

Boletim Técnico

Limites de transferência de cobre e zinco para a solução em solos

Gildean Portela Morais
Gustavo Brunetto
Guilherme Wilbert Ferreira
Daniel João Dall'Orsoletta
Talita Trapp
Carina Marchezan
Cledimar Rogério Lourenzi
Arcângelo Loss
Jucinei José Comin

Novembro,
2021

ISBN 978-65-87206-98-1

Sumário

Introdução	3
Metodologia.....	4
Descrição dos solos e construção dos teores de argila e matéria orgânica do solo	4
Capacidade máxima de adsorção de Cu e Zn	6
Incubação do solo para determinação do limite crítico de transferência de Cu e Zn....	7
Análise Estatística.....	8
Resultados e Discussão.....	8
Capacidade máxima de adsorção de Cu e Zn no solo	8
Limites críticos de transferência de Cu e Zn para a solução do solo	11
Considerações finais	14
Referências	17

Introdução

Estudos realizados em solos agrícolas do mundo revelam que quando os teores de metais pesados, como o cobre (Cu) e o zinco (Zn), ultrapassam os valores de padrões pré-estabelecidos pelas agências ambientais reguladoras (Li et al., 2017), o potencial de transferência destes elementos para o ambiente aumenta. Porém, não são suficientemente conhecidos os limites críticos de transferência para Cu e Zn (LCT-Cu e LCT-Zn) em solos do Sul do Brasil, a partir dos quais a contaminação de águas e a toxidez às plantas podem ser potencializadas.

Em solos, o Cu e Zn são derivados de seu material de origem, atividade de mineração, resíduos industriais, emissões automotivas, fertilizantes industrializados, uso excessivo de agrotóxicos, aplicações sucessivas de dejetos de animais, irrigação de águas residuais, lodo de esgoto, entre outros (Shi et al., 2018; Yang et al., 2018). O Cu e o Zn adicionados em solos podem ser adsorvidos por ligações físico-químicas, onde a labilidade é dependente do conteúdo de minerais, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn (Brunetto et al., 2014), valor de pH do solo (Read et al., 2016), da capacidade de troca de cátions (CTC), carbonatos e do teor e composição da matéria orgânica (Refaey et al., 2017). Parte do Cu e Zn podem ser adsorvidos inicialmente em sítios de ligação mais ávidos, formando complexos de esfera interna com os grupos funcionais de partículas orgânicas e inorgânicas (Telkapalliwar & Shivankar, 2018). O restante do Cu e Zn são distribuídos em frações retidas com menor energia de ligação, que possuem maior potencial de transferência (Brunetto et al., 2016). Assim, os estudos de cinética de adsorção de metais, como o Cu e Zn, podem auxiliar na predição do risco de contaminação em solos (Peng et al., 2018; Mishra et al., 2017).

Para avaliar o potencial poluidor de um solo, uma possível metodologia é o estabelecimento do limite crítico ambiental (LCA) do elemento químico, como proposto para fósforo (P) por Gatiboni et al. (2015) para solos do estado de Santa Catarina, na região Sul do Brasil. Por este método é estabelecido um teor disponível do elemento químico na análise de solo, a partir do qual aumenta sensivelmente o risco de transferência do solo para outros ambientes. Similar método está sendo proposto para Cu e Zn no presente estudo, onde a partir de um determinado teor no solo, aumenta a possibilidade de transferência para outros compartimentos, como águas (Reimann et al., 2018). Isso é possível, através da relação entre os teores de Cu e Zn extraídos por um determinado extrator, como o Mehlich-1 (Mehlich, 1978), e as concentrações de Cu e Zn em equilíbrio na solução do solo. A partir destas duas variáveis são ajustados modelos de regressão segmentada onde o ponto de intersecção entre os dois segmentos representa o LCT-Cu e LCT-Zn.

Assim, o LCT-Cu e LCT-Zn poderá constituir eficiente parâmetro de referência para estimativa do risco ambiental de transferência dos dois elementos em agroecossistemas (Sołek-Podwika et al., 2016). Os valores obtidos poderão ser norteadores de normativas, por exemplo, elaboradas por agências ambientais reguladoras. O estudo objetivou estabelecer o limite crítico de transferência (LCT-Cu e LCT-Zn), em solos do sul do Brasil com diferentes teores de argila e matéria orgânica (MOS).

Metodologia

Descrição dos solos e construção dos teores de argila e matéria orgânica do solo

Amostras de solo foram coletadas no horizonte sub-superficial (horizonte Bw) de um solo Latossolo Bruno (Embrapa, 2018), localizado em uma área de campo natural no município de Campos Novos (SC), e no horizonte superficial (horizonte A), de um solo Cambissolo Húmico (Embrapa, 2018), localizado em uma área de campo natural no município de São Joaquim (SC), ambos na região Sul do Brasil. As amostras de solo foram secas ao ar, passadas em peneira com malha de 2 mm, preparadas e submetidas às análises físicas e químicas, segundo metodologia proposta por Tedesco et al. (1995) (Tabela 1).

Tabela 1. Características físicas e químicas do horizonte subsuperficial Bw de um Latossolo e do horizonte superficial A de um Cambissolo.

Característica	Latossolo	Cambissolo
Argila (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾	700	170
Matéria orgânica (g kg ⁻¹) ⁽²⁾	18	95
pH em água ⁽²⁾	5,0	5,1
Índice SMP ⁽²⁾	5,4	5,3
Cu (mg dm ⁻³) ⁽³⁾	5,8	10,6
Zn (mg dm ⁻³) ⁽³⁾	0,7	22,6
P (mg dm ⁻³) ⁽³⁾	3,0	15,3
K (mg dm ⁻³) ⁽³⁾	364,0	316,0
Ca (cmol _c dm ⁻³) ⁽⁴⁾	1,2	10,1
Mg (cmol _c dm ⁻³) ⁽⁴⁾	0,5	2,5
Al (cmol _c dm ⁻³) ⁽⁴⁾	0,7	0,2

H+Al (cmol _c dm ⁻³)	8,7	9,7
CTC efetiva (cmol _c dm ⁻³)	3,4	13,6
CTC pH _{7,0} (cmol _c dm ⁻³)	11,4	23,1
Saturação por Alumínio (%)	20,6	1,5
Saturação por base (%)	23,3	58,1
Composição mineral predominante	Caulinita, caulinita-esmectita interestatificada e esmectitas com polímeros de hidróxi-Al intercadas	Caulinita e minerais de argila 2:1 com polímeros de hidróxi-Al intercadas

⁽¹⁾Método pipeta (Embrapa, 1997); ⁽²⁾(Tedesco et al., 1995); ⁽³⁾Extraído por Mehlich-1 (Tedesco et al., 1995); ⁽⁴⁾Extraído por KCl 1 mol l⁻¹ (Tedesco et al., 1995).

Os solos foram incubados com CaCO₃ e MgCO₃ na proporção 2:1 (PRNT=100%) para elevar o pH em água até 6,0, permanecendo em sacos plásticos com capacidade de 2 L por 60 dias até a estabilização do valor de pH. Os solos foram mantidos a 70% da capacidade máxima de retenção de água (CMRA) (Brunetto et al., 2019), com temperatura média de 16-26°C e umidade relativa do ar em torno de 60%. A cada dois dias os sacos foram abertos para trocas gasosas.

Para a obtenção dos solos com diferentes teores de argila foram realizadas misturas com areia e solo (Latosolo), nas proporções de: 94% areia + 6% solo; 75% areia + 25% solo; 56% areia + 44% solo; 19% areia + 81% solo e 0% areia + 100% solo. Após as misturas, os solos possuíam teores de 4; 17; 31; 44; 57 e 70% de argila, respectivamente (Tabela 2). Para a obtenção dos solos com diferentes teores de MOS foram realizadas misturas com areia e solo (Cambissolo), nas proporções de: 94% areia + 6% solo; 75% areia + 25% solo; 56% areia + 44% solo; 19% areia + 81% solo e 0% areia + 100% solo. Após as misturas, os solos possuíam teores de 0,5; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 9,5% de MOS, respectivamente (Tabela 2). Antes de ser misturada aos solos, a areia utilizada foi passada em um sistema de peneiras e as partículas de 0,5 a 1 mm foram separadas para o uso e o restante foi descartado. A areia peneirada permaneceu em repouso por 24 h em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ na proporção de 1:1, para extração de qualquer resíduo de Cu e Zn presentes na areia. Posteriormente, a areia foi lavada várias vezes em água corrente, até que o pH da água descartada se mantivesse semelhante ao pH original da água utilizada para a lavagem. Por fim, a areia foi lavada com água deionizada e depois seca em estufa de ar forçado a 65°C.

Tabela 2. Características das amostras de solo preparadas a partir da mistura de solo e areia.

Característica	Solo					
	1A	2A	3A	4A	5A	6A
	Areia:solo (Latossolo)					
	94:6	75:25	56:44	38:62	19:81	0:100
Argila (%)	4	17	31	44	57	70
MOS (%)	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8
	Solo					
	1MO	2MO	3MO	4MO	5MO	6MO
	Areia:solo (Cambissolo)					
	94:6	75:25	56:44	38:62	19:81	0:100
Argila (%)	2	5	8	11	14	17
MOS (%)	0,5	2	4	6	8	9,5

As misturas dos solos mais areia foram incubadas por um período de 30 dias em condições idênticas às utilizadas para a correção do pH. Este procedimento de incubação foi realizado para a estabilização das propriedades físico-químicas das misturas de argila-areia e MOS-areia. Posteriormente, as misturas dos solos mais areia foram secas ao ar, passadas em peneira com malha de 2 mm e reservadas para a determinação da capacidade máxima de adsorção de Cu e Zn (CMA-Cu e CMA-Zn).

Capacidade máxima de adsorção de Cu e Zn

As isotermas de adsorção de Cu e Zn foram realizadas seguindo metodologia proposta por Casagrande et al. (2004). Para isso, foram adicionados 0,5 g das misturas de cada solo mais areia em tubos tipo Falcon com capacidade de 15 mL. Em seguida, foram adicionados 10 mL de CaCl_2 0,001 mol L^{-1} contendo soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações de 0,0; 0,5; 1,25; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 80,0; 120,0 e 160,0 mg L^{-1} de Cu e Zn, sendo esse procedimento realizado separadamente para o Cu e Zn. Essas concentrações equivalem a 0, 10, 25, 50, 100, 200, 400, 800, 1600, 2400 e 3200 mg de Cu e Zn kg^{-1} de solo. As amostras foram agitadas por 16 horas em agitador tipo “*end-over-end*”, centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos e, no extrato obtido foram determinados os teores de Cu e Zn por espectrometria de

absorção atômica (Perkin Elmer AAnalyst 200, USA). O Cu e Zn adsorvidos foram obtidos pela diferença entre as quantidades adicionadas e as quantidades analisadas no extrato.

A partir disso, foram construídas as isotermas de adsorção, plotando-se a quantidade do elemento adsorvido na ordenada e a concentração de equilíbrio na abscissa. Os dados foram ajustados pelo modelo de Langmuir, descrito por Sparks (1999), que é dada pela Equação:

$$q = \frac{k * C_{max} * C_{sol}}{1 + k * C_{sol}}$$

Onde: q é a quantidade adsorvida do íon; C_{max} representa a capacidade máxima de sorção do íon; k é a constante relacionada à afinidade do adsorvente pelo adsorbato e C_{sol} é a concentração do íon na solução.

Incubação do solo para determinação do limite crítico de transferência de Cu e Zn

Após a determinação da CMA do Cu e do Zn de cada mistura de solo mais areia pelo modelo de Langmuir, os resultados foram utilizados para realizar uma incubação das misturas de solos com doses de Cu e Zn, proporcionais à CMA-Cu e CMA-Zn. Para isso, 20 g de cada mistura de solo mais areia foi depositada em recipientes plásticos e, em seguida, foram aplicados 3 mL de soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, nas concentrações correspondentes a 0, 12,5, 25 e 50% da CMA de Cu e Zn, separadamente para cada elemento. A incubação foi realizada por um período de 30 dias, com quatro repetições. Durante esse período, as misturas de solo foram mantidas à 70% da CMRA. Para isso, os recipientes com as misturas de solos permaneceram fechados e mantidos em incubadora B.O.D (Demanda Bioquímica de Oxigênio), com temperatura constante de 26°C.

Após a incubação, o solo foi seco ao ar, passado em peneira com malha de 2 mm e reservado. Para a extração dos teores de Cu e Zn solúveis em água (Cu/Zn_{água}) 1 g de solo foi adicionado em tubos tipo Falcon. Logo depois, 10 mL de água destilada foram adicionados aos tubos para em seguida serem agitados durante 1 h em agitador “*end-over-end*” a 30 rpm. As amostras foram então centrifugadas a 5000 rpm por 10 min. O extrato foi retirado e reservado. Uma segunda porção do solo seco e peneirado, derivado da incubação foi utilizado para a extração de Cu e Zn disponíveis, extraídos por Mehlich-1 (Tedesco et al., 1995). As concentrações de Cu e Zn extraídos em água e Mehlich-1 foram determinadas em espectrômetro de absorção atômica (Perkin Elmer AAnalyst 200, USA).

Análise Estatística

Os resultados das isotermas de adsorção foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e, quando os efeitos foram significativos entre os solos da mesma variável, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ($\alpha = 5\%$). Os pontos onde ocorreu o aumento rápido da concentração de Cu e Zn na solução das misturas de solos mais areia foram obtidos a partir das amostras incubadas com doses de Cu e Zn, ajustando-se funções relacionando os teores de Cu e Zn extraídos por água com aqueles extraídos por Mehlich-1. Para determinação da dose de Cu e Zn adicionada ao solo em que aumenta a taxa de liberação de Cu e Zn para a água foi ajustado um modelo segmentado, em que as funções matemáticas foram de dois segmentos, utilizando o método de mínimos quadrados para estimar o ponto de intersecção entre os dois segmentos, o qual representa o LCT de Cu e Zn. O ajuste foi realizado tendo como critério o maior coeficiente de determinação possível (R^2).

Resultados e Discussão

Capacidade máxima de adsorção de Cu e Zn no solo

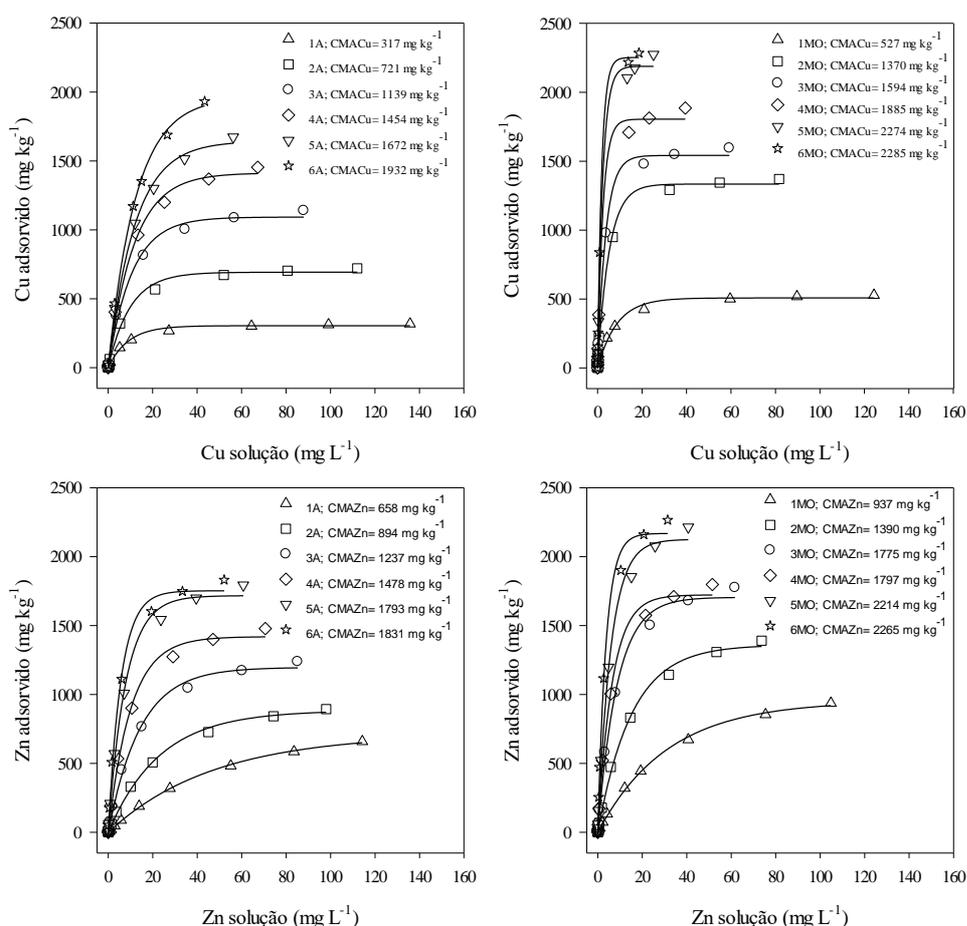
A CMA de Cu e Zn variou conforme os teores de argila e MOS dos solos (Tabela 3). Isso comprova que as isotermas de adsorção permitem uma comparação de afinidade do Cu e Zn com grupos funcionais de partículas reativas da fase sólida de um determinado tipo de solo (Elbana et al., 2018). Além disso, se observou que todas as isotermas de adsorção apresentaram ajuste não linear, com graus variáveis de sorção entre os solos (Figura 1). Em relação à variação dos teores de argila do solo, a CMA-Cu aumentou de 317 mg Cu kg⁻¹ no solo com 4% de argila (1A), para 1932 mg Cu kg⁻¹ no solo com 70% de argila (6A), que foi o maior valor de CMA-Cu (Tabela 3). Por outro lado, a CMA-Zn aumentou de 658 mg Zn kg⁻¹ no solo com 4% de argila (1A), para 1831 mg Zn kg⁻¹ de Zn no solo com 70% de argila (6A), que foi a maior CMA-Zn (Tabela 3).

Tabela 3. Parâmetros relacionados às isotermas de adsorção Cu/Zn pelo modelo de Langmuir em solos com diferentes teores de argila e matéria orgânica do solo: 1A = 4% argila; 2A = 17% argila; 3A = 31% argila; 4A = 44% argila; 5A = 57% argila e 6A = 70% argila, 1MO = 0,5% MOS; 2MO = 2% MOS; 3MO = 4% MOS; 4MO = 6% MOS; 5MO = 8% MOS e 6MO = 9,5% MOS.

Solo	Equação de Langmuir	R ²	k ⁽²⁾	CMA ⁽³⁾	Adsorção	
			L mg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	(%) ⁽⁴⁾
----- Cu -----						
1A	$q = (0,15*333,3*C)/(1+0,15*C)$ ⁽¹⁾	0,98	0,15 a	333,3 f	317 f ⁽⁵⁾	95
2A	$q = (0,13*769,2*C)/(1+0,13*C)$	0,94	0,13 b	769,2 e	721 e	93
3A	$q = (0,11*1250*C)/(1+0,11*C)$	0,89	0,11 c	1250 d	1139 d	91
4A	$q = (0,10*1666*C)/(1+0,10*C)$	0,81	0,10 d	1666 c	1454 c	87
5A	$q = (0,09*2000*C)/(1+0,09*C)$	0,72	0,09 e	2000 b	1672 b	83
6A	$q = (0,07*2500*C)/(1+0,07*C)$	0,55	0,07 f	2500 a	1932 a	77
----- Zn -----						
1A	$q = (0,01*1000*C)/(1+0,01*C)$	0,60	0,01 f	1000 e	658 f ⁽⁵⁾	65
2A	$q = (0,04*1111*C)/(1+0,04*C)$ ⁽¹⁾	0,78	0,04 e	1111 d	894 e	80
3A	$q = (0,07*1428*C)/(1+0,07*C)$	0,85	0,07 d	1428 c	1237 d	86
4A	$q = (0,11*1666*C)/(1+0,11*C)$	0,86	0,11 c	1666 b	1478 c	88
5A	$q = (0,14*2000*C)/(1+0,14*C)$	0,89	0,14 b	2000 a	1793 b	89
6A	$q = (0,20*2000*C)/(1+0,20*C)$	0,90	0,20 a	2000 a	1831 a	91
----- Cu -----						
1MO	$q = (0,15*555,5*C)/(1+0,15*C)$	0,97	0,15 e	555,5 e	527 f	94
2MO	$q = (0,29*1428,5*C)/(1+0,29*C)$	0,97	0,29 d	1428,5 d	1370 e	95
3MO	$q = (0,37*1666,6*C)/(1+0,37*C)$	0,96	0,37 c	1666,6 c	1594 d	95
4MO	$q = (0,41*2000*C)/(1+0,41*C)$	0,95	0,41 b	2000 b	1885 c	94
5MO	$q = (0,40*2500*C)/(1+0,40*C)$	0,88	0,40 b	2500 a	2274 b	90
6MO	$q = (0,57*2500*C)/(1+0,57*C)$	0,91	0,57 a	2500 a	2285 a	91
----- Zn -----						
1MO	$q = (0,02*1250*C)/(1+0,02*C)$	0,83	0,02 f	1250 e	937 f	74
2MO	$q = (0,06*1666,6*C)/(1+0,06*C)$	0,80	0,06 e	1666,6 d	1390 e	83
3MO	$q = (0,12*2000*C)/(1+0,12*C)$	0,89	0,12 d	2000 c	1775 d	88
4MO	$q = (0,17*2000*C)/(1+0,17*C)$	0,88	0,17 c	2000 b	1797 c	81
5MO	$q = (0,19*2500*C)/(1+0,19*C)$	0,88	0,19 b	2500 a	2214 b	88
6MO	$q = (0,30*2500*C)/(1+0,30*C)$	0,91	0,30 a	2500 a	2265 a	90

⁽¹⁾C = concentração de Cu/Zn na solução de equilíbrio; q = Cu/Zn adsorvido ao solo. ⁽²⁾k = constante relacionada à afinidade do adsorvente pelo adsorbato. ⁽³⁾CMA = capacidade máxima de adsorção de Cu/Zn. ⁽⁴⁾(%) = o valor entre parênteses indica a porcentagem de cobre adsorvido, considerando o CMA-Cu/Zn ajustado pelo modelo de Langmuir como um valor de 100%. ⁽⁵⁾Médias seguidas pela mesma letra na coluna do não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5%.

Figura



1. Isotermas de adsorção de Cu e Zn em solos com diferentes teores de argila e diferentes níveis de matéria orgânica: 1A = 4% de argila; 2A = 17% de argila; 3A = 31% de argila; 4A = 44% de argila; 5A = 57% de argila; 6A = 70% de argila; 1MO = 0,5% MOS; 2MO = 2% MOS; 3MO = 4% MOS; 4MO = 6% MOS; 5MO = 8% MOS e 6MO = 9,5% MOS. As curvas representam o ajuste pelo modelo de Langmuir. CMA-Cu = capacidade máxima de adsorção de Cu e CMA-Zn = capacidade máxima de adsorção de Zn.

Quanto a variação dos teores de MOS, a CMA-Cu aumentou de 527 mg Cu kg⁻¹ no solo com 0,5% de MOS (1MO), para 2285 mg Cu kg⁻¹ de Cu no solo com 9,5% de MOS (6MO), que foi o maior CMA-Cu (Tabela 3). Por outro lado, a CMA-Zn aumentou de 937 mg Zn kg⁻¹ no solo com 0,5% de MOS (1MO), para 2265 mg Zn kg⁻¹ no solo com 9,5% de MOS (6MO), maior valor de CMA-Zn (Tabela 3).

Convém destacar que os menores valores de CMA-Cu e CMA-Zn foram observados nos solos que apresentaram os menores teores de argila (4% de argila) (1A) e aqueles que apresentaram menores teores de MOS (0,5% de MOS) (1MO) (Tabela 3). Isso pode ser utilizado como indicativo de que solos com essas características possuem maior potencial de transferência de Cu e Zn para a solução, o que pode contribuir para o aumento da contaminação de águas (Mahar et al., 2016; Ashraf et al., 2019). Mas também, toxidez às plantas (Karaca et al., 2018).

Quando comparados os dois metais pesados, os resultados indicam adsorção mais forte de Cu, o que pode ser observado nos solos com maiores teores de argila e MOS (Tabela 3). Entretanto, para o Zn houve adsorção mais forte, especialmente, nos solos com maiores teores de argila (Shaheen et al., 2009). Embora a migração do Cu no solo seja lenta, alguns estudos mostram riscos potenciais para causar toxidez em plantas e contaminar águas subsuperficiais (Qin et al., 2018).

Limites críticos de transferência de Cu e Zn para a solução do solo

Para a obtenção do LCT-Cu, a relação entre os teores de argila e matéria orgânica com os valores de Cu em solução se ajustaram a um modelo matemático do tipo potencial. Por medidas de segurança, para o estabelecimento dos valores dos LCT considera-se 80% do valor do LCT-Cu. Desta maneira, o LCT-Cu pode ser obtido pela Equação:

$$LCT-Cu = 75 [A^{0,34}] [MOS^{0,39}]$$

Onde: “LCT-Cu” é o teor de Cu disponível extraído pelo método Mehlich-1 (mg kg^{-1}) que representa seu limite crítico de transferência; “A” é o teor de argila do solo, em percentagem e avaliado pelo método do densímetro; e “MOS” é o teor de matéria orgânica do solo, em percentagem.

Esta equação representada por um modelo potencial foi bastante eficiente para caracterizar os dados que deram origem à fórmula do LCT-Cu, apresentando coeficiente de determinação de 0,95 e significativo ao nível de significância de $p < 0,01$ (Figura 2).

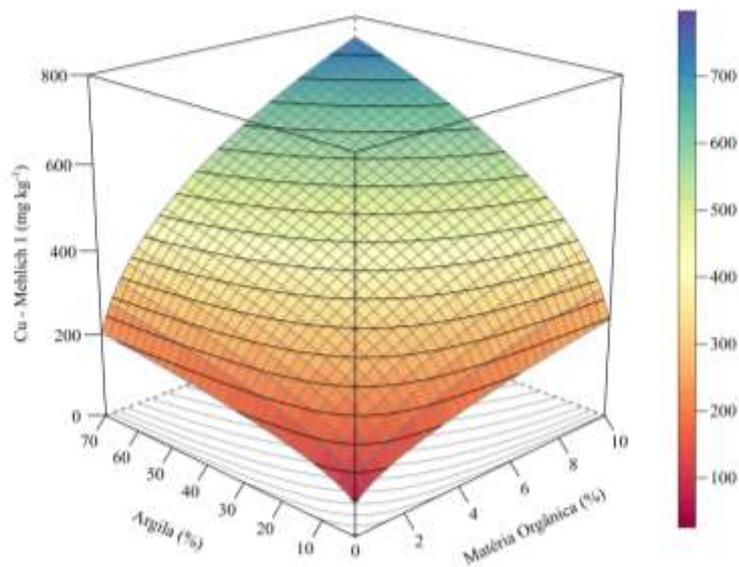


Figura 2- Limite crítico de transferência de Cu (LCT-Cu) em função do teor de argila e matéria orgânica.

No entanto, a mesma equação não se aplica para o estabelecimento dos valores do limite crítico de transferência de Zn (LCT-Zn). Isso porque, ao submeter os teores de argila e matéria orgânica, de forma simultânea, à análise de regressão múltipla, não foi possível determinar um modelo com parâmetros significativos. Então, para o estabelecimento do LCT-Zn optou-se pelo uso de equações individuais para cada tipo de solo com base nos teores de argila ou matéria orgânica. Desta forma, verificou-se que a relação entre os teores de argila com os valores LCT-Zn, permitiu o ajuste de um modelo matemático do tipo linear (Figura 3).

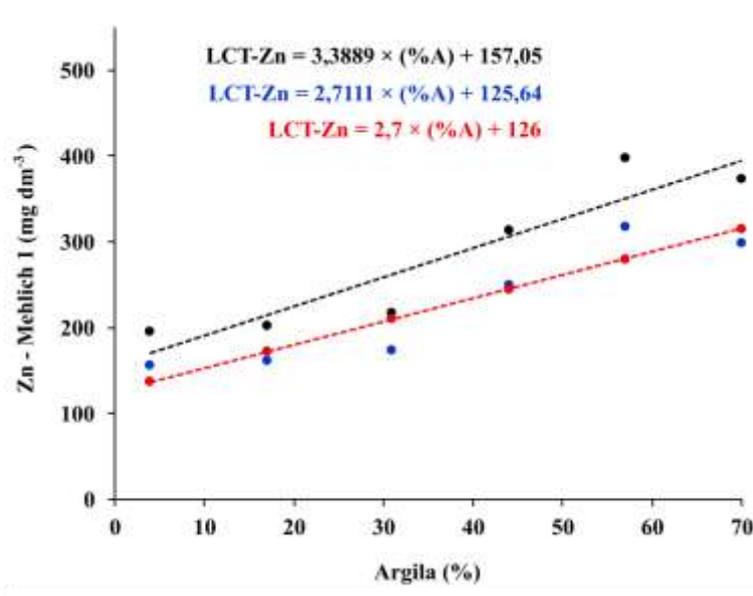


Figura 3- Limite crítico de transferência de Zn (LCT-Zn) em função do teor de argila (A). Equação em preto: limite do conteúdo de Zn para aumentar a liberação de Zn na água; Equação em azul: 80% de LCT-Zn; Equação em vermelho: função simplificada para calcular LCT-Zn.

Assim como o Cu, para o estabelecimento dos valores dos limites críticos de transferência (LCT-Zn) foi considerado 80% do valor do LCT-Zn e, desta maneira, a equação que representa o LCT-Zn com base no teor de argila é:

$$LCT-Zn = 2,7 A + 126$$

Onde: “LCT-Zn” é o teor de Zn disponível extraído pelo método Mehlich-1 (mg kg^{-1}), que representa seu limite crítico de transferência; e “A” é o teor de argila do solo, em percentagem e avaliado pelo método do densímetro.

Os dados que deram origem à equação apresentaram coeficiente de determinação de 0,83 (Figura 4).

Considerando a relação entre os teores de matéria orgânica (MO) com os valores LCT-Zn, a equação que representa o LCT-Zn se ajustou a um modelo matemático quadrático:

$$LCT-Zn = -9,3 MOS^2 + 92,4 MOS + 66$$

Onde: “LCT-Zn” é o teor de Zn disponível extraído pelo método Mehlich-1 (mg kg^{-1}) que representa seu limite crítico de transferência; e “MOS” é o teor de matéria orgânica do solo em percentagem.

Os dados que deram origem à equação apresentaram coeficiente de determinação de 0,98 (Figura 4).

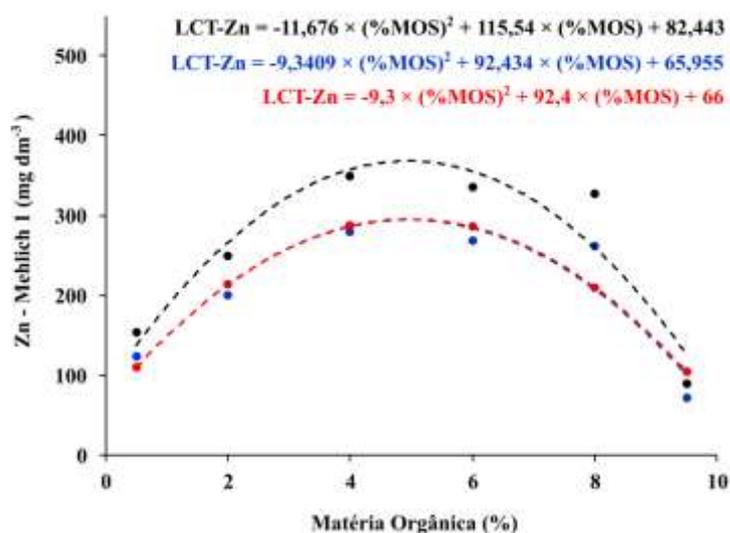


Figura 4 -Limite crítico de transferência de Zn (LCT-Zn) em função do teor de matéria orgânica do solo (MOS). Equação em preto: limite do conteúdo de Zn para aumentar a liberação de Zn na água; Equação em azul: 80% de LCT-Zn; Equação em vermelho: função simplificada para calcular LCT-Zn.

A partir destas variáveis e determinação dos teores de Cu e Zn por Mehlich-1 foram propostos que para os solos com diferentes teores de argila o LCT-Cu variou de 232 à 1498 mg kg⁻¹ de Cu, enquanto que para o Zn variou de 170 à 1346 mg kg⁻¹ de Zn, isso considerando solos com teores de argila variando de 4 até 70%, respectivamente. Para os solos com diferentes teores de matéria orgânica o LCT-Cu variou de 272 à 1206 mg kg⁻¹ de Cu, enquanto que, para o Zn variou de 598 à 1788 mg kg⁻¹ de Zn, considerando solos com teores de matéria orgânica do solo variando de 1,8 à 9,5%, respectivamente.

Os valores obtidos poderão ser norteadores de normativas, por exemplo, elaboradas por agências ambientais reguladoras e auxiliar na predição dos riscos potenciais a contaminação de águas e até toxidez às plantas (Peng et al., 2018; Mishra et al., 2017). Os estudos sobre os valores de referência de metais pesados, como os limites críticos de transferência de Cu e Zn são iniciais e devem ser realizados para outros solos, considerando outras variáveis, como já realizado para o P (Dall'Orsoletta et al., 2021).

Considerações finais

O limite de transferência de Cu (LCT-Cu) e Zn (LCT-Zn) propostos são apresentados simplificada e nas tabelas 4 e 5, respectivamente. Eles são facilmente determinados,

necessitando de dados tradicionalmente obtidos em análises que visam avaliar a fertilidade do solo. Os modelos LCT-Cu e LCT-Zn para uma ampla variação de combinações de teor de argila e de matéria orgânica dos solos não são restritivos a produção agrícola, estando acima dos níveis tidos como adequados pelas recomendações regionais (CQFS-RS/SC, 2016), o que reitera a possibilidade de preservação ambiental e produção agrícola caminharem lado a lado. Entretanto, vale destacar que esses mesmos valores de LCT-Cu e LCT-Zn na grande maioria das situações estão acima dos valores de investigação para solos agrícolas, definidos pela Resolução CONAMA N° 420/2009 (CONAMA, 2009), ou seja, acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado. Ainda, esses valores são de 2 à 8 vezes maiores que os valores orientadores de prevenção estabelecidos por Oliveira (2019) para Cu e Zn em solos de Santa Catarina, ou seja, concentração acima da qual o solo é capaz de sustentar as suas funções principais. Assim, mesmo um solo apresentando baixo risco de transferência de Cu e Zn, com teores abaixo do LCT-Cu e LCT-Zn, pode apresentar risco as funções do solo e a saúde humana a nível local.

Outra ponderação a ser feita é a existência de dois modelos de LCT-Zn um considerando o teor de argila e outro considerando o teor de matéria orgânica do solo, devendo para cada caso calcular ambos e adotar o valor mais restritivo como verdadeiro.

Tabela 4- Limite crítico de transferência de Cu (LCT-Cu)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾ em função do teor de argila e de matéria orgânica do solo.

Matéria orgânica (%)	Argila (%)						
	10	20	30	40	50	60	70
----- Cu disponível, mg dm ⁻³ -----							
1	164	208	238	263	284	302	318
2	215	272	312	344	372	395	417
3	252	319	366	403	435	463	488
4	282	357	409	451	487	518	546
5	307	389	447	492	531	565	596
6	330	418	479	529	570	607	640
7	350	444	509	562	606	644	679
8	369	467	536	592	638	679	715
9	387	489	562	619	668	711	749
10	403	510	585	645	696	741	781

⁽¹⁾ Teor máximo de cobre extraído por Mehlich 1 da camada de 0-10 cm do solo antes que haja alto risco de transferência de cobre do solo para a solução do solo.

⁽²⁾ Todos os valores de LCT-Cu são maiores que os teores críticos para qualquer cultura (Grupos 1, 2 e 3) considerada no Manual de Calagem e Adubação para os Estados do RS e SC (CQFS-RS/SC, 2016).

⁽³⁾ Valor em verde está abaixo do valor de investigação estabelecido para solos agrícolas pela resolução Resolução CONAMA N° 420/2009; valores em amarelo estão acima do limite de investigação estabelecido para solos agrícolas pela resolução Resolução CONAMA N° 420/2009, ou seja, acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

Tabela 5- Limite crítico de transferência de Zn (LCT-Zn) ⁽¹⁾⁽²⁾ em função do teor de argila e do teor de matéria orgânica do solo.

Argila (%)	Zn disponível (mg dm ⁻³)	Matéria orgânica (%)	Zn disponível (mg dm ⁻³)
5	140	1	149
10	153	2	214
15	167	3	260
20	180	4	287
25	194	5	296
30	207	6	286
35	221	7	257
40	234	8	210
45	248	9	144
50	261	10	60
55	275		
60	288		
65	302		
70	315		

⁽¹⁾ Teor máximo de cobre extraído por Mehlich 1 da camada de 0-10 cm do solo antes que haja alto risco de transferência de zinco do solo para a solução do solo.

⁽²⁾ Todos os valores de LCT-Zn são maiores que os teores críticos para qualquer cultura (Grupos 1, 2 e 3) considerada no Manual de calagem e adubação para os estados do RS e SC (CQFS-RS/SC, 2016); e estão abaixo do valor de investigação estabelecido para solos agrícolas pela resolução Resolução CONAMA N° 420/2009.

A definição de limites ambientais de Cu e Zn no solo como proposto nesse boletim vai ao encontro das demandas da sociedade de um modo geral, por ser um passo importante, mesmo

que inicial, no sentido da sustentabilidade socioeconômica. Contudo, além de tentar identificar o potencial de risco de perdas de Cu e Zn de áreas agrícolas para ambientes aquáticos, os modelos apresentados até aqui têm por objetivo trazer ao público a preocupação com esse processo, podendo ser utilizado como indicativo da necessidade de mudanças de manejo de áreas agrícolas, além de habituar os usuários a utilização de ferramentas com esse propósito e de certo modo, preparando o terreno para os modelos cada vez mais complexos. Mas, destacamos que estudos sobre os limites críticos ambientais devem continuar, especialmente, referentes ao Cu e Zn, onde os estudos já realizados no Brasil são em menor número, que aqueles já propostos para o P.

Referências

- Ashraf, Sana, Ali, Q., Zahir, Z.A., Ashraf, Sobia, Asghar, H.N., 2019. Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 174, 714–727. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2019.02.068>
- Brunetto, G., Melo, G.W.B. de, Terzano, R., Del Buono, D., Astolfi, S., Tomasi, N., Pii, Y., Mimmo, T., Cesco, S., 2016. Copper accumulation in vineyard soils: Rhizosphere processes and agronomic practices to limit its toxicity. *Chemosphere* 162, 293–307. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.07.104>
- Brunetto, G., Miotto, A., Ceretta, C.A., Schmitt, D.E., Heinzen, J., de Moraes, M.P., Canton, L., Tiecher, T.L., Comin, J.J., Giroto, E., 2014. Mobility of copper and zinc fractions in fungicide-amended vineyard sandy soils. *Arch. Agron. Soil Sci.* 60, 609–624. <https://doi.org/10.1080/03650340.2013.826348>
- Brunetto, G., Souza, R.O.S., Piccin, R., Bellinaso, R.J.S., Kaminski, J., Ceretta, C.A., Stefanello, L., Krammes, R., Hindersmann, J., Gatiboni, L.C., 2019. Effectiveness of a rapid soil incubation method for determining potential acidity of soils in Rio Grande do Sul, Brazil. *Ciência Rural* 49, e20180350. <https://doi.org/10.1590/0103-8478CR20180350>
- Casagrande, J.C., Jordão, C.B., Alleoni, L.R.F., Camargo, O.A. de, 2004. Copper desorption in a soil with variable charge. *Sci. Agric.* 61, 196–202. <https://doi.org/10.1590/S0103-90162004000200012>
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2009. Resolução CONAMA nº 420 de 28/12/2009. Diário Of. da União, Brasília, DF, 30 dez. 2009 Brasil.
- CQFS - Comissão de Química e Fertilidade do Solo - RS/SC, 2016. Manual de calagem e

adubação para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina, 11th ed. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo - Núcleo Regional Sul, Porto Alegre.

- Dall'Orsoletta, D.J., Gatiboni, L.C., Mumbach, G.L., Schmitt, D.E., Boitt, G., Smyth, T.J., 2021. Soil slope and texture as factors of phosphorus exportation from pasture areas receiving pig slurry. *Science of Total Environment* 761, 144004. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.144004>
- Elbana, T.A., Magdi Selim, H., Akrami, N., Newman, A., Shaheen, S.M., Rinklebe, J., 2018. Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: Influence of kinetics. *Geoderma* 324, 80–88. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2018.03.019>
- Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2018. Sistema brasileiro de classificação de solos, 5. ed. rev. e ampl., Embrapa Solos. Brasília, DF.
- Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1997. Manual de Métodos de Análise de Solo, 2. ed. rev. ed. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (EMBRAPA - CNPS. Documentos; 1), Rio de Janeiro.
- Gatiboni, L.C., Smyth, T.J., Schmitt, D.E., Cassol, P.C., Oliveira, C.M.B. de, 2015. Soil phosphorus thresholds in evaluating risk of environmental transfer to surface waters in Santa Catarina, Brazil. *Rev. Bras. Cienc. do Solo* 39, 1225–1234. <https://doi.org/10.1590/01000683rbc20140461>
- Karaca, O., Cameselle, C., Reddy, K.R., 2017. Mine tailing disposal sites: contamination problems, remedial options and phytocaps for sustainable remediation. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 17, 205–228. <https://doi.org/10.1007/S11157-017-9453-Y>
- Li, J.-S., Beiyuan, J., Tsang, D.C.W., Wang, L., Poon, C.S., Li, X.-D., Fendorf, S., 2017. Arsenic-containing soil from geogenic source in Hong Kong: Leaching characteristics and stabilization/solidification. *Chemosphere* 182, 31–39. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.05.019>
- Mahar, A., Wang, P., Ali, A., Awasthi, M.K., Lahori, A.H., Wang, Q., Li, R., Zhang, Z., 2016. Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 126, 111–121. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2015.12.023>
- Mehlich, A., 1978. New extractant for soil test evaluation of phosphorus, potassium, magnesium, calcium, sodium, manganese and zinc. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 9, 477–

492. <https://doi.org/10.1080/00103627809366824>

- Mishra, S.R., Chandra, R., Kaila A., J., Darshi B., S., 2017. Kinetics and isotherm studies for the adsorption of metal ions onto two soil types. *Environ. Technol. Innov.* 7, 87–101. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2016.12.006>
- Oliveira, D.A., 2019. Valores orientadores de prevenção para cobre e zinco em solos do estado de Santa Catarina. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages.
- Peng, S., Wang, P., Peng, L., Cheng, T., Sun, W., Shi, Z., 2018. Predicting Heavy Metal Partition Equilibrium in Soils: Roles of Soil Components and Binding Sites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 82, 839–849. <https://doi.org/10.2136/SSSAJ2018.03.0104>
- Qin, X.Y., Chai, M.R., Ju, D.Y., Hamamoto, O., 2018. Investigation of plating wastewater treatment technology for chromium, nickel and copper. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 191, 012006. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/191/1/012006>
- Read, D.S., Matzke, M., Gweon, H.S., Newbold, L.K., Heggelund, L., Ortiz, M.D., Lahive, E., Spurgeon, D., Svendsen, C., 2016. Soil pH effects on the interactions between dissolved zinc, non-nano- and nano-ZnO with soil bacterial communities. *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/S11356-015-4538-Z>
- Refaey, Y., Jansen, B., Parsons, J.R., de Voogt, P., Bagnis, S., Markus, A., El-Shater, A.-H., El-Haddad, A.-A., Kalbitz, K., 2017. Effects of clay minerals, hydroxides, and timing of dissolved organic matter addition on the competitive sorption of copper, nickel, and zinc: A column experiment. *J. Environ. Manage.* 187, 273–285. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2016.11.056>
- Reimann, C., Fabian, K., Birke, M., Filzmoser, P., Demetriades, A., Négrel, P., Oorts, K., Matschullat, J., de Caritat, P., Albanese, S., Anderson, M., Baritz, R., Batista, M.J., Belian, A., Cicchella, D., De Vivo, B., De Vos, W., Dinelli, E., Ďuriš, M., Dusza-Dobek, A., Eggen, O.A., Eklund, M., Ernsten, V., Flight, D.M.A., Forrester, S., Fügedi, U., Gilucis, A., Gosar, M., Gregorauskiene, V., De Groot, W., Gulan, A., Halamić, J., Haslinger, E., Hayoz, P., Hoogewerff, J., Hrvatovic, H., Husnjak, S., Jähne-Klingberg, F., Janik, L., Jordan, G., Kaminari, M., Kirby, J., Klos, V., Kwećko, P., Kutí, L., Ladenberger, A., Lima, A., Locutura, J., Lucivjansky, P., Mann, A., Mackovych, D., McLaughlin, M., Malyuk, B.I., Maquil, R., Meuli, R.G., Mol, G., O'Connor, P., Ottesen, R.T., Pasnieczna, A., Petersell, V., Pfeleiderer, S., Poňavič, M., Prazeres, C., Radusinović, S., Rauch, U., Salpeteur, I., Scanlon, R., Schedl, A., Scheib, A., Schoeters, I., Šefčik, P., Sellersjö, E., Slaninka, I., Soriano-Disla, J.M., Šorša, A., Svrkota, R., Stafilov, T., Tarvainen, T.,

- Tendavilov, V., Valera, P., Verougstraete, V., Vidojević, D., Zissimos, A., Zomeni, Z., Sadeghi, M., 2018. GEMAS: Establishing geochemical background and threshold for 53 chemical elements in European agricultural soil. *Appl. Geochemistry* 88, 302–318. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2017.01.021>
- Shaheen, S.M., Tsadilas, C.D., Mitsibonas, T., Tzouvalekas, M., 2009. Distribution Coefficient of Copper in Different Soils from Egypt and Greece. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 40, 214–226. <https://doi.org/10.1080/00103620802625625>
- Shi, T., Ma, J., Wu, X., Ju, T., Lin, X., Zhang, Y., Li, X., Gong, Y., Hou, H., Zhao, L., Wu, F., 2018. Inventories of heavy metal inputs and outputs to and from agricultural soils: A review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 164, 118–124. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2018.08.016>
- Sołek-Podwika, K., Ciarkowska, K., Kaleta, D., 2016. Assessment of the risk of pollution by sulfur compounds and heavy metals in soils located in the proximity of a disused for 20 years sulfur mine (SE Poland). *J. Environ. Manage.* 180, 450–458. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2016.05.074>
- Sparks, D.L., 1999. *Soil physical chemistry*, 2nd ed. CRC Press.
- Tedesco, M.J., Gianello, C., Bissani, C.A., Bohnen, H., Volkweiss, S.J., 1995. *Análises de solo, plantas e outros materiais*, 2 ed. rev. ed, Boletim Técnico [de Solos]; n. 5. Departamento de Solos, UFRGS, Porto Alegre.
- Telkapalliwar, N.G., Shivankar, V.M., 2018. Adsorption of Zinc onto Microwave assisted carbonized *Acacia nilotica* bark. *Mater. Today Proc.* 5, 22694–22705. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2018.06.646>
- Yang, Q., Li, Z., Lu, X., Duan, Q., Huang, L., Bi, J., 2018. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment. *Sci. Total Environ.* 642, 690–700. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.06.068>