveis problemas de poluição, como os excessos de N, P, Cu e Zn, bem como o surgimento de possíveis estados de saturação de atributos como adsorção de P, Cu, Zn e dos teores de C orgânico e de N total no solo.

O solo foi coletado, dez meses após a última aplicação de dejetos suínos, na camada de 0-10 cm, sendo que, no momento da coleta, a aveia preta era a cultura no local. Foram utilizadas três repetições, em que cada amostra foi

composta de oito amostras simples, coletadas com trado holandês. As amostras foram secadas ao ar, moídas e passadas por peneira com abertura de 2,0 mm de malha.

As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam características químicas e a argila do Latossolo Vermelho distroférico, os teores de macronutrientes e de micronutrientes determinados no tratamento CD e de macronutrientes e de micronutrientes determinados no dejetos suíno, respectivamente.

Para avaliar o comportamento adsorptivo do Cu e Zn nos tratamentos SD e CD, foram preparadas suspensões de TFSA dos solos, em solução salina de Ca(NO₃)₂ com força iônica igual a 15 mmol L⁻¹, na relação 1:68 (0,5 g de solo + 34 mL de solução salina). O pH da suspensão foi ajustado para 5,5 (±0,2), com soluções de Ca(OH)₂ 0,01 mol L⁻¹, ou de HNO₃ 0,01 mol L⁻¹. As amostras (solo + solução salina) foram submetidas a ciclos de agitação (12 horas de agitação e 12 horas de repouso), até a obtenção e estabilização do pH desejado. O pH 5,5 foi o escolhido, pois, segundo Agbenin & Olojo (2004), a adsorção de Cu aumenta acentuadamente com aumento do pH 4,0 a 5,5, enquanto que o aumento da adsorção de Zn ocorre com o aumento do pH 5,3 a 6,8. Após a estabilização do pH e antes de se adicionarem as doses de Cu e Zn, foram realizadas leituras preliminares de Cu e Zn, na solução de equilíbrio, por espectrofotometria de absorção atômica, nas amostras CD. Não foi observado Cu na solução de equilíbrio, porém, em média, foram encontrados 0,13 mg kg⁻¹ de Zn em cada amostra. Para evitar que os teores de Zn solúvel presentes nas amostras de solo CD interferissem nos

Tabela 1. Características gerais do Latossolo Vermelho distroférico em 2001, antes do início da aplicação continuada de dejetos suínos, camada de 0 – 20 cm (Almeida *et al.*, 2003) e teores de Cu e Zn no solo segundo Silva (2009)

Prof	pH	MO	C	SB	Al	CTC	V	Arg	Cu	Zn	Cu	Zn*
	H ₂ O								Extraível		Semitotal	
cm		g kg ⁻¹			cmol _c kg ⁻¹		%	g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹			
0-20	4,6	51,7	29,9	2,4	3,4	20,5	12	640	6,2	1,4	253	103

Metodologia conforme Tedesco *et al.* (1995) MO = Matéria orgânica (K₂Cr₂O₇ 0,167M e H₂SO₄ concentrado -Walkey Black) C = Carbono Orgânico (MO = C*1,724); Cu e Zn extraíveis (HCl 0,1 mol L⁻¹); Al, SB = “(Mg, Ca, K e Na trocáveis), Ca e Mg extraído KCl 1mol L⁻¹; P e K extraíveis (H₂SO₄ 0,0125M + HCl 0,05M -Mehlich 1). Metodologia conforme EMBRAPA, (1997): CTC a pH 7,0; Arg = Teor de argila (método da pipeta). * Teor de Cu e Zn na camada de 0-10 cm obtidos pelo método USEPA 3050B (dados do próprio autor).

Tabela 2. Teores de macro e micronutrientes encontrados no solo com dejetos suínos, na camada de 0-10 e 10-20 cm após 7 anos de aplicação de dejetos suínos na dose 200 m³ ha⁻¹ ano⁻¹ (Silva, 2009)

Prof	C	N	pH	Al	Ca	Mg	P	K	Cu	Zn	Cu	Zn
	org	total							H ₂ O	extraível		Semitotal*
cm	kg m ⁻³			cmolcdm ⁻³					mg kg ⁻¹			
0-10	52	3,3	5,5	0,0	10,7	5,1	345	1524	14	46	265	117
10-20	32	1,9	5,5	0,0	6,9	2,5	15	1041	7,9	7,2	-	-

Metodologia conforme Tedesco *et al.* (1995): C orgânico (K₂Cr₂O₇ 0,167M e H₂SO₄ concentrado -Walkey Black); N total (H₂SO₄ concentrado - Kjeldahl) Al, Mg, Ca trocáveis (KCl 1mol L⁻¹); P e K extraíveis (H₂SO₄ 0,0125M + HCl 0,05M -Mehlich 1); Cu e Zn extraíveis (HCl 0,1mol L⁻¹). * Teor de Cu e Zn na camada de 0-10 cm obtidos pelo método USEPA 3050B (dados do próprio autor).

Tabela 3. Valores de pH e teores de macro e micronutrientes no dejetto líquido (base úmida) utilizado nas aplicações anuais (Silva, 2009; Costa, 2011)

Aplicação	pH	MS	C-org	kg m ⁻³					g m ⁻³			
				N	P	K	Ca	Mg	Cu	Zn	Fe	Mn
10/2001	6,7	66	23,8	3,4	1,4	1,2	3,3	1,1	1,2	8,0	11,9	5,2
11/2002	7,1	26	11,2	2,6	1,0	1,2	1,8	0,7	ND	ND	ND	ND
10/2003	6,9	32	12,8	2,6	1,1	1,3	2,1	0,9	ND	ND	ND	ND
10/2004	7,3	43	16,6	3,7	1,4	1,5	2,8	1,2	ND	ND	ND	ND
10/2005	7,8	56	23,0	3,2	1,5	1,1	1,8	0,9	8,8	3,2	ND	ND
10/2006	7,0	114	37,8	4,6	2,8	1,7	1,7	0,9	3,4	4,6	9	12,8
10/2007	7,3	55	21,3	2,7	1,8	1,1	1,5	0,8	4,1	7,8	2,7	9,6
Média	7,2	56,0	20,9	3,3	1,6	1,3	2,1	0,9	4,4	5,9	7,9	9,2

Metodologia conforme Tedesco *et al.* (1995): C orgânico (K₂Cr₂O₇ 0,167M e H₂SO₄ concentrado -Walkey Black); N total (H₂SO₄ concentrado -Kjeldahl); P e K extraíveis (H₂SO₄ 0,0125M + HCl 0,05M -Mehlich 1); Mn, Mg, Ca trocáveis (KCl 1mol L⁻¹); Cu, Fe, Mn e Zn extraíveis (HCl 0,1mol L⁻¹).

resultados, foram realizadas extrações desse elemento, utilizando-se o Ca(NO₃)₂ 15 mmol L⁻¹, até a completa remoção do Zn.

Após essa etapa, as amostras receberam 16 mL de solução, contendo Cu ou Zn, nas seguintes concentrações: 0, 25, 50, 100, 150, 200, 400, 1.200 µmol L⁻¹, equivalentes a 0,0; 1,5; 3,0; 6,0; 9,5; 13,0; 25,0; 76,0 mg L⁻¹, para Cu, e 0,0; 1,6; 3,0; 6,5; 10,0; 13,0; 26,0; 78,0 mg L⁻¹, para Zn. Para obtenção das doses de Zn e Cu foram utilizadas soluções padrão Merck Certipur 1.000 mg L⁻¹. A relação solo: solução final foi de 1:100. Após a estabilização do pH e adição das alíquotas contendo os metais, as amostras foram incubadas por 72 horas, com agitação alternada (120 rpm), sendo 12 horas de agitação e 12 horas de repouso. Por fim, as suspensões foram centrifugadas e a dosagem de Cu e Zn foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica.

O efeito competitivo do Cu e Zn nos tratamentos SD e CD foi avaliado, utilizando-se as mesmas condições experimentais usadas para determinar a adsorção dos elementos isolados, porém, as soluções Cu e Zn foram adicionadas simultaneamente nas amostras, nas mesmas concentrações mencionadas acima.

A quantidade adsorvida foi calculada, aplicando-se as seguintes equações: $q = \{(C_i - C_e) * [(V_1 + V_2) / M_s]\}$; $M_{ad} = \{(C_i * [(V_1 + V_2) / M_s])\}$ e $\% q = (q / M_{ad}) * 100$, sendo q, o Cu ou Zn adsorvido, em mg kg⁻¹ de solo; C_e, a concentração de equilíbrio depois de 72 horas, em mg L⁻¹; M_s, a massa do solo, em g; M_{ad}, a quantidade do metal, adicionado, em mg L⁻¹ de solo; C_i, a concentração inicial de Cu e Zn, em mg L⁻¹; V₁, o volume, em mL, da solução padrão de Cu para se atingir as concentrações de 0,0; 1,5; 3,0; 6,0; 9,5; 13,0; 25,0; 76,0 mg L⁻¹ ou da solução de Zn para se atingirem as concentrações de 0,0; 1,6; 3,0; 6,5; 10,0; 13,0; 26,0; 78,0 mg L⁻¹; V₂, o volume, em mL, de solução de Ca(NO₃)₂; e % q, a percentagem de Cu e Zn adsorvido pelo solo.

Para identificação do tipo de isoterma, foram relacionados, num gráfico, a adsorção (q) em função da concentração de equilíbrio (C_e) Sparks (1995), ou seja, a concentração do metal determinada após as 72 horas de incubação e ajustados os modelos convenientes, no caso, sigmóides (S) ou lineares (C), de acordo com classificação proposta por Giles *et al.* (1974). Apenas as isotermas do tipo C, tiveram suas inclinações e interceptos comparados. A capacidade máxima de adsorção (CMA) foi calculada somente nos casos de ajuste de isotermas do tipo S, nos quais a CMA é o valor obtido quando a adsorção se estabiliza, formando um patamar. Nas situações em que se ajustaram isotermas do tipo C não foi possível calcular a CMA, pois, neste caso, não há estabilização da adsorção.

Os resultados foram submetidos a análises de variância e de regressão, de acordo com o delineamento inteiramente casualizado, em parcelas subdivididas. As parcelas foram constituídas pelos tratamentos SD e CD, enquanto as subparcelas foram formadas pelas combinações dos níveis dos fatores sistema competitivo e doses de Cu e Zn adicionadas. Os efeitos simples dos fatores adsorção de Cu e de Zn e sistema competitivo, na presença de interação, foram desdobrados e comparados pelo teste de Tukey. Para se atender às pressuposições teóricas do referido teste, aplicou-se a transformação logarítmica das variáveis adsorção de Cu e de Zn, conforme sugerido pela análise descritiva dos dados. No entanto, os resultados são apresentados na escala original. Para todos os testes efetuados, foi considerado o nível mínimo de significância de 5%. Todas as análises foram conduzidas usando-se o software SAS® (Statistical Analysis System, 2003).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em competição com o Zn, a adsorção média de Cu foi maior no tratamento CD (Tabela 4) e isso se deve,

provavelmente, à existência de maior número de sítios em coloides orgânicos, com os quais o Cu tem grande afinidade (Han *et al.*, 2000; Nascimento & Fontes, 2004). Para o Cu isolado, a adsorção foi maior no tratamento SD, porém, o sistema competitivo expressa uma avaliação mais realista do comportamento dos metais no solo (Moreira, 2004). No solo SD, não houve diferença entre a adsorção do Cu isolado e a do Cu em competição, mostrando que o Zn não restringiu a adsorção de Cu. No tratamento CD, a adsorção do Cu, competindo, foi maior. Portanto, em sistema competitivo, o Cu parece ter preferência pelas cargas. Os metais mais eletronegativos formam ligações iônicas, com maior caráter de covalência, com átomos de oxigênio da superfície dos coloides do solo e, portanto, mais fortes. Para alguns metais divalentes, a preferência pelos constituintes do solo pode ser $Cu > Ni > Co > Pb > Cd > Zn > Mg > Sr$ (Mcbride, 1994). Moreira & Alleoni (2010) avaliaram a adsorção de metais em 14 solos representativos da região de São Paulo e verificaram que a sequência de afinidade dos metais mais comumente encontrada nos solos estudados foi $Cu > Zn > Ni > Cd$. Dos 14 solos analisados, em apenas 4 (*Arenic Hapludult*, *Arenic Hapludalf*, *Typic Quartzipsamment*, *Typic Oystrochept*), não foi encontrado o Cu como o elemento de maior afinidade. Esses solos apresentavam textura mais arenosa, baixa CTC, baixos teores de carbono orgânico, em comparação com os outros solos analisados.

A média de adsorção para Zn, tanto isolado quanto em competição, foi maior no tratamento SD (Tabela 4), indicando ausência de efeito da adição de dejetos sobre a adsorção de Zn. Como, neste solo, o teor de carbono orgânico tende a ser menor, espera-se que a adsorção dependa mais de sítios de ligação de coloides inorgânicos (i.e. óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de Fe e Al, principalmente). Outros autores, realizando extrações sequen-

ciais, observaram que a fração mineral é a mais significativa na adsorção de Zn (Silveira *et al.*, 2008; Giroto *et al.*, 2010). A média de adsorção de Zn foi maior em sistema isolado que em competitivo, indicando o efeito supressor do Cu em relação ao Zn. A presença de íons competidores geralmente altera a adsorção dos metais avaliados individualmente. Pierangeli *et al.* (2007) estudaram o comportamento competitivo de Cu, Cd e Pb em concentrações que variaram de 0 a 47 mg kg⁻¹ e obtiveram redução da adsorção dos três elementos, quando eles se encontravam simultaneamente no sistema.

Com base nas isotermas de adsorção (Figura 1a), observa-se que, no tratamento SD, a adsorção de Cu apresentou comportamento sigmoide, característico de isoterma tipo S e, no tratamento CD, apresentou comportamento linear, característico de isoterma tipo C, conforme classificação proposta por Giles *et al.* (1974).

O ponto de inflexão das isotermas tipo S (Figura 1a) ocorre por causa de duas situações: a) em baixas concentrações a superfície tem uma pequena afinidade pelo elemento, a qual aumenta com o teor de adsorbato da solução de equilíbrio (Sparks, 1995); b) pela presença de compostos ligantes solúveis, pois somente após a saturação do ligante solúvel a adsorção passará a ocorrer normalmente nos sítios dos coloides (Limousin *et al.*, 2007; Sposito 2008). Acredita-se que, no tratamento CD, os compostos orgânicos complexaram íons da solução, que atuariam como ligantes; a isoterma passou do tipo S para o tipo C (até a concentração Ce testada) e, ainda, a adsorção diminuiu de 3.021 mg kg⁻¹ para 1.977 mg kg⁻¹ na Ce de 50 mg L⁻¹.

Para Cu, no tratamento SD (Figura 1a), após a concentração de 30 mg L⁻¹, a adsorção alcançou um patamar de equilíbrio das reações de adsorção. Esse equilíbrio pode ser devido à saturação dos sítios de adsorção, indicando que o solo atingiu a CMA. A CMA de Cu para solo SD foi de 3.021 mg kg⁻¹. O solo apresentou elevada CMA, comparada com a de Latossolos obtida em outros trabalhos. Nascimento & Fontes (2004) encontraram valores de CMA entre 1.008 e 2.008 mg kg⁻¹, em Latossolos de Minas Gerais, com valores de Cu na Ce entre 0 – 140 mg L⁻¹ à pH 5,5. Pierangeli *et al.* (2007) encontraram 1.659 mg kg⁻¹, em Latossolo Vermelho, nas concentrações entre 0 e 48 mg L⁻¹, em pH 5,5.

Não foi possível calcular a CMA de Cu para CD, uma vez que a adsorção não alcançou um patamar de estabilização. A estabilização deverá ocorrer em concentrações de Cu acima das testadas neste experimento. A presença de estabilização da adsorção de Cu para SD e a ausência desta para CD podem ser indícios de aumento da CMA em tratamento CD, pois é possível que a aplicação do dejetos aumente o número de grupamentos funcionais da matéria orgânica. Situação semelhante foi obtida por Paulín *et*

Tabela 4. Média das percentagens de adsorção para as concentrações 0, 25, 50, 100, 150, 200, 400, 1200 mmol L⁻¹ de Cu e Zn isolado e competindo nos tratamentos sem dejetos (SD) e com dejetos (CD)

	Adsorção %	
	Cu	
	Competindo	Isolado
SD	16,45Ba*	15,71Aa
CD	20,51Aa	13,54Bb
	Zn	
	Competindo	Isolado
	SD	19,56Ab
CD	12,56Bb	19,00Ba

Letras maiúsculas comparam a % adsorvida de Cu e Zn nas colunas (tratamento SD vs. CD) e letras minúsculas comparam a % adsorvida nas linhas (sistema competitivo).

* Significativo a 5% pelo teste de Tukey.

al. (2006), avaliando o efeito do lodo de esgoto na sorção de Cu e Cd. No solo sem lodo de esgoto foi alcançada a CMA de Cu e, no solo com aplicação de lodo, ela foi obtida na Ce entre 0 e 400 mg L⁻¹, isoterma linear (tipo C), lembrando-se que, neste estudo, o intervalo obtido na Ce foi de 0 a 60 mg L⁻¹ de Cu. Os autores relacionaram esse tipo de isoterma ao aumento da adsorção de Cu, proporcionado pela adição da matéria orgânica. Moreira & Alleoni (2010) também não alcançaram valores para a CMA, em Latossolo Vermelho (Ce entre 0 e 120 mg L⁻¹). Os autores atribuíram isso à alta capacidade de adsorção do solo estudado.

A adsorção de Zn aumentou, linearmente, com o aumento da concentração inicial desse elemento nos tratamentos SD e CD (figura 1b), formando isotermas do tipo C. As retas ajustadas apresentam inclinações diferentes e

mesmo intercepto. Casagrande *et al.* (2008) também obtiveram isotermas do tipo C, estudando solos altamente intemperizados (*Anionic "Xanthic" Acrudox* e *Anionic "Rhodic" Acrudox*), com quantidades crescentes de Zn (0–80 mg L⁻¹), pH natural e força iônica constante. Segundo os autores, esse tipo de isoterma não era o esperado, pois mostra que a disponibilidade dos sítios de adsorção manteve-se constante, independentemente da concentração inicial de Zn.

Na presença de competição, as curvas de adsorção do Cu nos tratamentos SD e CD mostraram-se na forma de isotermas do tipo C, lineares (Figura 2a). Não houve diferença entre o tratamento SD e CD. As retas apresentam inclinações iguais e mesmo intercepto, portanto, uma única equação serviu para representar as duas situações. Agbenin & Olojo (2004) avaliaram a

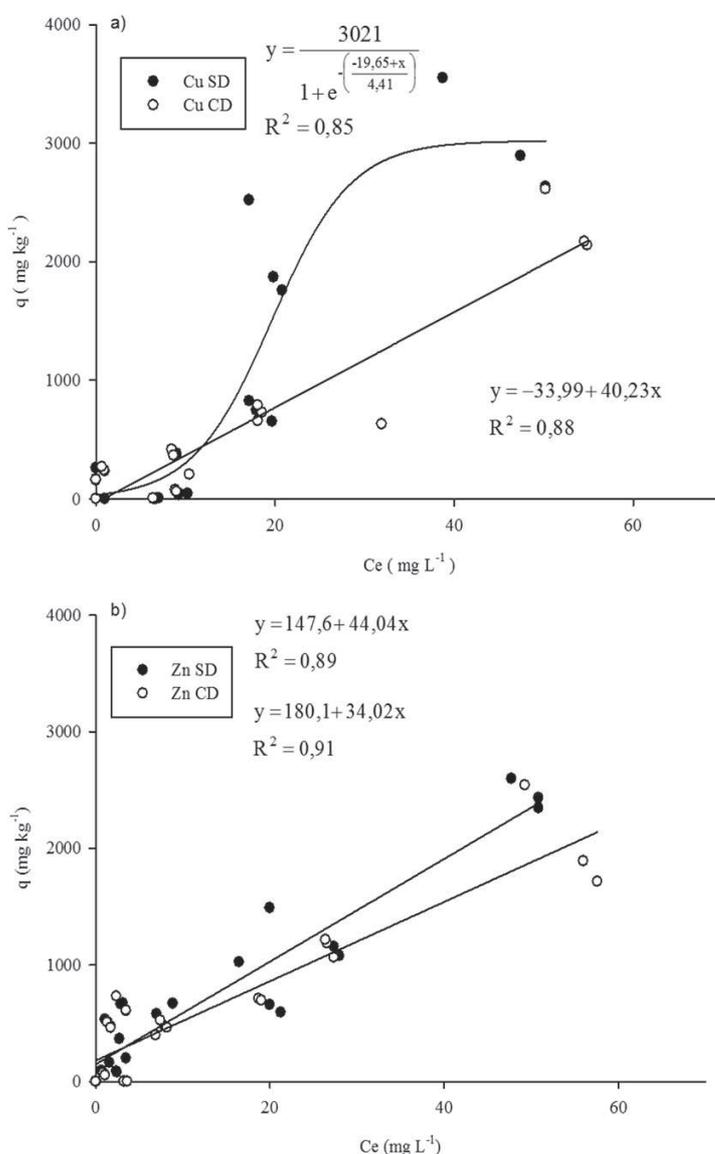


Figura 1. Isotermas de adsorção de Cu e Zn a pH 5,5 e força iônica 15 mmol L⁻¹ em Latossolo. Quantidade adsorvida (q) de Cu em função da concentração de equilíbrio (Ce). a) Adsorção de Cu no tratamento sem dejetos suíno (SD) e com dejetos (CD); b) Adsorção de Zn no tratamento sem dejetos suíno (SD) e com dejetos (CD).

adsorção competitiva entre Cu e Zn em solo de horizonte Bt, utilizando concentrações de 10 a 400 mg kg⁻¹, e obtiveram, para Cu isoterma do tipo H e, para Zn, isoterma do tipo linear.

As inclinações e os interceptos da reta não diferiram estatisticamente, para o Zn isolado (Figura 1b) e em competição (Figura 2b), nos tratamentos SD e CD. Quanto à comparação da adsorção do Zn, competindo, nos tratamentos SD e CD (Figura 2b), as retas também não diferiram.

Para Cu, em particular, a aplicação de dejetos resultou em alterações, tanto no tipo de isoterma quanto na CMA. Estes dois fenômenos podem ser resultantes do aumento de compostos orgânicos solúveis, que apresentem habilidade de complexar o Cu. A presença desses compostos acarretaria ampliação do ponto de

inflexão da isoterma tipo S, gerando uma isoterma tipo C; neste caso, seria necessária a utilização de concentrações iniciais de Cu superiores àquelas adotadas neste trabalho, para que, após completa saturação desses compostos orgânicos, começassem a ocorrer, efetivamente, a adsorção e a saturação dos sítios de ligação presentes na fase sólida do solo. Comparando-se os teores de Cu, extraível e semitotal, da camada 0-10 cm, em solo que recebeu 200 m³ ha⁻¹ ano⁻¹ de dejetos suínos durante 7 anos (14 e 265 mg kg⁻¹ de Cu, respectivamente) (Tabela 2), e a CMA de Cu, em solo SD (3.021 mg kg⁻¹), na camada 0-10 cm, percebe-se que o solo ainda não atingiu a CMA. Para o Zn, a situação foi semelhante, já que o teor encontrado, no solo que recebeu dejetos, foi de 46 e 117 mg kg⁻¹ de Zn extraível e semitotal, respectivamente (Tabela 3), e, na isoterma,

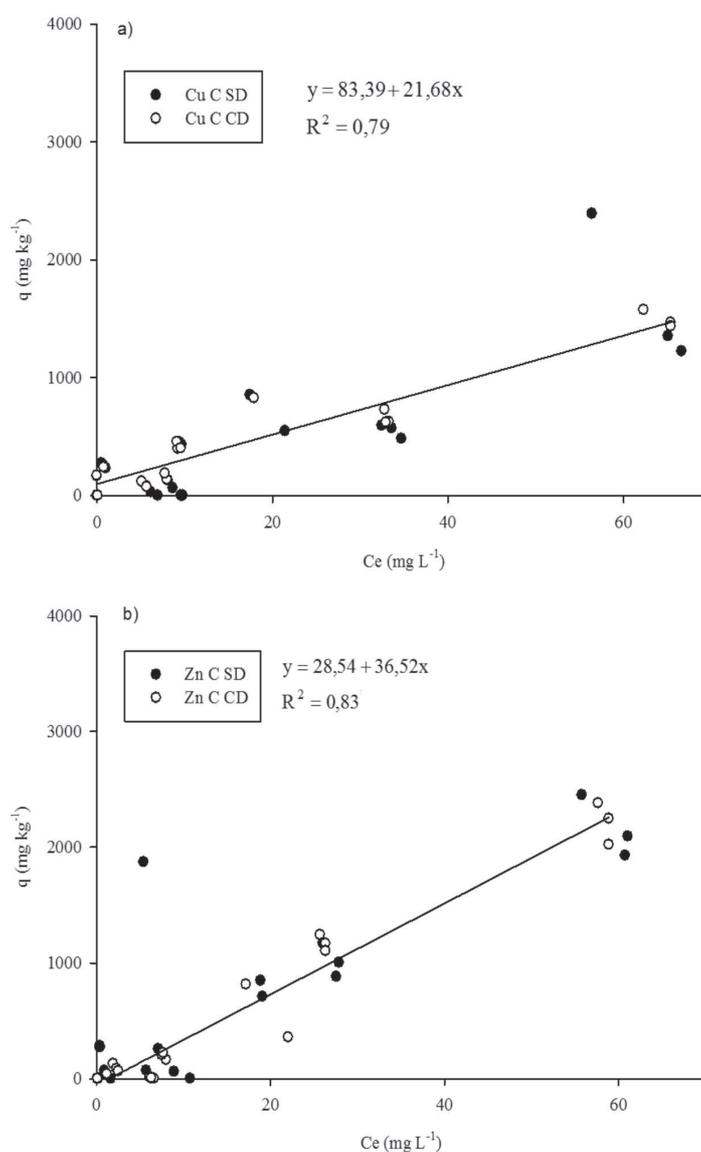


Figura 2. Isotermas de adsorção de Cu e Zn competindo a pH 5,5 e força iônica 15 mmol L⁻¹ em Latossolo. a) Adsorção de Cu competindo no tratamento sem dejetos suínos (SD) e com dejetos (CD); b) Adsorção de Zn competindo no tratamento sem dejetos suínos (SD) e com dejetos (CD).

na Ce de 60 mg L⁻¹ do tratamento CD (Figura 1b), a adsorção já se aproximava de 1.700 mg kg⁻¹ antes de alcançar o patamar de estabilização. A alta capacidade dos Latossolos de adsorverem Cu e Zn e a baixa mobilidade desses elementos pôde ser verificada, por diversos autores. Bertol *et al.* (2010), avaliando o efeito da aplicação de adubação mineral e de dejetos suínos, em Latossolo Vermelho eutroférrico, observaram baixa lixiviação de Cu e Zn, independentemente do adubo utilizado. Da mesma forma, Anjos & Mattiazzo (2000) não observaram lixiviação de Cu e Zn, em Latossolo Vermelho distrófico e Latossolo Amarelo distrófico tratados com biossólido e atribuíram isso ao poder de acumulação desses metais em Latossolos. Scherer *et al.* (2010) encontraram menor mobilidade de Cu e Zn em Latossolo que em Neossolo e Cambissolo, avaliando o efeito do uso prolongado de dejetos suínos em áreas agrícolas.

Entretanto, apesar da baixa mobilidade do Cu e Zn no perfil de Latossolos, deve ser considerado que o acúmulo desses metais na superfície do solo pode ocasionar a contaminação dos mananciais de água, por meio do escoamento superficial desses elementos com a erosão do solo.

CONCLUSÕES

A aplicação de dejetos suínos resultou em mudança do comportamento de adsorção do Cu, ou seja, no solo que não recebeu aplicação desses dejetos houve o ajuste da isoterma tipo S aos dados de adsorção de Cu, enquanto, no solo que recebeu dejetos, a isoterma ajustada foi do tipo C;

A capacidade máxima de adsorção de Cu para solos sem dejetos foi de 3021 mg kg⁻¹.

Para Zn, todas as isotermas apresentaram comportamento linear.

No sistema competitivo, o Cu obteve preferência pelas cargas do solo.

REFERÊNCIAS

- Agbenin JO & Olojo LA (2004) Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. *Geoderma*, 119:85-95.
- Almeida JA, Torrent J & Barrón V (2003) Cor de solo, formas de fósforo e adsorção de fosfatos em Latossolos desenvolvidos de basalto no extremo-sul do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27:985-1002.
- Anjos ARM & Mattiazzo ME (2000) Lixiviação de íons inorgânicos em solos repetidamente tratados com biossólido. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 24:927-938.
- Atsdr - Agency for toxic substances and disease registry (2004) Toxicological profile of copper. Georgia: U.S. Department of health and human services. Disponível em: < www.atsdr.cdc.gov >. Acessado em: 20 de janeiro de 2009.
- Bertol OJ, Fey E, Favaretto N, Lavoranti J & Rizzi NE (2010) Mobilidade de P, Cu e Zn em colunas de solo sob sistema de semeadura direta submetido às adubações mineral e orgânica. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34:1841-1850.
- Bradl HB (2004) Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277:01-18.
- Casagrande JC, Soares MR & Mouta ER (2008) Zinc adsorption in highly weathered soils. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 43:131-139.
- Costa AC (2011) Rendimento de milho, atributos químicos e formas do fósforo no solo após nove aplicações anuais de dejetos suínos. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages. 85p.
- Cunha KPV, Nascimento CWA, Pimentel RMM, Accioly AMA & Silva AJ (2008) Disponibilidade, acúmulo e toxidez de cádmio e zinco em milho cultivado em solo contaminado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32:1319-1328.
- Dudka S, Piotrowska M & Chlopecka A (1994) Effect of elevated concentrations of Cd and Zn in soil on spring wheat yield and the metal content of the plants. *Water Air Soil Pollution*, 76:333-341.
- Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (1997) Serviço Nacional de Levantamento e Classificação dos Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2ªed. Rio de Janeiro, Embrapa. 212p.
- FATMA – Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina (2004) Instrução normativa nº11, de 13/12/2004. Disponível em: <www.fatma.sc.gov.br>. Acessado em: 10 de agosto de 2008.
- Giles CH, Smith D & Huitson A (1974) A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I: Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47:755-765.
- Giroto E (2007) Cobre e zinco no solo sob uso intensivo de dejetos líquido de suínos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 121p.
- Giroto E, Ceretta CA, Brunetto G, Santos DR, Silva LS, Lorenzi F, Lorensini F, Viera RCB & Schmatz R (2010) Acúmulo e formas de cobre e zinco no solo após aplicações sucessivas de dejetos líquido de suínos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33:955-965.
- Gupta CU (2001) Micronutrientes e Elementos Tóxicos em Plantas e Animais. In: Ferreira ME, Cruz MCP, Raij BV & Abreu CA. *Micronutrientes e Elementos Tóxicos na Agricultura*. Jaboticabal, CNPQ/FAPESP/POTAFOS. 191p.
- Han FX, Kingery WL, Selim HM & Gerard PD (2000) Accumulation the heavy metals in a long-term poultry waste amended soil. *Soil Science*, 165:260-268.
- Hinz C (2001) Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, 99:225-243.
- L'Herroux L, Roux SL, Apprio UP & Martinez J (1997) Behavior of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France). *Environmental Pollution*, 97:119-130.
- Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknect S, Barthès V & Krimissa (2007) Sorption isotherms: A review of physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22:249-275.
- López-Alonso M, Benedito JL, Miranda M, Castillo C, Hernández J & Shore RF (2000) The effect of pig farming on copper and zinc accumulation in Cattle in Galicia (North-Western Spain). *The Veterinary Journal*, 160:259-266.
- Mcbride MB (1994) *Environmental chemistry of soil*. 1ªed. New York, Oxford University Press. 341p.

- Moreira CS (2004) Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba. 108p.
- Moreira CS & Alleoni LRF (2010) Adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems. *Scientia Agricola*, 67:301-307.
- Nascimento CWA & Fontes RLF (2004) Correlação entre características de latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 28:965-971.
- NCR – National Reserch Council (1998) Nutrient Requirements of Swine. 10ªed. Washington, National Academy Press. 189p.
- Paulín RVR, Alberich EMV, Fuente JL & Mancera ZHA (2006) Eêct of sewage Sludge or compost on the sorption and distribution of copper and cadmium in soil. *Waste Management*, 26:71-81.
- Pierangeli MAP, Guilherme LRG, Curi N, Costa ETS, Lima JM, Marques JJGSM & Figueiredo LFP (2007) Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastantes. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 31:819-826.
- SAS Institute Inc® (2003) Statistical Analysis System. Versão 9.1.3. Cary, SAS Institute Inc. CD ROM.
- Saviozzi A, Levi-Minzi R, Riffaldi R & Vanni G (1997) Laboratory studies on application of wheat straw and pig slurry to soil and the resulting environmental implications. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 61:35-43.
- Seganfredo MA (2007) Uso de dejetos suínos como fertilizantes e seus riscos ambientais. In: Seganfredo MA. *Gestão Ambiental na Suinocultura*. Brasília, Embrapa Informação Tecnológica. p.149-176.
- Scherer EE, Nesi CN & Massotti Z (2010) Atributos químicos do solo influenciados por sucessivas aplicações de dejetos suínos em áreas agrícolas de Santa Catarina. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34:1375-1383.
- Schmidt V, Gottardi CPT & Nadvorny A (2007) Segurança sanitária durante a produção, o manejo e produção, o manejo e a disposição final de dejetos suínos. In: Seganfredo MA (Ed.) *Gestão Ambiental na Suinocultura*. Brasília, Embrapa Informação Tecnológica. p.251-258.
- Silva DCPR (2009) Rendimento de milho e atributos químicos em Latossolo Vermelho fertilizado com adubo solúvel e dejetos suínos. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Santa Catarina, Lages. 71p.
- Silveira ML, Alleoni LRF & Chang A (2008) Condicionadores químicos de solo e retenção e distribuição de cádmio, zinco e cobre em Latossolos tratados com biossólido. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32:1087-1088.
- Sparks DL (1995) *Environmental soilchemistry*. San Diego, Academic Press. 267p.
- Sposito G (2008) *The chemistry of soils*. 2ªed. New York, Oxford University Presss. 329p.
- Tedesco MJ, Gianello C & Bissani CA (1995) *Análise de solo, plantas e outros materiais*. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 174p.