

EDLEUSA PEREIRA SEIDEL

**DINÂMICA DO NITROGÊNIO E A DISPONIBILIDADE DE COBRE EM
LATOSSOLO VERMELHO EUTROFÉRICO TRATADOS COM DEJETOS
DE SUÍNOS**

**MARINGÁ
PARANÁ – BRASIL
MARÇO – 2005**

EDLEUSA PEREIRA SEIDEL

**DINÂMICA DO NITROGÊNIO E A DISPONIBILIDADE DE COBRE EM
LATOSSOLO VERMELHO EUTROFÉRICO TRATADOS COM DEJETOS
DE SUÍNOS**

Tese apresentada como parte das exigências para obtenção do grau de Doutor em Solos e Nutrição de Plantas, Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Departamento de Agronomia, Universidade Estadual de Maringá.

**MARINGÁ
PARANÁ – BRASIL
MARÇO – 2005**

EDLEUSA PEREIRA SEIDEL

**DINÂMICA DO NITROGÊNIO E A DISPONIBILIDADE DE COBRE EM
LATOSSOLO VERMELHO EUTROFÉRICO TRATADOS COM DEJETOS
DE SUÍNOS**

Tese apresentada como parte das exigências para obtenção do grau de Doutor em Solos e Nutrição de Plantas, Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Departamento de Agronomia, Universidade Estadual de Maringá.

APROVADA em 01 de março de 2005.

Prof. Dr. Paulo Leonel Libardi

Prof. Dr. Antonio Saraiva Muniz

Prof. Dr. Ervim Lenzi

Prof. Dr. Cássio Antonio Tormena

Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em especial, ao professor e orientador, Antonio Carlos Saraiva da Costa, pela oportunidade oferecida, ao orientar meus trabalhos de doutorado, bem como pela sua contribuição para com a minha formação profissional.

Aos funcionários do Laboratório de Solos e Adubação da UEM-PR, Ivan, Roberto e Sílvia, que auxiliaram nas realizações dos trabalhos de laboratório.

À Solange, secretária do Departamento de Solos, que sempre foi prestativa.

Ao auxiliar Anderson, que não mediu esforços para ajudar, quando solicitado.

Aos professores, Antônio Saraiva Muniz, Carlos Alberto Scapim, Cássio Antônio Tormena, José Carlos Pintro (*in memoriam*), José de Deus Viana da Mata, Kátia Regina Freitas Schwan Estrada, Marcos Rafael Nanni e Maria Anita Golçalves da Silva, pela contribuição para com a minha formação.

À colega Ivaldete, pela amizade e pelas conversas nas inúmeras viagens feitas a Maringá.

Ao meu esposo, Denílson, pelo companheirismo e compreensão em relação às minhas ausências de casa.

À minha mãe, Honorata, e minha sogra, Dulce, pelo auxílio na tarefa de cuidar dos meus filhos, Matheus e Victor, em minhas ausências.

Aos professores, Afonso Celso Gonçalves Júnior e Maria do Carmo Lana Braccini, da UNIOESTE, campus de Marechal Cândido Rondon-PR, pela liberação dos laboratórios de química e fertilidade para a realização de parte de minhas análises, e ao prof. Cláudio Yuji Tsutsumi, pelo auxílio nas análises estatísticas.

BIOGRAFIA

EDLEUSA PEREIRA SEIDEL nasceu em Quarací, PR, em 27 de janeiro de 1968.

Em dezembro de 1991, concluiu o curso de graduação em Agronomia, pela Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Em agosto de 1999, iniciou o curso de pós-graduação em Engenharia de Produção, em nível de Mestrado, na Universidade Federal de Santa Catarina, com Área de Concentração em “Gestão Ambiental”. Conduziu estudos na área de redução de perdas em hortifrutigranjeiros em supermercados e obteve o título de Mestre em 20 de abril de 2001.

Em junho de 2002, foi contratada como professora colaboradora pela Universidade do Oeste do Paraná (UNIOESTE), para ministrar a disciplina de “Ecologia e Biologia Geral”.

Em março de 2002, iniciou o curso de pós-graduação em Agronomia, em nível de Doutorado, oferecido pela Universidade Estadual de Maringá, na Área de “Solos e Nutrição de Plantas”.

No dia 01 de março de 2005, apresentou-se à banca para a defesa da Tese.

ÍNDICE

LISTA DE QUADROS	viii
LISTA DE FIGURAS	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiv
1 INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1 HIPÓTESE GERAL	2
1.2 OBJETIVOS GERAIS	2
2 REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS NA AGRICULTURA	3
2.1.1 Os resíduos vegetais	3
2.1.2 Os dejetos de suínos	4
2.1.2.1 Os dejetos como adubo para as culturas	5
2.1.2.2 Os dejetos de suínos e a poluição ambiental-contaminação do solo	7
2.1.2.2.1 <i>Efeitos do nitrato na saúde humana</i>	10
2.2 NITROGÊNIO NA AGRICULTURA	11
2.2.1 Nitrogênio em resíduos vegetais	14
2.2.2 Nitrogênio nos dejetos de suínos	14
3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	16
CAPÍTULO I	19
CALIBRAÇÃO DE UM ELETRODO ESPECÍFICO PARA DETERMINAÇÃO DE N-NH₃ E N-NO₃⁻¹	19
Resumo	19
CALIBRATION SPECIFIC ELECTRODE BY N-NH₃ AND N-NO₃⁻¹ DETERMINATION	20
Abstract	20
1 INTRODUÇÃO	21
1.1 HIPÓTESE DE TRABALHO	26
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26

2 MATERIAL E MÉTODOS	27
2.1 COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DE RIOS DA REGIÃO OESTE DO ESTADO DO PARANÁ	27
2.2 AMOSTRAS DE SOLOS DA REGIÃO OESTE E NOROESTE DO ESTADO DO PARANÁ	27
2.3 CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA AMÔNIA (N-NH ₃)	30
2.3.1 Determinação de N-NH₃ em águas pelo método ISE	30
2.4 CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO PARA DETERMINAR NITRATO (N-NO ₃ ⁻¹)	30
2.4.1 Determinação de N-NO₃⁻¹ em águas pelo método ISE	31
2.4.2 Determinação de N-NO₃⁻¹ em extratos de solos pelo método ISE	32
2.5 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	32
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
3.1 CONCENTRAÇÃO DE N-NH ₃ E N-NO ₃ ⁻¹ EM ÁGUA DE RIOS DO OESTE DO PARANÁ	33
3.2 CONCENTRAÇÃO DE N-NO ₃ ⁻¹ EM ÁGUAS DE RIOS DO OESTE DO PARANÁ	34
3.3 CONCENTRAÇÃO DE N-NO ₃ ⁻¹ NOS EXTRATOS DE SOLOS	35
4 CONCLUSÕES	40
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41
CAPÍTULO II	43
PERDA DE NITROGÊNIO (N-NH₃) POR VOLATILIZAÇÃO EM LATOSSOLO VERMELHO EUTROFÉRICO TRATADO COM DEJETO DE SUÍNOS	43
Resumo	43
NITROGEN (N-NH₃) LOSS BY VOLATILIZATION IN AN EUTROFERRIC RED LATOSOL, TREAT WITH SWINE DEJECTION	44
Abstract	44
1 INTRODUÇÃO	45
1.1 HIPÓTESE DE TRABALHO	50

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	50
2 MATERIAL E MÉTODOS	51
2.1 CARACTERIZAÇÃO DO DEJETO DE SUÍNO	53
2.2 DETERMINAÇÕES DAS PERDAS DE N-NH ₃	54
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4 CONCLUSÕES	60
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
CAPÍTULO III	64
LIXIVIAÇÃO DE NITRATO (N-NO₃⁻¹) EM LATOSSOLO VERMELHO EUTROFÉRICO APÓS A APLICAÇÃO DE DEJETO DE SUÍNOS EM DIFERENTES VALORES DE pH E TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA	64
Resumo	64
LEACHING NITRATE EUTROFERRIC RED LATOSOL, AFTER APPLICATION OF SWINE DEJECTION IN DIFFERENTS PH VALUE AND ORGANIC MATTER CONTENT	65
Abstract	65
1 INTRODUÇÃO	66
1.1 HIPÓTESE DE TRABALHO	68
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	68
2 MATERIAL E MÉTODOS	69
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
4 CONCLUSÕES	76
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
CAPÍTULO IV	79
FITODISPONIBILIDADE DE COBRE EM LATOSSOLO VERMELHO EUTROFÉRICO APÓS APLICAÇÃO DE DEJETO DE SUÍNO	79
Resumo	79
COPPER AVAILABILITY IN AN EUTROFERRIC RED LATOSOL AFTER APPLICATION OF SWINE DEJECTION	80
Abstract	80
1 INTRODUÇÃO	81
1.1 O ELEMENTO COBRE	81
1.2 O COBRE NOS SOLOS	82

1.3 O COBRE NA PLANTA	85
1.4 O COBRE PARA OS ANIMAIS	85
1.5 COBRE NOS DEJETOS DE SUÍNOS	86
1.6 HIPÓTESE DE TRABALHO	88
1.7 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	88
2 MATERIAL E MÉTODOS	89
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	92
3.1 MATÉRIA SECA NA PARTE AÉREA E NAS RAÍZES DE MILHO	92
3.2 COBRE NA PARTE AÉREA E NAS RAÍZES DE MILHO	97
3.3 COBRE NO SOLO APÓS A APLICAÇÃO DE DEJETO DE SUÍNO	101
3.4 OS NUTRIENTES NA PARTE AÉREA E NAS RAÍZES DO MILHO, APÓS A APLICAÇÃO DE DEJETO DE SUÍNO	102
4 CONCLUSÕES	109
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Composição média de dejetos de suínos estudados por diversos autores	5
Quadro 1 – Comparação de três métodos na determinação de nitrato em extratos de solos	25
Quadro 2 – Local de coleta, pH e condutividade elétrica das águas para determinações de Amônia (N-NH ₃) e Nitrato N-NO ₃ ⁻¹	27
Quadro 3 – Locais de coletas dos solos para determinação de N-NO ₃ ⁻¹ pelo método Kjeldahl e ISE	28
Quadro 4 – Análise química e condutividade elétrica dos solos utilizados na determinação de N-NO ₃ ⁻¹	29
Quadro 5 – Concentração de N-NH ₃ em águas de rios do Oeste do Paraná, utilizando o método do eletrodo seletivo (ISE)	33
Quadro 6 – Análise de Variância para concentração de N-NO ₃ ⁻¹ , em água, determinada pelo método Kjeldahl e eletrodo seletivo (ISE)	34
Quadro 7 – Teste de Tukey para concentração de N-NO ₃ ⁻¹ , desvio padrão e coeficiente de variação das águas do Oeste do Paraná, determinadas pelo método Kjeldahl e eletrodo seletivo (ISE)	34
Quadro 8 – Análise de variância para a concentração de N-NO ₃ ⁻¹ em extratos de solos, pelos métodos Kjeldahl e ISE	36
Quadro 9 – Concentração de N-NO ₃ ⁻¹ , desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%), provenientes das diferentes amostras de solos, analisadas pelos métodos Kjeldahl e ISE	37
Quadro 1 – Características químicas das camadas do Latossolo Vermelho eutroférico	52
Quadro 2 – Capacidade de tamponamento de um Latossolo Vermelho eutroférico	52
Quadro 3 – Caracterização do dejetos de suínos aplicado no solo	54

Quadro 4 –	Análise de variância para volatilização de N-NH ₃ em Latossolo Vermelho eutroférico com três teores de matéria orgânica, após aplicação de dejetos de suíno	56
Quadro 5 –	Perdas por volatilização de nitrogênio (N-NH ₃) em mg volatilizada, desvio padrão, coeficiente de variação, relação entre matéria orgânica e N-NH ₃ e entre CTC e N-NH ₃ , em Latossolo Vermelho eutroférico com diferentes valores de pH e teores de matéria orgânica, após aplicação de dejetos de suínos	58
Quadro 1 –	Análise de variância da quantidade de nitrato (N-NO ₃ ⁻¹) lixiviada em três camadas de Latossolo Vermelho eutroférico	70
Quadro 2 –	Perdas acumuladas de N-NO ₃ ⁻¹ (mg L ⁻¹) por lixiviação, desvio padrão e coeficiente de variação em Latossolo Vermelho eutroférico, após 35 dias da aplicação de dejetos de suínos	71
Quadro 3 –	Comparações entre as perdas médias de N-NO ₃ ⁻¹ em Latossolo Vermelho eutroférico nos diferentes valores de pH pelo teste de Tukey a 1% de probabilidade	72
Quadro 1 –	Propriedades químicas das duas camadas de um Latossolo Vermelho eutroférico, utilizadas para o cultivo de milho em casa de vegetação, nas quais foram aplicados dejetos de suíno	90
Quadro 2 –	Análise de variância da matéria seca, teores de cobre na parte aérea e nas raízes na cultura do milho (<i>Zea mays</i>) e cobre total disponível no solo em duas camadas de Latossolo Vermelho eutroférico após aplicação de dejetos de suíno	93
Quadro 3 –	Produção de matéria seca, teores de cobre na parte aérea e nas raízes de plantas de milho e teores de cobre no solo após adição de doses de cobre em Latossolo Vermelho eutroférico com diferentes teores de matéria orgânica	94
Quadro 4 –	Correlações de Pearson entre matéria seca e nutriente da parte aérea com matéria seca e nutriente das raízes, em um Latossolo Vermelho eutroférico com dois teores de matéria orgânica	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	–	Etapas das transformações do nitrogênio	12
Figura 1	–	Relação entre a concentração de N-NO_3^{-1} mg L^{-1} , em águas obtidas pelos métodos Kjeldahl e ISE	35
Figura 2	–	Relação entre a concentração de N-NO_3^{-1} e a condutividade elétrica em águas e extratos de solos, determinadas pelo método Kjeldahl e ISE	38
Figura 3	–	Relação entre o pH e a concentração de N-NO_3^{-1} em mg L^{-1} em águas e extratos de solos	39
Figura 1	–	Etapa inicial da mineralização de materiais orgânicos no solo	45
Figura 2	–	Esquema representativo da unidade experimental utilizada para captar amônia volatilizada	55
Figura 1	–	Nitrato (N-NO_3^{-1}) lixiviado em três teores de matéria orgânica em diferentes valores de pH de um Latossolo Vermelho eutroférico, em trinta e cinco dias extrações	73
Figura 2	–	Concentrações acumuladas em trinta e cinco dias de N-NO_3^{-1} lixiviadas em cada teor de matéria orgânica e pH, após adição de dejetos de suíno	75
Figura 1	–	Produção de matéria seca da parte aérea (g vaso^{-1}) em função de doses de cobre, aplicadas em Latossolo Vermelho eutroférico com diferentes teores de matéria orgânica	96
Figura 2	–	Teores de cobre na parte aérea da planta de milho cultivada em um Latossolo Vermelho eutroférico com $8,6 \text{ mg dm}^{-3}$ de matéria orgânica, após receber doses de cobre e dejetos de suíno	99
Figura 3	–	Teores de cobre nas raízes da planta de milho cultivada em Latossolo Vermelho eutroférico com $34,09$ e $8,6 \text{ mg dm}^{-3}$ de matéria orgânica, após receber doses de cobre e dejetos de suíno	100

Figura 4	– Teores de cobre no solo classificado como Latossolo Vermelho eutroférico, com dois teores de matéria orgânica, após adição de dejetos de suíno e enriquecimento com sulfato de cobre	102
Figura 5	– Correlação entre matéria seca da parte aérea e matéria seca das raízes de milho cultivado em Latossolo Vermelho eutroférico com 34,09 e 8,6 mg dm ⁻³ de matéria orgânica	104
Figura 6	– Correlação entre matéria seca na parte aérea com fósforo e cálcio nas raízes de milho cultivado em Latossolo Vermelho eutroférico com 34,09 e 8,6 mg dm ⁻³ de matéria orgânica	105
Figura 7	– Correlação entre matéria seca nas raízes e manganês, magnésio, potássio e fósforo na parte aérea de milho cultivado em Latossolo Vermelho eutroférico com 34,09 e 8,6 mg dm ⁻³ de matéria orgânica	106
Figura 8	– Correlação entre fósforo nas raízes e os nutrientes: magnésio, potássio e manganês na parte aérea de milho cultivado em Latossolo Vermelho eutroférico com 34,09 mg dm ⁻³ de matéria orgânica	106
Figura 9	– Correlação entre cálcio na parte aérea e zinco nas raízes de milho cultivado em Latossolo Vermelho eutroférico com 8,6 mg dm ⁻³ de matéria orgânica	107
Figura 10	– Correlação entre cobre na parte aérea e cálcio nas raízes de milho cultivado em Latossolo Vermelho eutroférico com 8,6 mg dm ⁻³ de matéria orgânica	108

RESUMO

SEIDEL, Edleusa Pereira. Universidade Estadual de Maringá, março de 2005. **Dinâmica do nitrogênio e disponibilidade de cobre em latossolo vermelho eutroférico tratado com dejetos de suíno**. Prof. Orientador: Antonio Carlos Saraiva da Costa. Professores Co-orientadores: Cássio Antônio Tormena e Antônio Carlos Andrade Gonçalves.

Atualmente, existe uma consciência dos impactos que os sistemas de produção de animais confinados exercem sobre o ambiente, especialmente nas regiões que concentram estas atividades. As concentrações de dejetos em determinadas áreas podem causar contaminações das águas, especialmente por nitratos e cobre. O presente experimento foi desenvolvido no ano de 2004, na Universidade Estadual de Maringá-PR. O trabalho teve por objetivo avaliar a dinâmica do nitrogênio e a disponibilidade de cobre, tratados com dejetos de suínos em Latossolo Vermelho eutroférico. No primeiro trabalho, determinaram-se, por meio dos métodos ISE e Kjeldahl, as concentrações de N-NH_3 e N-NO_3^{-1} em água de nove rios da região Oeste do Paraná e também foram determinadas as concentrações de N-NO_3^{-1} em diferentes extratos de solo, usando-se para isto os mesmos métodos. As concentrações de N-NO_3^{-1} em águas, determinadas pelo método ISE e Kjeldahl, não diferiram significativamente entre si. No entanto, as concentrações de N-NO_3^{-1} em extratos de solos determinadas pelo método ISE e Kjeldahl foram significativamente diferentes. Estas diferenças ocorreram devido à alta condutividade elétrica dos extratos, que afetam o eletrodo seletivo de nitrato. No segundo trabalho, avaliaram-se as perdas por volatilização de N-NH_3 após a adição de dejetos de suíno em um Latossolo Vermelho eutroférico com três teores de matéria orgânica (34,09, 22,36 e 8,6 mg dm^{-3}). Verificou-se que o pH exerceu influência nas perdas de N-NH_3 em Latossolo Vermelho eutroférico após a adição de dejetos de suíno e que o teor de matéria orgânica do solo não interferiu nas perdas de N-NH_3 por volatilização. As perdas de N-NH_3 foram 20% menores nos tratamentos com pH 4,0, quando comparadas com os

demais valores de pH. No terceiro trabalho, determinaram-se as perdas de N-NO_3^{-1} por lixiviação no mesmo sistema utilizado para determinar as perdas de N-NH_3 . Constataram-se diferenças significativas nas concentrações de N-NO_3^{-1} lixiviado nos diferentes teores de matéria orgânica e pH. A camada com maior teor de matéria orgânica apresentou as maiores perdas acumuladas e, dentro dos valores de pH estudado, o pH 7,0 apresentou as maiores perdas. No quarto trabalho, o objetivo foi verificar se os teores de matéria orgânica interferem na absorção de cobre pela planta do milho e, conseqüentemente, na produção de matéria seca. Foram adicionados no solo dejetos de suíno e doses de sulfato de cobre (100, 200, 300 e 400 mg dm^{-3}). Constatou-se que houve diferenças significativas na produção de matéria seca tanto entre os dois teores de matéria orgânica, quanto nos tratamentos, sendo que a melhor produção de matéria seca se deu na camada com maior teor de matéria orgânica (34,09 mg dm^{-3}). Os teores de cobre na parte aérea, em todos os tratamentos, ficaram dentro do limite considerado ideal. Os teores de cobre nas raízes foram elevados, demonstrando que as raízes funcionaram como filtros que impediram a translocação do cobre para a parte aérea.

Palavras-chave: dejetos de suíno, lixiviação, volatilização, ISE.

ABSTRACT

SEIDEL, EDLEUSA PEREIRA: University of Maringá, março de 2005. **Dynamics nitrogen and the copper availability in na Eutroferric Red Latosol after addition of swine dejection.** Adviser: Antonio Carlos Saraiva da Costa. Commitees Members: Cássio Antônio Tormena and Antônio Carlos Andrade Gonçalves.

Nowadays, there is awareness of the impact that of confined animal production exercise on the environment, especially in the areas that concentrate these activities. The concentration of dejections in certain areas can cause contamination of the water, especially by nitrates. The present work was developed in 2004, at the State University of Maringá-PR and had the objective to evaluate the nitrogen dynamics and the copper availability from swine liquid dejections in an Eutroferric Red Latosol. In the first work the $N\text{-NO}_3^-$ and $N\text{-NH}_3$ concentrations were determined in nine water rivers of the west region of Paraná, by the ISE and Kjeldahl methods. It was also determined $N\text{-NO}_3^-$ concentration in different soil extracts by the same methods. The concentrations of $N\text{-NO}_3^-$ in the rivers water, determined by ISE and Kjeldahl methods weren't significantly differences among them, although, the concentrations in the soil extracts measured by the ISE method in relation to the Kjeldahl method, were significantly differences among them, due to the high electric conductivity of the extracts that affected the nitrate selective eletrode. The second work evaluated the $N\text{-NH}_3$ volatilization losses after the addition of the liquid swine dejection in an Eutroferric Red Latosol with three organic matter contents (34.09, 22.36 and 8.6 mg dm^{-3}). It was verified that the pH influenced in the $N\text{-NH}_3$ losses, after the addition of the liquid swine dejection and that the organic matter content of the soils didn't interfere in the $N\text{-NH}_3$ volatilization losses. The $N\text{-NH}_3$ losses were 20% smaller in the pH 4,0 soil treatment compared to the others soil pH values. The third work determined the $N\text{-NO}_3^-$ leaching losses measured in the same system used to determine the $N\text{-NH}_3$ losses. Statistical significant differences were verified in the concentrations of $N\text{-NO}_3^-$ leached in the soils

with different organic matter contents and pH values. The soil with the larger organic matter content had the largest nitrate accumulated losses, and among the studied pH values, the soil with pH 7.0 presented the largest losses. The fourth work evaluated the organic matter effect on the copper absorption by the corn crop and consequently in the dry matter production. The soil received the swine liquid dejection along with different doses of copper sulphate (100, 200, 300 and 400 mg dm⁻³). It was verified that there were significant differences in the dry matter production of among the soils with different organic matter content, as well as in the treatments, and the biggest dry matter production was observed in the soil with the largest organic matter content (34.09 mg dm⁻³). The copper contents in the shoot, in all treatments, were smaller than the concentration limit considered ideal. The copper content in the roots were high, demonstrating that the roots acted as filters, impeding the translocation of the copper to the shoot.

Keywords: swine dejection, leaching, volatilization, ISE.

1 INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente, o mundo vem passando por sérios problemas ambientais. Há previsões assustadoras no que se refere à falta de água potável, ou mesmo a sua contaminação com agrotóxicos, fosfatos e nitratos. Todos estes problemas ambientais são provenientes de um gerenciamento inadequado dos sistemas de produção industrial e produtivo, bem como das políticas sócio-econômicas utilizadas para o crescimento econômico, sistema de produção este que é imposto por uma sociedade consumista que visa apenas à exploração do meio ambiente, gerando, desta forma, muitos resíduos, os quais o ambiente não tem capacidade de suporte para incorporá-los.

Há necessidade, portanto, de revertermos este quadro caótico, garantindo, desta forma, a sobrevivência da própria humanidade. O homem, diante destas constatações pessimistas de seu futuro, deverá ter uma visão menos egocêntrica do mundo e passar a vê-lo de uma forma mais holística, buscando a inter-relação harmoniosa com o meio em que vive e garantindo, assim, o bem estar das gerações futuras.

O processo de produção de carne suína não é diferente de outros processos produtivos. No Brasil, ele, geralmente, está concentrado em algumas regiões e gera grandes quantidades de dejetos, os quais o ambiente não consegue degradar, sem causar poluição. Os danos são associados às elevadas quantidades de nutrientes que se tornam presentes por causa deste acúmulo, tais como de nitratos e fosfatos e zinco e cobre que causam contaminações ao meio ambiente.

O nitrogênio é um dos mais caros e o mais dinâmico dos macronutrientes do solo (KIEHL, 1985). Este elemento pode ser encontrado em abundância nos dejetos de suínos. Sua utilização pode minimizar os custos com a utilização de adubos químicos. Todavia, o constante uso dos dejetos tem sido contestado, devido aos danos que provoca ao meio ambiente. Por isso, estudar a dinâmica do nitrogênio nos solos, após a aplicação de dejetos de suínos, maximizando seu uso na agricultura, é de fundamental importância.

1.1 HIPÓTESE GERAL

A dinâmica das diferentes formas de nitrogênio presentes no solo é influenciada pelas características químicas dos solos, como o teor de matéria orgânica e o pH da solução do solo.

1.2 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar o desempenho do método eletrodo seletivo para íons para determinar N-NH_3 e N-NO_3^{-1} em água e extrato de solo.

Avaliar as perdas de N-NH_3 por volatilização e as perdas de N-NO_3^{-1} por lixiviação em um Latossolo Vermelho eutroférico com diferentes teores de matéria orgânica e de pH.

Avaliar a fitodisponibilidade de cobre na planta de milho, após a aplicação do dejetos de suíno.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS NA AGRICULTURA

O resíduo é a sobra de qualquer processo, seja ele de indústria, de animais ou de residência. Para Cardoso et al. (1992), os resíduos orgânicos têm sido utilizados há séculos para melhorar a produção agrícola, por meio da sua incorporação direta ao solo. No entanto, a microbiota do solo possui capacidade limitada para mineralizar esses resíduos, de forma que sua aplicação excessiva é capaz de poluir o solo.

Alguns autores estudaram a viabilidade da utilização de resíduos na lavoura, constatando melhorias nas características físicas e químicas do solo e, geralmente, aumento na produtividade de culturas, em comparação com o uso de adubação química (ALVES et al., 1999; KUEPPER, 2000). Todavia, a aplicação de resíduos industriais, muitas vezes, aumenta os teores de metais pesados no solo (OLIVEIRA et al., 2002; RIBEIRO FILHO, 2001; AMARAL SOBRINHO et al., 1997).

2.1.1 Os resíduos vegetais

Somente as bactérias autotróficas e as plantas clorofiladas são capazes de sintetizar a matéria orgânica a partir de elementos minerais e dos compostos simples. Quando a matéria orgânica sintetizada pelas plantas é ingerida pelos animais, inicia-se o processo de mineralização, isto é, uma parte dos componentes é destruída e seus elementos químicos formam compostos minerais mais simples.

Os resíduos de plantas ou de animais adicionados ao solo, em condições favoráveis, sofrem decomposição pelos microrganismos como bactérias, fungos, actinomicetos, protozoários, algas e outros organismos, como minhocas e insetos. Devido a esta mineralização, ocorre a liberação de nutrientes, como nitrogênio, fósforo, potássio, dentre outros. Os nutrientes da

matéria orgânica passam da forma imobilizada para a forma mineralizada, prontamente disponível para as plantas.

Os resíduos vegetais são ricos em água. Em média, possuem de 60 a 90% de água. Dependendo da espécie vegetal, da parte da planta e do grau de maturação, a proporção de compostos minerais é de 1 a 10% (KIEHL, 1985). Para Brady (1989), a composição geral na matéria seca dos compostos orgânicos vegetais é de 60% de carboidratos, 25% de ligninas, 10% de proteínas e 5% de gorduras, ceras e taninos.

O grau de decomposição dos compostos orgânicos varia de acordo com a sua composição. Os primeiros elementos a se decomporem são os açúcares, amidos e proteínas simples; os segundos, as proteínas brutas; depois, a hemicelulose e a celulose; e, finalmente, as ligninas, as gorduras, as ceras etc. (BRADY, 1989).

2.1.2 Os dejetos de suínos

A composição dos dejetos de suínos é muito variável, pois depende, e muito, do manejo utilizado pelo criador. Os dejetos de suínos resultam da mistura de fezes, urina, água de lavagem das baias, restos de rações, pó e pêlos dos animais. O volume de dejetos produzidos diariamente por animal é, em média, de 8,6 litros (OLIVEIRA, 1993; KONZEN, 1983) nas diferentes fases de produção. As diluições dos dejetos se alteram consideravelmente, conforme o manejo utilizado na granja. Os dejetos suinícolas possuem elevada carga de material orgânico e sua utilização na agricultura necessita de tratamento prévio, diminuindo desta forma sua capacidade poluidora.

Existem vários sistemas de tratamento que podem ser utilizados para diminuir a carga poluidora dos dejetos, tais como lagoas anaeróbias, facultativas e aeróbias; separação mecânica de sólidos, compostagem e biogás, dentre outros. A grande maioria dos produtores utiliza o sistema de lagoas de estabilização, principalmente devido aos baixos custos de exploração e facilidade de operação deste processo. Os dejetos também podem ser utilizados na agricultura sem tratamentos prévios, aumentando o risco de poluir o ambiente.

2.1.2.1 Os dejetos como adubo para as culturas

De acordo com Seganfredo (1997), os dejetos de suínos têm sido utilizados como fertilizante do solo, pois possuem nutrientes que podem ser absorvidos pelas plantas da mesma forma que aqueles dos fertilizantes químicos. Todavia, estes dejetos possuem composição química muito variável. O teor de matéria seca no dejetos como fertilizante líquido não vai além de 8%, sendo mais comum que esteja entre 4 a 6,5% (OLIVEIRA, 1993), enquanto os fertilizantes químicos são formulados para as condições específicas de cada cultura e solo.

Dois fatores limitam a aplicação de dejetos em áreas agrícolas ou de pastejo: a carga hidráulica suportada pelo solo, no caso de sistemas semi-sólido ou diluído, e a carga de nutrientes suportada pelo solo e cultura (MOORE; HART, 1997 apud SIMAS, 2000). No Brasil, esta aplicação ainda não é limitada, mas, segundo Jongbloed et al. (1998), em vários países, a legislação limita o uso de esterco ou o número de animais por hectare de área cultivada.

Os dejetos de suínos podem ser utilizados como fertilizantes do solo, porque são ricos em nutrientes. No Quadro 1, são apresentados dados químicos de dejetos de suínos estudados por diferentes autores.

Quadro 1 – Composição média dos dejetos de suínos (mg L^{-1}) estudados por diversos autores.

Parâmetros	Konzen (1983)	Duarte et al. (1992)	Sevrin et al. (1995)
pH	6,94	7,46	----
DQO	98640	21670	80000
DBO ₅ total	52270	7280	40000
NTK	6000	2150	8100
N-NH ₄	----	1420	3400
P Total	2500	----	7100
Sólidos Totais	90000	----	82000
Sólidos Voláteis	75050	----	----

Fonte: Silva (1996).

Os dejetos, quando utilizados corretamente, podem promover a recuperação da fertilidade e a melhoria das condições físicas do solo; tornando-os mais permeáveis e com maior capacidade de retenção de água, facilitando, assim, a penetração das raízes das plantas (KONZEN, 1983; MIRANDA, 2001). Estas melhorias podem gerar ganhos econômicos para os produtores rurais, sem comprometer a qualidade do solo e do meio ambiente. Para isso, é fundamental a elaboração de um plano técnico de manejo e adubação, considerando a composição química dos dejetos, a área a ser utilizada, a fertilidade, o tipo de solo e as exigências da cultura a ser implantada.

De acordo com Seganfredo (2000), a quantidade de dejetos de suínos a ser aplicada por cultura deve obedecer a alguns critérios, tais como a aplicação do dejetos para suprir, numa única aplicação, uma quantidade de N igual àquela que as plantas retiram do solo durante todo o seu ciclo. Quando utilizado este critério, todos os demais nutrientes estarão em excesso. Outro critério é a aplicação do dejetos para suprir o nitrogênio de base, complementando-se os demais. O nitrogênio é calculado de acordo com a adubação de base. O restante dos nutrientes poderá ser fornecido através de uma adubação planejada, utilizando-se fertilizantes químicos. O terceiro critério é que a quantidade de dejetos a ser aplicada deve ser limitada pelo elemento crítico. Se o objetivo for a manutenção da qualidade ambiental, a alternativa indicada é limitar a quantidade de dejetos em função do elemento crítico, ou seja, aquele que foi absorvido em menor quantidade: no caso, o cobre, em todas as culturas. O último critério para determinar a quantidade de dejetos a ser aplicado é o teor de fósforo. Por este critério, o acúmulo de nutrientes será menor do que pelo critério do nitrogênio.

O acúmulo de P e K, dado pelo uso de grandes quantidades de dejetos animais por períodos longos, pode causar um desbalanço de nutrientes. O efeito do acúmulo excessivo de P disponível nos solos induz deficiências de zinco. O excesso de potássio causa deficiência de cálcio e magnésio. O acúmulo de potássio e sódio, nas formas trocáveis, nos solos, causa desagregação e diminuição na estabilidade da estrutura do solo (SEGANFREDO, 1997).

De acordo com Scherer et al. (1986), o fósforo, combinado com compostos orgânicos e sua mineralização gradual durante o ciclo da cultura, faz com que fique no solo menos sujeito às reações de adsorção e fixação aos óxidos de ferro e alumínio. Além disso, os ácidos orgânicos dos dejetos podem competir com os íons fosfatados pelos sítios de adsorção dos argilominerais, mantendo no solo uma maior disponibilidade de fósforo para as plantas.

De acordo com Oliveira (1993), quando o dejetos líquido de suíno é aplicado em grande quantidade no solo durante vários anos, poderá ocorrer sobrecarga da capacidade de filtração do solo e retenção dos nutrientes do esterco. O fósforo contido nos dejetos difunde-se mais rapidamente nos solos arenosos que o contido nos fertilizantes comerciais, pois a matéria orgânica do dejetos favorece a solubilização dos fosfatos.

Segundo Ernani et al. (1994), a disponibilidade dos nutrientes provenientes dos dejetos de suínos é variável: alguns se tornam rapidamente disponíveis, pois as frações orgânicas oferecem diferentes resistências à decomposição. A fração nitrogenada é uma das primeiras a ser decomposta e sua taxa de mineralização varia com a natureza dos materiais, com o tipo de solo, com a temperatura e com a atividade microbiana.

Scolari (1997) e Aumaitre et al. (1997) afirmam que o grande problema para a viabilização da adubação com dejetos suinícola é torná-lo menos diluído, reduzindo, assim, o volume a ser destinado à lavoura, visando, principalmente, a diminuir os custos de armazenagem e transporte e aumentar a concentração de nutrientes por unidade de volume.

Para aplicação dos dejetos como adubo na agricultura, devem ser utilizados equipamentos que permitam as distribuições das quantidades recomendadas. Os sistemas mais usados são o conjunto de aspersão com canhão, que permite maior eficiência quando o dejetos está muito diluído, e o conjunto trator e tanque distribuidor.

2.1.2.2 Os dejetos de suínos e a poluição ambiental – contaminação do solo

Quando os dejetos não são tratados e são lançados diretamente nos mananciais, provocam muitos transtornos ao ambiente ou, então, são levados até os mananciais e podem causar sérios problemas ambientais. De acordo

com William et al. (2000), os lançamentos de dejetos no ambiente podem causar vários danos:

- Contaminação: introdução na água de substâncias nocivas à saúde da espécie de vida aquática, por meio de patógenos, dos quais destacam *Helicobacter pylori*, *Campylobacter*, *Salmonella* e certos metais pesados.
- Assoreamento: acúmulo de substâncias orgânicas nos corpos d'água, provocando a redução na profundidade e no volume útil dos mesmos.
- Eutrofização: fertilização excessiva da água por recebimento de nutrientes (nitrogênio, fósforo, dentre outros), causando o crescimento excessivo de algas e plantas aquáticas.
- Acidificação: abaixamento do pH.

Jongbloed et al. (1998), Seganfredo (2000) e Ernani et al. (2001) citam que as aplicações sucessivas de esterco em uma mesma área provocam o acúmulo de metais pesados nos extratos superiores e lixiviação de nitratos, causando a contaminação dos solos e sérios danos ao ambiente.

De acordo com Kuepper (2000), a aplicação sucessiva de esterco causa um desbalanceamento dos nutrientes, bem como a contaminação do meio ambiente por meio de hormônios, antibióticos, resíduos de pesticidas, doenças e outras substâncias orgânicas.

Segundo Oliveira (1993), a aplicação permanente de esterco líquido excessivamente diluído ou a precipitação constante após a aplicação do esterco aceleram o carregamento dos nutrientes para camadas mais profundas. Os teores de nitrato detectados no lençol freático de terras tratadas com altos níveis de esterco líquido durante vários anos, na dose de $160 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$, foram dez vezes maiores que os encontrados nas terras não tratadas.

De acordo com Kuepper (2000), o excesso de N-NO_3^{-1} proveniente da agricultura na Bacia do Mississipi (adubação química e orgânica) é a principal causa da zona morta no Golfo do México. Costa et al. (1996) verificaram que, na Espanha, os locais onde se cultivam olerícolas são os lugares que mais concentram nitratos na profundidade de seis metros, dado o grande uso de nitrogênio orgânico e irrigação.

Os dejetos também possuem substâncias farmacológicas que são prejudiciais ao ambiente. Novaes (2002) cita que pesquisas recentes mostram que bactérias saídas dos organismos de animais estão transmitindo bactérias

do solo, através das águas subterrâneas, genes super-resistentes a antibióticos. Essas bactérias podem migrar também para o organismo humano, através da água e disseminar várias doenças. O texto publicado no site G14 (sem autor) afirma que os efluentes podem ter grande quantidade de organofosforados, ivermectinas e o amitraz. As ivermectinas, quando administradas por via oral, são eliminadas numa grande percentagem nas fezes e podem afetar o desenvolvimento de besouros que utilizam os excrementos para a sua reprodução e desenvolvimento. Elas apresentam, também, efeitos tóxicos sobre minhocas terrestres.

De acordo com Oliveira (1993), os dejetos podem contaminar as águas por organismos patogênicos que são excretados através da urina e fezes, sendo que os patógenos não são erradicados. As principais doenças causadas pelos despejos dos efluentes de animais nos rios são salmonelose, leptospirose, febre aftosa, hepatite e peste suína clássica.

Outro efeito negativo resultante das explorações de suínos são as produções de gases com elevados odores. Estes efeitos negativos dos odores são sentidos, principalmente, sobre os próprios animais das explorações, sobre os trabalhadores das granjas suinícolas, residentes nas áreas circundantes às explorações, sobre a atmosfera e sobre o meio ambiente em redor.

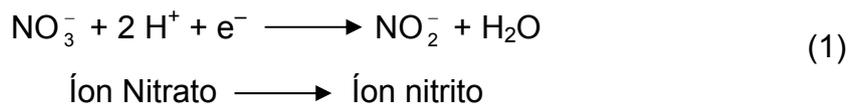
O nitrogênio também pode poluir o ar na forma de amônia, podendo, desta forma, causar a chuva ácida ou colaborar com o odor dos dejetos, tornando-os um problema ambiental ainda maior, particularmente em áreas próximas de populações. Da degradação dos dejetos, resulta ainda a produção do gás sulfeto de hidrogênio (H_2S), um gás produzido anaerobicamente e que pode causar a morte, quando em concentrações superiores a 400 mg L^{-1} .

De acordo com Aumaitre et al. (1997), Penz Junior et al. (2002), Sutton et al. (1986) e Williams (1995), os nutricionistas podem formular rações que permitem melhor aproveitamento dos nutrientes, reduzindo, assim, a perda de amônia (NH_3), bem como a diminuição de odor. Alguns destes cuidados são: formular rações com menor taxa de segurança com relação à quantidade de nitrogênio; dividir em mais fases o crescimento, para que as rações possam ser feitas de acordo com a necessidade de cada fase; formular rações com base em nutrientes digestíveis; formular dietas para suínos com base em aminoácidos digestíveis; trabalhar com genótipos de suínos com capacidade

de crescimento rápido, pois estes podem ter uma redução na excreção de nitrogênio e fósforo na ordem de 5 a 15%, e aumentar a digestibilidade das dietas por meio do uso de ingredientes com alta digestibilidade: é o caso de usar enzimas exógenas, que são adicionadas às dietas, entre elas, a fitase, que digere o fósforo orgânico e os polissacarídeos não amídicos (xilanase e beta glicanase).

2.1.2.2.1. *Efeitos do nitrato na saúde humana*

O problema do nitrato é que ele pode ser reduzido a nitrito no interior do organismo humano, especialmente, nos bebês de menos de três meses de idade, provocando a chamada “síndrome do bebê azul” (BATALHA, 1977). O Processo patológico pode ser explicado brevemente na equação 1.



No organismo, quando o nitrato é reduzido a nitrito, ele causa a oxidação, tornando o Fe^{2+} em Fe^{3+} da fração heme da hemoglobina, convertendo-a em metahemoglobina, que tem capacidade reduzida de transportar o oxigênio do sangue dos pulmões para o resto do corpo. A hemoglobina se encarrega de transportar o oxigênio através dos vasos sanguíneos e capilares, mas a metahemoglobina não é capaz de captar e ceder oxigênio de forma funcional, ocasionando deficiências de oxigenação e mesmo a morte. De acordo com Batalha (1977), durante os anos de 1947 a 1950, foram registrados, no Estado de Minnesota (EUA), 139 casos de metahemoglobinemia, devido a nitratos encontrados em águas de poços rurais; incluindo 14 mortos.

Segundo Baird (2002), nas comunidades de Nebraska, constatou-se um aumento no aparecimento de linfoma do tipo não-Hodgkin em pessoas que beberam água potável com níveis mais elevados de nitrato. Alguns cientistas têm advertido que o excesso de íons nitrato na água potável e nos alimentos pode levar a um aumento na incidência de câncer de estômago em seres

humanos. Isto ocorre, porque alguns desses íons são convertidos em nitritos no estômago. Os nitritos podem reagir com aminas para produzir N-nitrosaminas, compostos conhecidos por sua ação carcinogênica em animais (equação 2).



De acordo com Baird (2002), os compostos nos quais o R é o grupo metila (CH₃) são de interesse não apenas pela sua produção no estômago e ocorrência em alimentos e bebidas (queijos, bacon frito, carne e peixe defumado e cerveja), mas também como poluente ambiental da água potável. Ele é chamado de n-nitrosodimetilamina (NDMA), sendo capaz de alterar o código genético pela síntese de proteínas na célula.

Embora a produção comercial de NDMA venha sendo gradualmente eliminada, ela pode se formar como subproduto, devido ao uso de aminas em processos industriais, à fabricação de pneus de borracha, ao curtimento do couro e à produção de pesticida.

2.2 NITROGÊNIO NA AGRICULTURA

O nitrogênio é um dos elementos mais abundantes na natureza. Estima-se que, em volume, constitui cerca de 78% dos gases da atmosfera. Todavia, é baixa a ocorrência de depósitos deste mineral na terra (MELLO et al., 1983). O nitrogênio chega até os sistemas produtivos de três formas: a primeira é por fixação não simbiótica de organismos que utilizam matéria orgânica como fonte de energia. Estes organismos obtêm o N elementar do ar e do solo. Ao morrerem, deixam este elemento na forma orgânica. Eles não fazem associações com plantas superiores. Como exemplos, podemos citar as bactérias (*Azotobacter spp*, *Beijerinckia spp*, *Clostridium* etc.) e as algas azul-verdes (*Nostacaceae*, *Rivulareaceae* etc.).

A segunda forma pela qual o nitrogênio chega até aos sistemas produtivos é através da fixação simbiótica. Esta fixação ocorre através de

bactérias que são capazes de formar associações com plantas superiores e viverem simbioticamente. Através de nódulos, elas efetuam a fixação de N do ar ao solo, sendo os gêneros *Rhizobium*, *Bradyrhizobium* e *Azorhizobium* os mais importantes. Alguns fatores afetam esta fixação, tais como a quantidade de bactérias apropriadas para que haja fixação, a quantidade de N combinado do solo, o pH do solo, a aeração, a umidade do solo, a temperatura e a luz.

A terceira forma ocorre através de precipitações atmosféricas, em que pequenas quantidades de N são trazidas anualmente ao solo pelas precipitações atmosféricas devido às descargas elétricas e aos fertilizantes.

De acordo com Mello et al. (1983), o nitrogênio pode ocorrer no solo na forma elementar ou na forma inorgânica, como óxido nitroso e nítrico (gases) e como amônio, nitrito e nitrato (íons). Todavia, a maior parte do nitrogênio do solo (95%) se encontra em combinações orgânicas, sendo que as principais formas disponíveis para as plantas são a nítrica e a amoniacal, das quais a nítrica é a principal forma absorvida pelos vegetais.

De uma maneira geral, todos os compostos de nitrogênio encontrados na natureza estão, de alguma forma, interligados, formando o que é comumente conhecido por ciclo do nitrogênio. O homem, com a introdução de técnicas agrícolas modernas, tem a capacidade de interferir em praticamente todos os processos deste ciclo. O nitrogênio no solo passa por uma série de transformações, mediadas por microrganismos, sem os quais estas reações não seriam possíveis. Na Figura 1, podemos visualizar as principais fases destas reações e os microrganismos responsáveis por estas transformações. O processo de transformação de N orgânico em nitrato é chamado de mineralização, que é composta pelos processos de amonificação e nitrificação (MALAVOLTA, 1981).

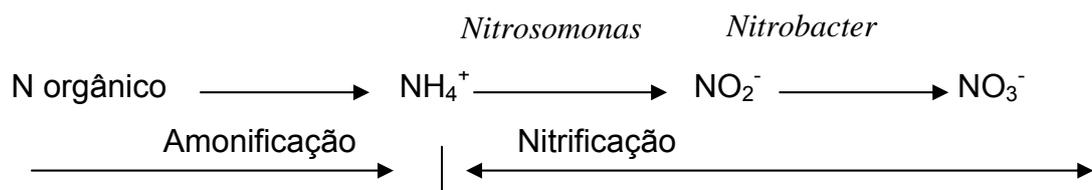


Figura 1 – Etapas das transformações do nitrogênio.

Amonificação: Este é o processo de conversão de N orgânico em amônio. Este processo pode ocorrer tanto em condições anaeróbias como aeróbias. De acordo com Cardoso et al. (1992), quando este processo ocorre em anaerobiose, as transformações são mais lentas. Uma vez estando disponível, o amônio pode seguir vários caminhos:

- a) Pode ser absorvido em quantidades razoáveis por alguns dos próprios microrganismos;
- b) Pode ser absorvido por vegetais superiores;
- c) Pode ser adsorvido pelos minerais de argila, passando a fazer parte do complexo de troca do solo;
- d) Pode ser fixado no solo pela inclusão entre as lâminas dos minerais de argila do tipo 2:1, tornando-se indisponível para as plantas;
- e) Pode ser oxidado a nitrato por certas espécies de bactérias que o utilizam como fonte de energia;
- f) Pode se perder por meio de volatilização na forma de NH_3 .

Nitrificação: A nitrificação é um processo de oxidação do amônio, transformando-o em nitrato de natureza estritamente biológica. Ele ocorre nos mais variados ambientes. Para Cardoso et al. (1992), o mesmo é de vital importância para a produtividade primária, ciclagem de nutrientes, tratamento de resíduos e qualidade das águas e da atmosfera.

A nitrificação muitas vezes ocorre muito lentamente. De acordo com Malavolta (1981), esta transformação lenta do N amoniacal em nitrato pode ocorrer devido a um número insuficiente de organismos nitrificadores ou a efeitos inibitórios, causados por alta concentração salina ou elevação de pH. Outros fatores que afetam diretamente a nitrificação são citados por Cardoso et al. (1992):

- Aeração: sendo um processo de oxidação estritamente aeróbio, a nitrificação depende da presença de oxigênio. Desta maneira, qualquer procedimento capaz de aumentar a aeração de um solo acelerará este processo.
- Temperatura: a temperatura mais favorável para o processo de nitrificação situa-se na faixa entre 26 e 32 °C.

- Umidade: a umidade exerce influência direta na nitrificação, que pode ser retardada por condições extremas de umidade, reduzidas ou saturadas.
- Calagem: a calagem estimula a nitrificação em solos ácidos. O processo de oxidação exige abundância de bases trocáveis, o que explica em parte a baixa taxa de nitrificação encontrada em solos minerais ácidos. Os microrganismos responsáveis pela nitrificação são também sensíveis a valores baixos de pH e requerem um pH na faixa de 7,0 a 7,6 para atingir seu crescimento ideal.

2.2.1 Nitrogênio em resíduos vegetais

A matéria orgânica é uma fonte importante de reserva de nitrogênio no solo. Quando as proteínas presentes nos tecidos vegetais são decompostas, liberam polipeptídios, aminoácidos e outros derivados nitrogenados, os quais podem ser utilizados por outros organismos. Os microrganismos que realizam esta decomposição necessitam de carbono e nitrogênio, devendo obedecer a uma relação entre eles. Uma relação C/N alta (33/1) favorece a imobilização e uma relação baixa (17/1) favorece a mineralização.

De acordo com Alves et al. (1994), durante os anos 60, Bremner e colaboradores investigaram exaustivamente as técnicas de análise de nitrogênio total no solo e nas plantas. Até hoje, estas técnicas são recomendadas e utilizadas em quase todos os laboratórios no mundo. A técnica básica consiste na metodologia de combustão a alta temperatura (Dumas) e de digestão úmida (Kjeldahl).

2.2.2 Nitrogênio nos dejetos de suínos

De acordo com Scherer et al. (1984), dejetos líquidos de suínos mostraram ser uma ótima fonte de nitrogênio, já que apresentam mais de 50% de nitrogênio na forma amoniacal, ou seja, prontamente disponível. Segundo Scherer et al. (1986) e Baldissera (1991), o nitrogênio é, entre os demais nutrientes presentes no dejetos, o elemento que exige maiores cuidados. Além de limitar o desenvolvimento da maioria das culturas, é o nutriente que mais está sujeito às transformações biológicas e perdas tanto na esterqueira quanto no solo.

As características físico-químicas dos dejetos são muito variáveis e estão associadas aos sistemas de manejo dos animais adotados e aos aspectos quantitativos e qualitativos das rações usadas.

De acordo com Oliveira (1993), o dejetos de suíno possui um teor de matéria seca entre 50 e 80 g L⁻¹. Esta matéria seca é composta por partículas em suspensão (grossas e finas), matéria coloidal e matéria dissolvida (sais minerais), sendo que a proporção de nitrogênio orgânico é de ¼ e ¾ de nitrogênio amoniacal, após três dias decorridos da excreção.

De acordo com Scherer et al. (1984), os adubos orgânicos apresentam, em geral, um maior efeito residual no solo que os de origem mineral. Isto ocorre devido à mineralização mais lenta dos compostos orgânicos. Portanto, os nutrientes não ficam prontamente disponíveis. O nitrogênio presente nos compostos orgânicos sofre mineralização mais lenta e podem perder menos, enquanto o N mineral que está prontamente disponível pode ser perdido facilmente por lixiviação e volatilização.

O fluxo de nitrogênio que sai e que entra em um sistema produtivo é muito importante para uma gestão correta dos dejetos. O nitrogênio excretado pelos suínos corresponde à parte do N alimentar que não ficou retido no animal sob forma de proteína corporal (suíno em crescimento) ou que foi exportada do animal na forma de leite (porcas em lactação). Van Der Peet-Schwering et al., citado por Penz Junior (2002) e Konzen (1983), demonstraram que, nas diferentes fases da produção, a retenção de nitrogênio varia de 24% a 54%. Já Oliveira (1993) cita em seus trabalhos que, do total ingerido de nitrogênio pelos suínos, de 60% a 70% são excretados (15% a 20%, nas fezes, e 45% a 50%, na urina), sendo baixo o aproveitamento deste elemento pelos suínos. Devido a este baixo aproveitamento, os nutricionistas buscam minimizar o aporte de nutrientes poluentes e maximizar o uso dos nutrientes.

Na fração sólida dos dejetos, a quase totalidade do nitrogênio se encontra fazendo parte dos compostos orgânicos e, para tornar-se disponível para as plantas, deve passar pelo processo de mineralização. A quantidade de nitrogênio mineralizado é difícil de ser dimensionada, pois depende da natureza dos compostos presentes no resíduo e das condições edafoclimáticas locais (SCHERER et al., 1995).

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, B. J. R.; SANTOS, J. C. F. dos; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M. Métodos de determinação de nitrogênio em solo e planta. In: HUNGRIA, M.; ARAUJO R. S. **Manual de métodos empregados em estudos de microbiologia agrícola**. EMBRAPA, 1994.

ALVES, W. L.; MELO, W. J.; FERREIRA M. E. Efeito do composto de lixo urbano em um solo arenoso e em plantas de sorgo. **R. Bras. Ci. Solo**, Campinas, v. 23, p. 729-736, 1999.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; OLIVEIRA de. C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduos siderúrgico. **R. Bras. Ci. Solo**, Campinas, v. 21, p. 9-16, 1997.

AUMAITRE, L. A; DOURMAD, J. Y.; YVES, H. Nutrition, Manure and Odour Control in Swine Production in Europe. **American Association of swine practitioners**, Québec City, Canadá, Mar. 1997.

BAIRD, C. **Química ambiental**. Trad. Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BALDISSERA, I. T. **Utilização do esterco de suínos como fertilizante**. Chapecó: EMPASC, 1991. 5 p.

BAVARESCO, A. S. do L. **Lagoas de aguapés no tratamento terciário de dejetos de suínos**. 1998. Tese (Doutorado)–Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

BATALHA, B. H. L. **Controle da qualidade da água para o consumo humano; bases conceituais e operacionais**. São Paulo: CETESB, 1977.

BRADY, N. C. **Natureza e propriedades dos solos**. Trad. Antônio B. Neiva Figueredo. 7. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989.

CARDOSO, E. J. B. N. et al. **Microbiologia do solo**. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do solo, 1992.

COSTA, J. L. E. et al. Contaminación de acuíferos superficiales por lavado de nitratos. In: CONGRESO NACIONAL DEL AGUA, 16., 1996, San Martín de los Andes. **Anais...** San Martín de los Andes, 1996.

ERNANI, P. R. et al. Influência de adições sucessivas de zinco na forma de esterco suíno ou de óxido no rendimento de matéria seca de milho. **R. Bras. Ci. Solo**, Campinas, v. 25, p. 905-911, 2001.

G14. **Toxidade dos efluentes suinícolas no meio ambiente.** Disponível em: <File://A:\G14.htm>. Acesso em: 10 out. 2002.

JONGBLOED, A. W.; LENIS, N. P. Environmental concerns about animal manure. **J. Anim. Sci.**, v. 76, p. 2641-2648, 1998.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos.** Piracicaba: Agronômica Ceres, 1985.

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

KUEPPER, G. **Manures for organic crop production.** Fundamentals of sustainable agriculture. ATTRA – Appropriate Technology Transfer for Rural Areas, 2000. p. 1-12.

MALVOLTA, E. **Manual de química agrícola: adubos e adubação.** 3. ed. São Paulo, 1981.

MELLO, F. A. F. et al. **Fertilidade do solo.** São Paulo: Nobel, 1983.

MIRANDA, C. R.; ZARDO, A. O.; GOSMANN, H. A. **Uso de dejetos de suínos na agricultura.** Disponível em: <file://a:\usodedejetosdesuínosnaagricultura.htm>. Acesso em: 2001.

NOVAES, Washington. **A guerra pela água limpa.** Associação Brasileira de Águas Subterrâneas – ABAS. Disponível em: <file://A:\ABAS.htm>. Acesso em: 03 out. 2002.

OLIVEIRA, P. A. (Coord.). **Manual de manejo de dejetos de suínos.** Concórdia: EMPRAPA-CNPASA, 1993. (Circular n. 27)

OLIVEIRA, F. C. et al. Fitodisponibilidade e teores de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico e em plantas de cana-de-açúcar adubadas com composto de lixo urbano. **R. Bras. Ci. Solo**, Campinas, v. 26, p. 737-746, 2002.

PENZ JUNIOR, A. M.; COUTINHO, T. Efeito da nutrição na preservação do meio ambiente. In: I CONGRESSO LATINO AMERICANO DE SUINOCULTURA, 1., 2002, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu, 2002.

RIBEIRO-FILHO, M. R. et al. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **R. Bras. Ci. Solo**, Campinas, v. 25, p. 495-507, 2001.

SEGANFREDO, M. A. **Efeito de dejetos de suínos utilizados como fertilizante orgânico, sobre as condições do solo.** Concórdia: EMBRAPA-CNPASA, 1997. 53 p.

SEGANFREDO, M. A. **A questão ambiental na utilização de dejetos de suínos como fertilizante do solo.** Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2000. 35p. (Embrapa Suínos e Aves. Circular Técnica, 22).

SILVA, F. C. M. **Tratamento dos dejetos suínos utilizando lagoas de alta taxa de degradação em batelada**. 1996. 115 f. Dissertação (Mestrado)– Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1996.

SIMAS, J. M.; NUSSIO, C. M. B. **Reciclagem de nutrientes do esterco tendo em vista o controle de poluição do Meio ambiente**. Concórdia: EMBRAPA, 2000.

SUTTON, A. L. et al. Comparison of solid vs. liquid dairy manure applications on corn yield and soil composition. **Journal Environment Quality**, v. 15, n. 4, p. 370-375, 1986.

SCHERER, E. E.; CASTILHOS, E. G.; CASTILHOS, E. G. **Utilização de esterco de aves e adubo fosfatado na cultura do milho**. Florianópolis: EMPASC, 1984. 26 p. (Boletim Técnico, 24).

SCHERER, E. E.; CASTILHOS, E. G.; AITA, C. **Utilização de esterco líquido de suínos como fonte de nitrogênio para as culturas de milho e feijão**. Chapecó: EMPASC, 1986. 4 p. (Apostila).

SCHERER, E. E.; BALDISSERA, I. T.; DIAS, L. F. X. Potencial fertilizante do esterco líquido de suínos da região Oeste Catarinense. **Agropecuária Catarinense**, v. 8, n. 1, p. 35-39, 1995.

SCOLARI, T. M. G. **Sistema de utilização e tratamento de dejetos suínos**. Disponível em: <<http://sna.agr.br>>. Acesso em: 1997.

WILLIAMS, P. E. V. Animal production and European pollution problems. **Animal Feed Science and Technology**, Gainesville, v. 53, p. 135-144, 1995.

WILLIAM, B. R. et al. Swine Production Best Management Practices – BMPs. **Swine Production BMPs**, p. 1-27, 2000.

CAPÍTULO I

CALIBRAÇÃO DE UM ELETRODO ESPECÍFICO PARA DETERMINAÇÃO DE N-NH₃ E N-NO₃⁻¹

RESUMO. O presente trabalho foi desenvolvido no ano de 2004, na Universidade Estadual de Maringá-PR. O objetivo do trabalho foi determinar a concentração de N-NO₃⁻ em águas de rios e extratos de solos. Para determinar a concentração de N-NO₃⁻ nas amostras foram utilizados dois métodos; eletrodo seletivo de íon (ISE) e Kjeldahl (método padrão). Verificou-se que as concentrações de N-NO₃⁻ em águas nos dois métodos não diferiram significativamente entre si ($p < 0,01$) pelo teste de Tukey. Demonstrando que o método ISE, pode ser utilizado preferencialmente para determinar N-NO₃⁻ em águas, devido à facilidade de execução. Entretanto, na determinação da concentração de N-NO₃⁻ em extratos de solos houve diferenças significativas entre os dois métodos. No método ISE, quando no extrato a concentração de N-NO₃⁻ era alta, houve uma superestimativa nos valores da concentração de N-NO₃⁻ em relação ao método Kjeldahl. Provavelmente devido à interferência de outros íons, fato este constatado pela condutividade elétrica dos extratos. Constatou-se também, uma relação positiva entre a condutividade elétrica e a concentração de N-NO₃⁻ em água e extratos de solos.

Palavras-chave: ISE, potenciometria, nitrogênio.

CALIBRATION SPECIFIC ELECTRODE BY N-NH₃ AND N-NO₃⁻¹ DETERMINATION

ABSTRACT. The present work was developed in 2004, at the State university of Maringá-PR. The objective this work was determine the concentration of N-NO₃⁻ in water rivers and soil extracts. For to determine the concentration N-NO₃⁻ at sample were utilized two methods, ion selective electrode (ISE) and Kjeldhal (standard method). Were verified that the concentration N-NO₃⁻ in the water at two methods not difered significanthy among them ($p < 0,01$) by Tukey test. Demonstrating that ISE method, must be utilized preferencethy to determine in water N-NO₃⁻, owed the execution facility. Meanwhile at determination soil extract concentration N-NO₃⁻ there was difference significanthy among them. At ISE method when at extract the N-NO₃⁻ concentration was high there was a highestimation at value N-NO₃⁻ concentration with relation at Kjeldahl method. Probablenthly owed the interference another ions, this must verificated by electric conductivity of extracts. Verificated too a positive relation among electric conductivity and N-NO₃⁻ concentration in water and soil extracts.

Keywords: ISE, potency, nitrogen.

1 INTRODUÇÃO

As determinações analíticas são fundamentais na agricultura, dando, desta forma, subsídios para os técnicos tomarem decisões em diferentes áreas. Diversas técnicas de análises automatizadas vêm substituindo as metodologias que são realizadas manualmente.

A medida da concentração de nitrato é de grande interesse para a gestão ambiental. Existem vários métodos analíticos para determinar este composto na água e no solo: cromatografia de íons, espectrometria e gravimetria e destilação em micro destilador kejdahl. Todavia, estes métodos são caros e requerem preparação prévia das amostras. O desenvolvimento de um sistema potenciométrico, cujo sensor permite a detecção seletiva do íon nitrato, é apropriado para uma determinação rápida e direta em extratos de plantas, solos e águas (MILHAM et al., 1970). Esta técnica permite a monitoração da concentração de íon em meio aquoso, obtendo resultados precisos e aceitáveis, sem necessidade de preparação das amostras.

A potenciometria é uma técnica que se baseia em medir potenciais elétricos de materiais ou soluções para determinar a concentração de um elemento. O dispositivo para medidas potenciométricas é o eletrodo que consiste em um tubo electro-condutor conectado em um potenciômetro (medidor de voltagem elétrica).

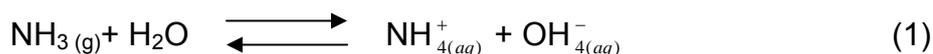
O analito a ser determinado deve ser eletro-ativo, ou seja, deve doar e aceitar elétrons. Ao introduzir um eletrodo em uma solução com o analito, cria-se, imediatamente, uma semicela com um potencial característico. Este potencial depende da concentração do analito. Para poder medir este potencial, é necessário criar uma outra semicela, que completa a pilha galvânica. Isto se consegue, tendo outro eletrodo em uma solução de concentração constante onde se produz o processo redox inverso que mantém um contato elétrico com a solução medida (BASTOS FERNANDES et al., 2001; PUNGOR, 1998). O primeiro eletrodo, cujo potencial varia com a concentração do analito, denomina-se eletrodo indicador e o segundo, que mantém um potencial constante, é o eletrodo de referência. A base da potenciometria foi

estabelecida por Nernst, em 1888, descrevendo a origem do potencial do eletrodo entre um metal e uma solução contendo íons deste metal.

Os eletrodos seletivos de íons (em inglês, denominam-se ISE) são sensíveis a um tipo de íon em solução e permitem sua quantificação. O termo seletivo quer dizer que são sensíveis a uma família de íons de características similares, mas, entre todos eles, têm maior afinidade por um.

Os principais tipos de eletrodos seletivos desenvolvidos são: a) Eletrodos de membrana de vidro, que são utilizados para determinar cátions monovalentes: K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Li^+ etc. b) Eletrodos de membrana cristalina, que possuem uma membrana formada por um cristal inorgânico de um sal que contém o analito a ser medido. Nestes eletrodos, o composto que forma o cristal é de baixa solubilidade. Um exemplo é o eletrodo de flúor (LaF_3), o qual é indicado para medir cloro, bromo, iodo, cobre, cádmio e chumbo. c) Eletrodos de membrana líquida, que têm uma membrana porosa hidrofóbica que é atravessada pelo analito. No seu interior, há um eletrodo de $Ag/AgCl$, cujo potencial varia em função da concentração do analito que entra. Este é indicado para determinar: Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ e NO_3^{-1} . Um tipo especial deste eletrodo permite a passagem de gases por uma membrana porosa, o que permite medir a pressão parcial (e concentração) de gases em solução. Estes eletrodos permitem quantificar: O_2 , NH_3 , CO_2 , SO_2 (MINEAR et al., 1982).

Portanto, para medir a amônia, é usada uma membrana permeável a gás para separar a solução interna do eletrodo da solução a ser medida. A amônia dissolvida na amostra é difundida através da membrana, até que a sua pressão parcial seja a mesma, em ambos os lados da membrana. A pressão parcial da amônia gasosa é proporcional à concentração do íon amônio. A amônia que se difunde através da membrana se dissolve dentro da solução interna, reagindo reversivelmente com a água, através da equação 1.



Esta equação de equilíbrio dá origem a uma constante de equilíbrio, conforme se pode visualizar na equação 2:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]} \quad (2)$$

O uso de eletrodo para determinar o índice de amônia e nitrato em extrato de solos pode ter grandes vantagens sobre outros métodos para estas determinações. Os procedimentos envolvidos são extremamente simples e convenientes, exigindo apenas um eletrodo e um medidor de pH (ITO et al., 1996; MULVANEY, 1996; ASAKURA, 1995).

Os eletrodos para nitrato possuem muitas vantagens sobre outras medidas, pois necessitam de pouca preparação das amostras; funcionam em soluções turvas ou coloridas; apresentam respostas rápidas; não são destrutivos e permitem uma medida contínua (MILHAM et al., 1970; MULVANEY, 1996). Entretanto, possuem as desvantagens de requererem freqüentes calibrações, estarem sujeitos a interferências de outros íons similares, que contaminam a membrana (McBRIDE et al., 1997). Concentrações elevadas de sais interferem nas medições.

Khan et al. (2000) analisaram, por meio da potenciometria, amostras de águas de vários locais com propriedades químicas (chuvas, oceanos, rios, águas residuais, aquários etc). As concentrações de N-NH_4^+ variaram de 0,06 até 9,55 mg L^{-1} .

Os eletrodos podem ser usados para mensuração de nitrato solúvel em água potável, águas superficiais e subterrâneas, águas residuais domésticas e industriais, bem como em extratos de solos (GRIFFIN et al., 2004; ITO et al., 1996; MULVANEY et al., 2000).

Para determinar nitrato em águas, o Departamento de Química da Universidade de Adelaide (AUSTRÁLIA, 2004) recomenda que as amostras de águas naturais que contêm baixa concentração do íon nitrato devem ser tratadas antes da mensuração, para prevenir as atividades de bactérias que reduzem a concentração de nitrato. Para isto, basta adicionar 2 mL de ácido bórico 1 mol L^{-1} para cada mL de amostra.

De acordo com Greenberg (1992) e Mulvaney (1996), diversos ânions têm coeficientes seletivos de força suficientemente fortes para interferirem na concentração de nitrato, quando ele está presente em baixas concentrações. As mais sérias interferências ocorrem com ClO_4^- , I^- , ClO_3^- e CN^- , mas estes

íons são raros em extratos de solos. Os principais íons interferentes em extratos de solos são: NO_2^- , HCO_3^- , Cl^- e CO_3^{2-} , embora PO_4^{3-} , HPO_4^- e H_2PO_4^- possam interferir, se as concentrações forem excepcionalmente altas.

Ânions orgânicos também podem interferir na determinação de nitrato. Esta interferência é observada em análises de extratos de plantas e em águas naturais. Os interferentes podem ser removidos antes das análises. A adição de Ag_2SO_4 pode ser feita para reduzir a interferência de Cl^- . A adição de ácido sulfúrico diluído pode ser usada para remover CO_3^{2-} e HCO_3^- . Nitritos podem ser removidos com ácido sulfâmico. Interferentes por ânions orgânicos podem ser reduzidos por acidificação.

Dahnke (1971) demonstrou o efeito da interferência de ânions sobre as concentrações de N-NO_3^{-1} em soluções de solos obtidas por eletrodos. Ele demonstrou que em solos onde não havia sido adicionado nitrato a condutividade elétrica da suspensão era de 1,20 mmhos/cm e a leitura da concentração de N-NO_3^- era de 8,5 mg L^{-1} , mas, quando a condutividade elétrica aumentou para 2,20 mmhos/cm, a leitura de N-NO_3^{-1} foi de 12 mg L^{-1} .

Segundo Mulvaney (1996), numerosos procedimentos foram descritos para determinar nitrato em solos com eletrodos. Muitos destes procedimentos envolvem extrações com água ou soluções diluídas de sais, tais como: 0,025 mol L^{-1} $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,01 mol L^{-1} CuSO_4 , 0,01 mol L^{-1} CaSO_4 , 0,04 mol L^{-1} $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ e 0,12 ou 0,04 mol L^{-1} $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Griffin et al. (2004) recomendam que não seja utilizado como extrator KCl 2 mol L^{-1} para analisar N-NO_3^{-1} , pois pode ocorrer contaminação com cloro, interferindo, desta forma, na determinação do NO_3^{-1} .

Embora os eletrodos permitam uma medida direta da atividade do íon livre, permitindo um monitoramento em tempo real do íon estudado, seu uso ainda é pequeno em análises de extratos de solos.

Segundo Dahnke (1971), para se ter resultados precisos em extratos de solos, o limite de detecção de NO_3^{-1} deve ser próximo de 1-2 mg L^{-1} N-NO_3^{-1} na solução.

O nitrato (N-NO_3^{-1}) é um dos mais importantes íons para o crescimento da planta. A sua mensuração tem recebido muita atenção dos laboratórios de análises (NORMAN et al., 1985). Griffin et al. (2004) fizeram determinações de nitrato em diferentes extratos de solos com eletrodos. No Quadro 1, são

demonstrados os resultados obtidos e a comparação entre três métodos para a determinação de nitrato em extratos de solos.

Quadro 1 – Comparação de três métodos na determinação de nitrato em extratos de solos.

Solos	Cromatografia		Redução com Cd		Eletrodo
	Lab 1	Lab 2	Lab 1	Lab 2	Lab 1
	mg N-NO ₃ ⁻¹ kg solo				
1	24	24	28	28	28
2	68	65	74	74	65
3	2,5	2	2,1	<4	3,5
4	1,3	1,1	1	<4	2,3
5	14	15	15	15	15
6	32	33	36	36	35
7	85	82	83	88	88

Fonte: Griffin et al. (2004).

Para fazer as determinações de N-NO₃⁻¹, Griffin et al. (2004) utilizaram uma proporção de 20 g de solo para 50 mL de extrator. Para obter a concentração de nitrato (N-NO₃⁻¹) em mg kg de solo, bastou multiplicar o resultado obtido na leitura por 2,5 (Extrator/solo). Quando eles utilizaram uma proporção de 1:10 (extrator/solo) numa série de extratos de solos, a concentração ficou entre 0,5 a 6 mg N-NO₃⁻¹ L⁻¹ (5-60 mg kg⁻¹). O Departamento de Química da Universidade de Adelaide (Austrália, 2004) recomenda que, para determinar a concentração de nitrato em amostras de solo, devem ser usados 10 g de solo e 25 mL de 0,01 mol L⁻¹ de sulfato de amônia.

Magdoff et al. (1990) relacionaram os teores de N-NO₃⁻¹ em solos com a probabilidade de ter aumentos na produção com o uso de fertilizantes nitrogenados. Seguindo a correta recomendação de aplicação de N fertilizante, é possível maximizar o uso deste insumo.

Alguns autores também buscaram correlacionar métodos para determinar N-NO₃⁻¹. Espíndula Jr. et al. (2004) correlacionaram os métodos Dumas e Kjeldahl para a determinação de nitrato em extratos de solos e encontraram correlação significativa (R² = 0,9457). Já Heinzmann et al. (1984)

correlacionaram a metodologia de espectrofotometria de absorção ultravioleta e o método Kjeldahl para a determinação de teores de nitrato no solo e os mesmos apresentaram elevados coeficientes de correlação ($R^2 = 0,98$).

1.1 HIPÓTESE DE TRABALHO

Os eletrodos seletivos de íons podem ser uma técnica usada para determinar nitrogênio $N-NH_3$ e $N-NO_3^{-1}$, utilizando a metodologia de Kjeldahl como padrão.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a existência de amônia pelo método ISE em águas de rios do Oeste do Estado do Paraná.
- Determinar a concentração de $N-NO_3^{-1}$ pelo método ISE e Kjeldahl, em águas de rios e extratos de solos.
- Verificar se existe correlação entre os teores de $N-NO_3^{-1}$ determinados pelo método Kjeldahl e ISE.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DE RIOS DA REGIÃO OESTE DO ESTADO DO PARANÁ

As amostras de águas utilizadas para determinação das concentrações de N-NH_3 e de N-NO_3^{-1} foram coletadas em diferentes localidades, indicadas no Quadro 2. As amostras foram coletadas a uma profundidade de 10 cm, com três repetições, e foram armazenadas em frascos plásticos fechados hermeticamente. Após a coleta, as amostras foram congeladas e mantidas num freezer na temperatura de menos dois graus centígrados, por dois dias.

Após descongelar as amostras, foram analisados o pH e a condutividade elétrica (Quadro 2).

Quadro 2 – Local de coleta, pH e condutividade elétrica das águas para determinações de Amônia (N-NH_3) e Nitrato N-NO_3^{-1} .

Amostra	Nome	Localidade	pH (H_2O)	Cond. elétrica dS m^{-1}
1	Rio Curvado	Marechal C.Rondon- PR	7,21	0,103
2	Rio Arroio Fundo	Marechal C.Rondon- PR	7,20	0,109
3	Rio Encantado	Marechal C.Rondon- PR	7,19	0,105
4	Rio Guará	Marechal C.Rondon- PR	7,10	0,111
5	Rio Itá	Quatro Pontes- PR	7,76	0,062
6	Rio Stº Angelo	Marechal C.Rondon- PR	7,25	0,104
7	Rio Quatro Pontes	Quatro Pontes- PR	7,03	0,076
8	Rio Itaporanga	Quatro Pontes- PR	6,95	0,046
9	Rio Guaçu	Quatro Pontes- PR	7,22	0,047

2.2 AMOSTRAS DE SOLOS DA REGIÃO OESTE E NOROESTE DO ESTADO DO PARANÁ

Para a determinação de N-NO_3^{-1} nos extratos de solos, foram coletadas 10 amostras que possibilitariam uma ampla faixa de concentração de N-NO_3^{-1} . As amostras de solos foram coletadas em profundidade de 20 a 30 cm. A amostra 1

foi coletada em uma área de plantio direto e que era cultivada com milho. As amostras 2 e 3 foram coletadas em área de capineira, que recebem dejetos de suínos quinzenalmente há mais de cinco anos. A amostra 4 foi coletada em área de mata secundária. As amostras 5 e 6 foram coletadas em áreas de agricultura cultivadas com soja e milho, no sistema de plantio direto. A amostra 7 foi coletada em uma área que já foi aterro sanitário do município de Marechal Cândido Rondon, que está desativada há 10 anos e, atualmente, é cultivada com gramíneas (pastagem). A amostra 9 foi coletada em área de capineira, mas que recebe dejetos de suínos eventualmente. As amostras 8 e 10 foram coletadas em solos de textura arenosa, coletadas em áreas de plantio anual, no sistema convencional. Os locais das coletas dos solos são indicados no Quadro 3.

Quadro 3 – Locais de coletas dos solos, utilizados para determinação de N-NO_3^{-1} pelo método Kjeldahl e ISE.

Amostra	Propriedade	Local	Ocupação
1	Granjas Hepp A	Marechal C. Rondon	Agricultura
2	Granjas Hepp B	Marechal C. Rondon	Capineira
3	Granjas Hepp C	Marechal C. Rondon	Capineira
4	Souza Naves	Quatro Pontes	Mata
5	Dulce Hoff	Quatro Pontes	Agricultura
6	Granjas Mombach A	Quatro Pontes	Agricultura
7	Aterro Sanitário	Marechal C. Rondon	10 anos desativado
8	Fazenda Experimental (FEI)	Maringá	Agricultura
9	Granjas Mombach B	Quatro Pontes	Capineira
10	Sítio Tijolin	Iporã	Agricultura

As amostras de solos foram secadas em estufa com circulação de ar forçado. Depois de secas, subamostras dos solos foram retiradas para análises químicas. O pH foi determinado em água (1:2,5); H+Al foi determinado em solução pH SMP (7,5); para determinar P e K, utilizou-se o extrator Mehlich; Al, Ca e Mg foram extraídos com KCl 1 mol L⁻¹. As análises foram determinadas de acordo com a metodologia da EMBRAPA (1999). Para determinar a condutividade elétrica, tomaram-se 10 cm³ de solo e se adicionaram 25 mL de água deionizada: agitou-se por dez minutos e fez-se a leitura em condutivímetro elétrico. Os resultados das análises químicas são apresentados no Quadro 4.

Quadro 4 – Análise química e condutividade elétrica dos solos utilizados na determinação de N-NO_3^{-1} .

Amostra	Propriedade	CE dS m^{-1}	M.O. g dm^{-3}	pH H_2O	P mg dm^{-3}	Al^{3+}	H+Al	Ca^{2+}	Mg^{2+} $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$	K^+	SB	CTC
1	Granjas Hepp A	0,902	20,51	5,8	19,7	0,0	4,96	6,54	1,81	0,35	8,70	13,66
2	Granjas Hepp B	1,932	19,82	4,4	343,5	0,0	13,13	3,49	1,32	0,39	5,20	18,33
3	Granjas Hepp C	1,732	18,45	4,7	548,0	0,5	10,45	4,19	1,32	0,29	5,80	18,33
4	Souza Naves	0,504	25,97	4,8	7,30	1,0	12,13	2,74	1,11	0,29	4,14	16,27
5	Dulce Hoff	0,452	12,99	5,4	22,30	0,2	4,76	2,94	0,91	0,27	4,12	9,88
6	Mombach A	1,460	26,66	6,4	31,90	0,0	3,68	6,36	2,67	0,25	9,28	12,96
7	Aterro Sanitário	0,572	28,02	5,4	421,0	0,2	5,35	3,59	0,82	0,69	5,10	10,45
8	Faz. Exp. (FEI)	0,336	4,87	5,9	6,87	0,0	2,18	1,88	0,82	0,24	2,94	5,12
9	Mombach B	0,831	24,61	5,8	276,5	0,0	3,42	7,39	3,05	0,71	11,20	14,57
10	Sítio Tijolin	0,224	8,39	6,1	15,0	0,0	2,22	1,18	0,31	0,14	1,63	5,48

2.3 CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA AMÔNIA (N-NH₃)

Foi utilizado o equipamento pHoenix electrode Co.NH₃ 1501 com eletrodo seletivo para íon amônia (N-NH₃).

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (p.a.). A água utilizada para diluição foi previamente destilada e deionizada. Para a preparação do padrão 0,1 mol L⁻¹ NH₄Cl, pesaram-se 5,35 g do reagente NH₄Cl em um litro de água destilada. O padrão de 1000 mg L⁻¹ de NH₃ foi preparado, adicionando 3,82 g de NH₄Cl em um litro de água destilada e movimentando até a completa dissolução. Diluições do padrão de 1000 mg L⁻¹ foram efetuadas para preparar soluções de 5,10 e 50 mg L⁻¹ de N-NH₃. Para ajustar a força iônica da solução, foi preparada uma solução padrão de 10 mol L⁻¹ NaOH (ISA), adicionando 400 g de NaOH em um litro de água destilada e movimentando até a completa dissolução.

Para a elaboração da curva de calibração, foram utilizados os padrões de 5, 10 e 50 mg L⁻¹ de N-NH₃, adicionando 1 ml do padrão ISA para cada 100 ml do padrão amônia. Três leituras foram feitas, obtendo, assim, uma curva de calibração.

2.3.1 Determinação de N-NH₃ em águas pelo método ISE

Após a calibração do equipamento, a amostra a ser analisada foi colocada em um becker junto com uma barra magnética e se levou o sistema para uma chapa magnetizada, para que a solução fosse agitada lentamente. Em seguida, adicionou-se 1 mL de padrão ISA para cada 100 mL do extrato. Imergiu-se o eletrodo no extrato sem parar de movimentar. Após a estabilização, foram feitas as leituras em mg L⁻¹. Quando necessário, foram feitas diluições das amostras, para que os resultados estivessem dentro da faixa de calibração do equipamento.

2.4 CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO PARA DETERMINAR NITRATO N-NO₃⁻¹

Foi utilizado o equipamento pHoenix electrode Cat. N° NO31501 combinado com o eletrodo de vidro cat. N° NO31502 para íon nitrato (N-NO₃⁻¹).

Preparou-se uma solução padrão de 1000 mg L^{-1} de nitrato (N-NO_3^{-1}). Foi adicionado $1,37 \text{ g}$ do reagente NaNO_3 em um litro de água destilada, movimentando várias vezes até a completa dissolução. Diversas diluições desta solução foram feitas, para que fosse possível a elaboração de uma curva de calibração de 5 a $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^{-}$. Para o preparo da solução ISA $2 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, foram adicionados 264 g do reagente em um litro de água destilada, até a completa dissolução. Adicionaram-se 2 mL do padrão ISA para cada 100 mL do padrão nitrato. Foram feitas três leituras, obtendo, desta forma, uma curva de calibração. Para cada curva de calibração, foi feita uma leitura de um branco.

2.4.1 Determinação de N-NO_3^{-1} em águas pelo método ISE

Para a determinação direta da concentração de NO_3^{-1} em águas, foram separados 100 mL do extrato a ser determinado e os mesmos foram colocados em um becker sob agitação magnética. Em seguida, adicionaram-se 2 mL do padrão ISA. Agitou-se por 30 segundos e se imergiu o eletrodo na solução. Quando o sistema estabilizou, foi feita a leitura em mg L^{-1} .

Para determinar o nitrogênio mineral na forma de nitrato (N-NO_3^{-1}) em águas pelo método Kjeldahl, utilizou-se a metodologia descrita em TEDESCO et al. (1995). Este método consiste na destilação a vapor das soluções. Pipetou-se uma alíquota de 20 mL da solução para um frasco de destilação de 100 mL . Então, adicionou-se 1 mL de ácido sulfâmico e agitou-se cuidadosamente por alguns minutos. Em seguida, adicionou-se $0,2 \text{ g}$ de MgO e se iniciou a destilação, até recolher $35-40 \text{ mL}$ de destilado. Não houve necessidade de titular este destilado. Em seguida, nesta mesma solução, adicionou-se $0,2 \text{ g}$ de liga Devarda ($50\% \text{ Cu}$, $45\% \text{ Al}$ e $5\% \text{ Zn}$) para reduzir o NO_3^{-} em NH_4^{+} , que foi destilado a seguir na forma de NH_3 . Recolheu-se $35-40 \text{ mL}$ do destilado em uma solução indicadora de ácido bórico que, em seguida, foi titulada com $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

2.4.2 Determinação de N-NO₃⁻¹ em extratos de solos pelo método ISE

Para determinar a concentração de NO₃⁻¹ nos extratos de solos, utilizou-se a metodologia de Mulvaney (1996). Foram pesadas 5 gramas de solo e se adicionaram 50 mL de água deionizada. Agitou-se por 10 minutos e se deixou em repouso por 12 horas. Pipetou-se 20 mL deste extrato de solo, que foram colocados em um becker sob agitação magnética. Adicionaram-se 2 mL do padrão ISA. Em seguida, imergiu-se o eletrodo na solução. Quando a leitura estabilizou, foi feita a leitura, em mg L⁻¹.

Para determinar o nitrogênio mineral na forma de nitrato (N-NO₃⁻¹) no solo pelo método Kjeldahl, foi utilizada a metodologia de Tedesco et al. (1995), já descrita.

2.5 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O experimento consistiu de um delineamento inteiramente casualizado, onde as variáveis foram nove águas de rios e dez solos coletados em diferentes localidades, que foram analisadas por dois métodos: por meio do íon seletivo e pelo método Kjeldahl, com três repetições. As concentrações de N-NO₃⁻¹, determinadas nos dois métodos, foram analisadas utilizando as rotinas do software SAS (SAS, 1999). Além disso, avaliou-se a influência do pH e da condutividade elétrica nos valores de N-NO₃⁻¹ em relação aos dois métodos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CONCENTRAÇÃO DE N-NH₃ EM ÁGUA DE RIOS DO OESTE DO PARANÁ

No Quadro 5, são apresentados os resultados obtidos nas determinações de amônia (N-NH₃) em diferentes águas mediante o método eletrodo seletivo de íon. O menor valor médio encontrado foi de 0,41 mg L⁻¹ no rio Curvado e o maior valor médio foi de 1,48 mg L⁻¹ no rio Guaçu.

Quadro 5 – Concentração de N-NH₃ em águas de rios do Oeste do Paraná, utilizando o método do eletrodo seletivo (ISE).

LOCAL	N-NH ₃ mg L ⁻¹ - ISE		
	Concentração	Desvio Padrão	Coef. de variação
Rio Curvado	0,41	0,06	14,78
Rio Arroio Fundo	0,55	0,07	13,11
Rio Encantado	0,58	0,16	27,76
Rio Guará	0,69	0,04	5,80
Rio Itá	0,64	0,05	8,27
Rio Santo Angelo	0,62	0,06	9,91
Rio Quatro Pontes	0,69	0,03	3,83
Rio Itaporanga	0,55	0,09	15,37
Rio Guaçu	1,48	0,11	7,52

Khan et al. (2000) acharam concentrações de amônia parecidas dos resultados tidos neste experimento e seus coeficientes de variações foram de 0,45% a 15,2%.

De acordo com a EMBRAPA - Meio ambiente (2002), os níveis normais de amônia devem se situar em valores abaixo de 0,1 mg L⁻¹. O excesso de amônia pode provocar nos peixes aumento da atividade respiratória e dos batimentos cardíacos.

Constatou-se, portanto, que as concentrações de amônia nos rios pesquisados se encontram acima dos valores considerados normais.

3.2 CONCENTRAÇÃO DE N-NO₃⁻¹ EM ÁGUA DE RIOS DO OESTE DO PARANÁ

Na análise de variância para a concentração de N-NO₃⁻¹ em água, constatou-se que os métodos Kjeldahl e ISE não diferiram significativamente entre si, ficando a 1% de probabilidade (Quadro 6), demonstrando, desta forma, que o método ISE pode ser usado para determinar a concentração de N-NO₃⁻¹ em água.

Quadro 6 – Análise de variância para a concentração de N-NO₃⁻¹ em água, determinada pelo método Kjeldahl e eletrodo seletivo (ISE).

FONTE DE VARIAÇÃO	GL	SQ	QM	F	SIG.
Método	1	1,94	1,94	3,41	n.s.
Local	8	465,61	58,2	102,20	**
Metodo*Local	8	2,56	0,32	0,56	**
Resíduo	36	20,50	0,56		

** significativo a 1% de probabilidade n.s. não significativo

No Quadro 7, são apresentadas as concentrações médias de N-NO₃⁻¹, obtidas nas análises de águas de rios do Oeste do Paraná, pelo método ISE e Kjeldahl, bem como o desvio padrão (DP) e o coeficiente de variação (CV).

Quadro 7 – Teste de Tukey para concentração de N-NO₃⁻¹, desvio padrão e coeficiente de variação das águas do Oeste do Paraná, determinados pelo método Kjeldahl e eletrodo seletivo (ISE).

Solos	N-NO ₃ ⁻¹ - Kjeldahl mg kg ⁻¹	DP mg kg ⁻¹	CV %	N-NO ₃ ⁻¹ - ISE mg kg ⁻¹	DP mg kg ⁻¹	CV %
1	8,49 A	0,71	8,39	7,88 A	0,73	9,30
2	11,16 A	0,63	5,64	11,10 A	1,02	9,18
3	11,57 A	0,01	0,05	11,03 A	0,80	7,22
4	8,68 A	1,25	14,37	7,90 A	0,12	1,49
5	6,59 A	0,43	6,54	6,13 A	0,54	8,84
6	13,38 A	0,40	2,99	13,63 A	0,53	3,90
7	9,78 A	1,21	12,34	9,82 A	0,16	1,58
8	4,28 A	0,73	17,17	3,26 A	0,56	17,10
9	5,58 A	1,11	19,96	5,57 A	0,96	17,21

DP = Desvio Padrão

CV = Coeficiente de variação

A correlação entre os métodos ISE e Kjeldahl é apresentada na Figura 1. Na equação da reta, determinou-se que \hat{y} é a concentração de N-NO_3^{-1} mg kg^{-1} determinada pelo método ISE e X é a concentração de N-NO_3^{-1} mg kg^{-1} determinado pelo método Kjeldahl. Observa-se uma correlação altamente significativa entre os dois métodos ($R^2 = 0,99$; $p < 0,01$), o que demonstra que o método ISE pode ser utilizado para determinar N-NO_3^{-1} em água.

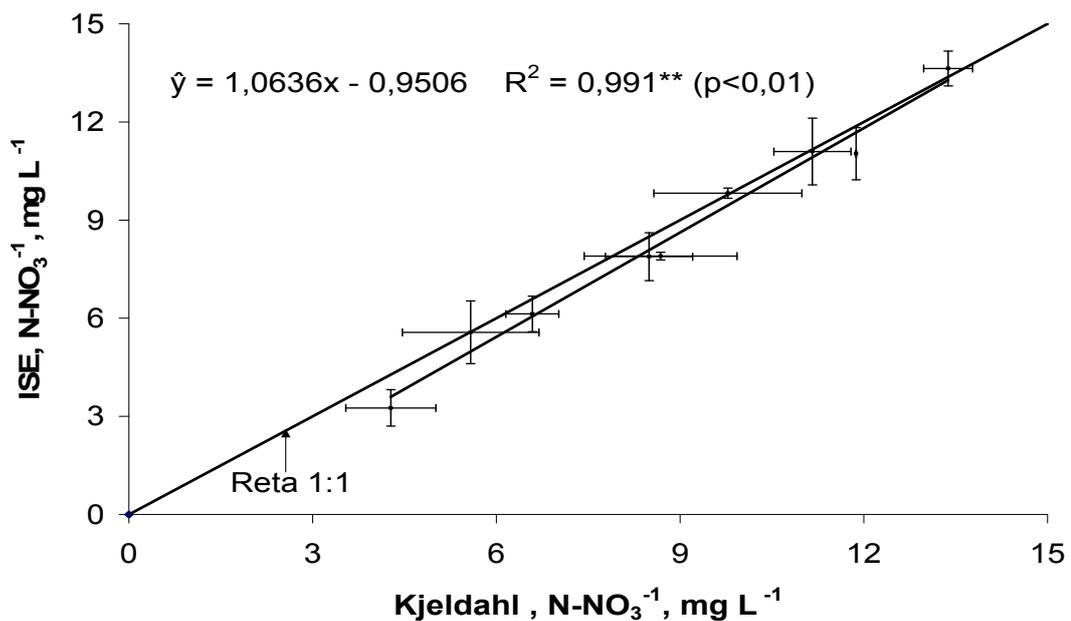


Figura 1 – Relação entre a concentração de N-NO_3^{-1} mg L^{-1} em águas, obtidas pelos métodos Kjeldahl e ISE.

Verificou-se, nas duas metodologias, que os rios Arroio Fundo, Encantado, Santo Ângelo e Quatro Pontes estão com as concentrações de N-NO_3^{-1} em mg L^{-1} acima dos permitidos pela legislação, que é de 10 mg L^{-1} . Há, portanto, necessidade de medidas que diminuam o aporte de nitrogênio nestes rios.

3.3 CONCENTRAÇÃO DE N-NO_3^{-1} NOS EXTRATOS DE SOLOS

A análise de variância para a concentração de N-NO_3^{-1} nos extratos de solos é apresentada no Quadro 8. Verificou-se que os valores de N-NO_3^{-1} nos

extratos de solos foram significativamente diferentes entre si, a 1% de probabilidade. Constatou-se, também, que estas concentrações foram muito maiores do que as observadas nas águas dos rios (Quadro 7).

Quadro 8 – Análise de variância para a concentração de N-NO_3^{-1} em extratos de solos, pelos métodos Kjeldahl e ISE.

FONTES DE VARIAÇÃO	GL	SQ	QM	F	SIG.
Local	9	4912,65	545,85	244,58	**
Método	1	26,21	26,21	491,62	**
Método * Local	9	220,79	24,53	23,61	**

** significativo a 1% de probabilidade pelo teste F

As concentrações de N-NO_3^{-1} determinadas no solo pelo método Kjeldahl foram de $1,15 \text{ mg kg}^{-1}$ até $23,80 \text{ mg kg}^{-1}$. Já, no método ISE, as mesmas amostras mostraram valores entre $1,30$ até 28 mg kg^{-1} . Os dados estão coerentes com o artigo de Milham et al. (1970), que constataram valores entre $1,92$ e $50,5 \text{ mg L}^{-1}$ de N-NO_3^{-1} em extratos de solos. Os resultados apontaram que o coeficiente de variação nas determinações de N-NO_3^{-1} foram maiores no método Kjeldahl do que no ISE. Goslin et al. (2002) também encontraram coeficientes de variações maiores no método Kjeldahl do que no ISE. Verificou-se que, nos solos onde as concentrações médias de N-NO_3^{-1} foram baixas (solos 7, 8, 9 e 10), os dois métodos não diferiram entre si pelo Teste de Tukey (Quadro 9), mas, nos extratos com altas concentrações de N-NO_3^{-1} (solos 1, 2, 3 e 6), o método ISE superestimou suas concentrações em relação ao método Kjeldahl. Isto é, os valores medidos são realmente diferentes, ao contrário dos observados para as análises de águas dos diferentes rios (Quadro 7).

Uma explicação para o método ISE estar superestimando a concentração de N-NO_3^{-1} em extratos de solos, quando em altas concentrações na solução (solo 1, 2, 3 e 6), pode ser dada pela presença de outros íons que podem estar interferindo nos resultados (DAHNIKE, 1971; MILHAM et al., 1970; MULVANEY, 1996).

Quadro 9 – Concentração de N-NO_3^{-1} , desvio padrão e coeficiente de variação, provenientes das diferentes amostras de solos, analisadas pelos métodos Kjeldahl e ISE.

Solos	N- NO_3^{-1} – Kjeldahl		CV	N- NO_3^{-1} - ISE		CV
	mg kg^{-1}	DP		mg kg^{-1}	DP	
1	18,33 A	2,31	12,60	24,66 A	0,58	2,34
2	20,00 A	2,65	13,23	26,33 A	0,58	2,19
3	23,80 A	1,91	8,01	28,00 A	1,00	3,57
4	8,13 A	0,98	12,07	3,46 A	0,12	3,33
5	9,30 A	1,04	11,17	6,13 A	0,15	2,49
6	14,90 A	0,85	5,73	20,63 A	0,55	2,67
7	3,76 A	0,46	12,26	2,53 A	0,12	4,56
8	1,14 A	0,48	41,79	1,50 A	0,10	6,67
9	7,13 A	0,61	8,57	7,16 A	0,29	4,03
10	2,00 A	0,52	25,98	1,30 A	0,52	39,97

DP = Desvio Padrão

CV = Coeficiente de variação

A análise da condutividade elétrica dos solos pode auxiliar para explicar a interferência de íons na determinação de N-NO_3^{-1} nos extratos de solos pelo método ISE (MULVANEY, 1996). Os solos que tiveram maiores leituras de concentrações de N-NO_3^{-1} pelo método ISE têm como característica principal terem recebido, nos últimos anos, elevadas quantidades de resíduos líquidos de suínos (solo 2, 3 e 6) e fertilizantes (solo 1), que mostraram a presença de altas concentrações de cátions e ânions na solução do solo (medidos pela concentração elétrica), o que, é provável, determinou uma superestimativa nas concentrações de N-NO_3^{-1} nestes extratos. Verifica-se que os solos que tiveram maiores concentrações de N-NO_3^{-1} também apontaram maiores concentrações de íons em solução, indicados por meio dos valores de condutividade elétrica (Quadro 4, p. 29).

Ao relacionar a condutividade elétrica das amostras de água e de solos e a concentração de N-NO_3^{-1} , dadas pelo método ISE, viu-se que existe uma relação positiva entre a concentração de N-NO_3^{-1} e a condutividade elétrica (Figura 2).

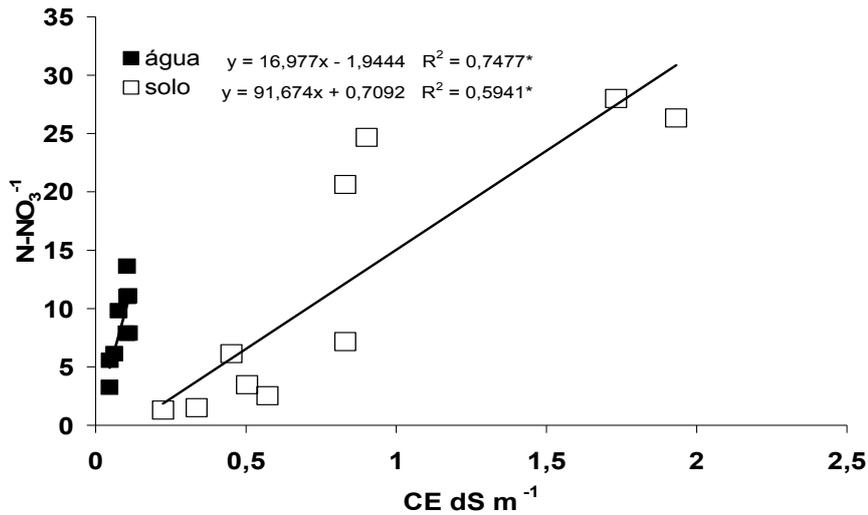


Figura 2 – Relação entre a concentração de N-NO_3^{-1} e a condutividade elétrica em águas e extratos de solos, determinadas pelo método ISE.

Resultados semelhantes foram observados por Dahnke (1971). Ao determinar a concentração de N-NO_3^{-1} pelo método ISE, ele constatou o aumento da concentração de N-NO_3^{-1} em extratos de solos quando a condutividade elétrica deles aumentava.

Na Figura 3 constatou-se, também, que não houve relação entre o pH das soluções e a concentração de N-NO_3^{-1} nos extratos, embora, de acordo com Sposito (1989), o pH interfira na formação de complexos na solução do solo. Em pH baixo, prevalecem ânions protonados e, em pH elevado, íons complexados com carbonatos e hidróxidos, pois a forma que o elemento tem na solução interfere nas análises.

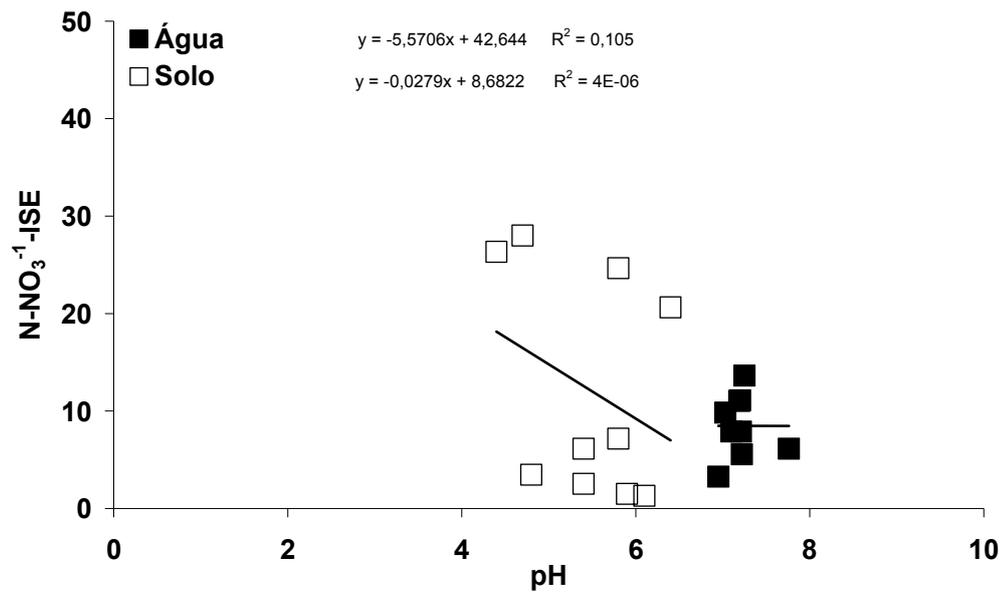


Figura 3 – Relação entre o pH e a concentração de N-NO₃⁻¹ em mg L⁻¹ em águas e extratos de solos

4 CONCLUSÕES

Neste estudo, os valores das concentrações de N-NO_3^{-1} dadas pelo método ISE não diferiram estatisticamente do método Kjeldahl, mas, em extratos de solos, o ISE superestimou os valores de N-NO_3^{-1} frente ao Kjeldahl. Verificou-se uma relação entre os valores da condutividade elétrica e a concentração de N-NO_3^{-1} em água e extratos de solos pelo método ISE. Não se constataram relações entre o pH das soluções e a concentração de N-NO_3^{-1} em águas e nos extratos de solos.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADELAIDE. The Universidade of Adelaide: Department of chemistry, Australia. **Determination of nitrate ion levels in water samples by use of na ion selective electrode.** Disponível em: <<http://www.chemistry.adelaide.edu.au/external/soc-rel/content/expts/iseexpt.htm>>. Acesso em: 8 out. 2004.

ASAKURA, K. et al. **Nitrate-sensitive corroding metal electrode.** *Sensors and Actuators B* 24-25, p. 291-295, 1995.

BASTOS FERNANDES, J. C.; KUBOTA, L. T. Eletrodos íons-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. **Quím. Nova**, v. 24, n. 1, p. 120-130, 2001.

DAHNIKE, W.C. Use specific ion electrode, nitrates, soil testing. **Soil Science and plant analysis**, v. 2, n. 2, p. 73-84, 1971.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Manual de Métodos de Análise de solos.** Rio de Janeiro, 1999.

EMBRAPA. **Meio ambiente, 2002.** Disponível em: <<http://www.cnpma.embrapa.br>>. Acesso em: 2005.

ESPINDULA JR, A. et al. Comparação de dois métodos de determinação de nitrogênio em Organossolos e solos afins. In: FERTIBIO-2004, XXVI CONGRESSO DE FERTILIDADE DO SOLOS, 26. **Anais...** 2004.

GOSLIN, K. et al. **Indicadores de calidad analítica en dos métodos de determinación de nitrógeno amoniacal:** electrodo selectivo y método kjeldahl. Disponível em: <<http://puma.sskkii.gu.se/cubataller7/IIITaller/An05.html>>. Acesso em: 22 jun. 2002.

GREENBERG, A. E.; CLESCERI, L. S.; EATON, A. D. **Standard Methods:** For the examination of water and wastewater. 1992.

GRIFFIN, G.; JAKELA, W.; ROSS, D. **Recommended Soil nitrate-N test.** Disponível em: <http://www.ag.udel.edu/extension/information/soil_testing/chap4-95.pdf>. Acesso em: 2004

KHAN, S. A. et al. Evaluation of diffusion for inorganic-nitrogen analysis of natural water and wastewater. **J. Environ. Qual.**, v. 29, p. 1890-1895, 2000.

HEINZMANN, F. X.; MYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Determinação de nitrato em extratos de solos ácidos por espectrofotometria de absorção ultravioleta. **R. Bras.Ci. Solo**, v. 8, p. 159-163, 1984.

ITO, S. et al. Development of nitrate ion-selective electrode based on an Urushi matrix membrane and its application to the direct measurement of nitrate-nitrogen in upland soils. **Talanta**, v. 43, p. 1869-1881, 1996.

MILHAM, P. J. et al. Analysis of plants, soils and waters for nitrate by using an ion selective electrode. **Analyst**, v. 95, p. 751-757, 1970.

MINEAR, R. A.; KEITH, LAWRENCE, H. **Water Analysis, v. 1: Inorganic Species**. London, 1982.

MAGDOFF, F. R. et al. A soil test for nitrogen availability in the Northeastern United States. **Soil Science and Plant Analysis**, v. 21, n. 13-16, p. 1103-1115, 1990.

MULVANEY, R. L. Nitrogen: inorganic forms. In: BIGHAM, J. M. **Methods of soil analysis, part. 3: chemical methods**. Soil Science Society of América, Madison, WI, 1996. p. 1162-1171.

McBRIDE, M. B. et al. Mobility and solubility of toxic metals and nutrient in soil fifteen years after sludge application. **Soil Sci. Am. J.**, Madison, v. 162, p. 487-500, 1997.

NORMAN, R. J.; EDBERG, J. C.; STUCKI, J. W. Determination of nitrate in soil extracts by dual-wavelength ultraviolet spectrophotometry. **Soil Sci. Soc. Am J.**, v. 49, p. 1182-1185, 1985.

PUNGOR, E. The theory of ion-selective electrodes. **Analytical Sciences**, v. 14, Apr. 1998.

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

TEDESCO, M. J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: Departamento de Solos, UFRGS, 1995.

CAPÍTULO II

PERDA DE NITROGÊNIO (N-NH₃) POR VOLATILIZAÇÃO EM LATOSSOLO VERMELHO EUTROFÉRICO TRATADO COM DEJETO DE SUÍNOS

RESUMO. O presente estudo foi realizado no ano se 2004 na Universidade Estadual de Maringá, no estado do Paraná. O objetivo do trabalho foi avaliar a influência do teor de matéria orgânica e do pH nas perdas de N-NH₃ por volatilização em Latossolo Vermelho eutroférico, após aplicação de dejetos de suínos. Utilizou-se um Latossolo Vermelho eutroférico com três teores de matéria orgânica (34,09 g dm⁻³, 22,36 g dm⁻³ e 8,6 g dm⁻³) e com quatro valores de pH (4,0; 5,0; 6,0 e 7,0), que receberam uma dose equivalente a 120.000 l de dejetos de suínos por hectare. Nestas condições experimentais os teores de matéria orgânica do solo não interferiram nas perdas de N-NH₃, provavelmente pela não incorporação do dejetos de suíno. Todavia, houve diferenças significativas nas perdas de N-NH₃ no pH 4,0 em relação aos demais valores de pH. No pH 4,0 as perdas de N-NH₃ foram 20% menores. Nos demais valores de pH não houve diferenças significativas.

Palavras-chave: volatilização de amônia, adubação orgânica, resíduo sólido.

NITROGEN (N-NH₃) LOSS BY VOLATILIZATION IN AN EUTROFERRIC RED LATOSOL, TREAT WITH SWINE DEJECTION

ABSTRACT. The present work was developed in 2004 at the State University of Maringá, State of Paraná. The purpose was to evaluate the influence of organic matter content and the pH on N-NH₃ losses in an Eutroferric Red Latosol, after the addition of swine dejection. It was utilized an Eutroferric Red Latosol with three organic matter contents (34,09 g dm⁻³, 22,36 g dm⁻³ e 8,6 g dm⁻³) and with four pH values (4,0; 5,0; 6,0 e 7,0), that received a dose of swine dejection equivalent to 120.000 l per hectare. In this experimental condition the organic soil matter contents didn't interfere into N-NH₃ losses, probably for not incorporation of the swine dejection. However, there were no significant differences on the N-NH₃ losses in the 4,0 pH and among others pH. In the 4,0 pH the N-NH₃ losses were 20% minor. In the rest values the pH didn't show significant differences.

Keywords: ammonia volatilization; organic fertilization; solid waste.

argilosos com estrutura do tipo 2:1 possuem a capacidade de fixar o íon amônio. Isto ocorre devido às cargas negativas internas que atraem os cátions para as superfícies internas no permeio das unidades cristalográficas. De outro modo, a amônia livre poderá reagir com a matéria orgânica do solo para formar compostos resistentes à decomposição. Neste contexto, poder-se-á considerar a amônia como fixada pela matéria orgânica. Não se conhece o processo exato de fixação, embora haja suspeita de reações com fenóis e quinonas, assim como com carboidratos.

Várias pesquisas têm relatado perdas de N-NH₃ por volatilização, mas estas são geralmente provenientes de adubos amoniacais (MATOCHA, 1976; PRASAD, 1976; RODRIGUES et al., 1986; HOWARD et al., 1989; KIEHL, 1989; URQUIAGA et al., 1989; SENGIK et al., 2001; VITTI et al., 2002; SANGOI et al., 2003) e muito pouco se tem relatado sobre perdas de NH₃ provenientes de resíduos orgânicos.

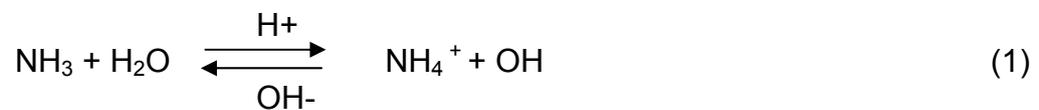
Conforme Mello (1983), o nitrogênio pode se perder na forma gasosa de NH₃, NO, N₂O N₂. A amônia perdida por volatilização pode ser proveniente da mineralização da matéria orgânica ou de fertilizantes amoniacais aplicados. Em aplicações de fertilizantes que contêm amônio, que se hidrolisam com rapidez para amônia, é possível ocorrer perdas significativas de amônia sob a forma de gás.

Scherer et al. (1996) constataram que, nos dejetos líquidos de suínos, uma grande parte do nitrogênio está presente na forma mineral prontamente disponível para as plantas e é também mais propenso a ser perdido por volatilização de N-NH₃ ou lixiviação de N-NO₃⁻¹.

A forma mineral em maior quantidade nos dejetos é a amoniacal. Aita (1987) constatou que, em amostras de dejetos de suínos, cerca de 56% do nitrogênio do esterco está na forma amoniacal. Segundo Seganfredo (1997), a forma amoniacal pode chegar a 70% do nitrogênio total. A presença de amônia livre na superfície do solo favorece as perdas de nitrogênio por volatilização.

De acordo com Port et al. (2003), as perdas de nitrogênio por volatilização de amônia (N-NH₃) ficam na faixa de 5 a 75% do nitrogênio amoniacal dos dejetos. Essa ampla variação nos valores encontrados se deve tanto às condições climáticas, como às características físico-químicas dos dejetos e do solo. A concentração de N amoniacal e o pH constituem as

principais características dos dejetos, enquanto a velocidade do vento, a temperatura (PRASAD, 1976; CLAY et al., 1990; JAYAWEERA et al., 1990; BASSO et al., 2004), a umidade relativa do ar e a precipitação (SENGIK et al., 2001) são as principais características climáticas. As principais características do solo que influem na dinâmica do nitrogênio são: o pH (JAYAWEERA et al., 1990; TLUSTOS et al., 1992; VITTI, 2002), pois ele interfere no equilíbrio NH_3/NH_4 (equação 4.1); a umidade do solo (McINNIS et al., 1986); o potencial de nitrificação do N aplicado (MACKENZIE, et al., 1987) e a CTC do solo (RODRIGUES et al., 1986).



Jayaweera et al. (1990) demonstraram, através de um modelo de computador, a influência do pH na perda de N-NH_3 . Estes autores constataram que, à medida que aumentava o pH nos solos, aumentava, também, a volatilização de N-NH_3 , devido à influência do pH no grau de dissociação da amônia.

Kiehl (1989) avaliou a retenção de N-NH_3 em dois solos e verificou que existe correlação entre a retenção de amônio e a CTC do solo. Solos com maiores CTC retêm mais amônio, diminuindo, desta forma, as perdas por volatilização.

Port et al. (2003) avaliaram as perdas de nitrogênio por volatilização com o uso de dejetos de suínos em plantio direto e verificaram que a palhada de aveia preta diminuiu as perdas de N-NH_3 , quando comparadas com os resíduos culturais da vegetação espontânea. As perdas de N-NH_3 , em resíduos culturais de vegetação espontânea, no outono, chegaram a 16,1% da quantidade de N amoniacal aplicada com os dejetos e, quando aplicada sobre os resíduos culturais da aveia-preta, esses valores foram de 12,7%. Estes autores verificaram que a cinética de volatilização de amônia favorece as maiores taxas de emissões nas primeiras horas após aplicação dos dejetos. Após 20 horas, o fluxo de amônia diminui sensivelmente. Sengik e Kiehl (1995)

observaram resultados semelhantes com esterco de bovinos, onde as maiores perdas foram nos dois primeiros dias.

O método de distribuição do dejetos no solo interfere nas perdas de N-NH_3 por volatilização. Konzen (1983) constatou que, na aplicação de dejetos de suíno na forma líquida e sem incorporação, a perda de nitrogênio na forma amoniacal (N-NH_3) foi de 27% mas, quando incorporada imediatamente após a aplicação, a perda foi de 5%. Sorensen et al. (2002) também verificaram que a perda de N-NH_3 é menor quando ela ocorre de forma incorporada.

De acordo com Williams (1995), na aplicação de dejetos de suíno, a perda de N total via amônia foi de 20%, sendo que esta perda ocorre rapidamente após a aplicação. Entre 24% e 39% do total de nitrogênio perdido, ocorre uma hora após a aplicação. Acima de 85% do nitrogênio perdido, ocorre após doze horas da aplicação. Em dejetos menos diluídos, as perdas por volatilização são menores.

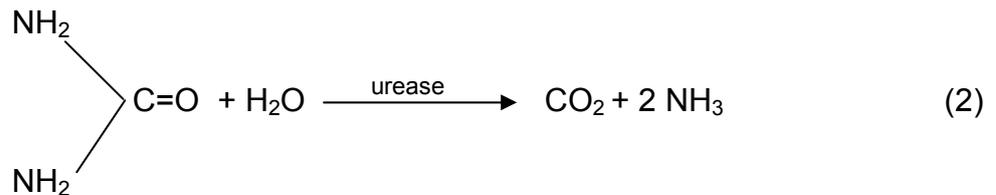
Aumaitre et al. (1997) encontrou valores mais elevados de volatilização de N-NH_3 , após a aplicação na superfície do solo, podendo ser maior que 50% do total inicial. Este valor perdido depende da temperatura durante o dia e a noite e o tempo de residência do dejetos, o pH do dejetos e a proteína da dieta. Por isso, recomenda-se que, sempre que possível, se faça a incorporação do esterco ao solo e que, de preferência, isto ocorra nas horas de menor temperatura e insolação.

Rodrigues et al. (2002) determinaram a volatilização de amônia em plantio de milho, feito pelo sistema direto após a aplicação de dejetos de suínos. Eles obtiveram perdas de $15,8 \text{ kg ha}^{-1}$ de N-NH_3 , na dose de $40 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$, e de $31,2 \text{ kg ha}^{-1}$ de N-NH_3 , na dose de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$. Segundo Sutton et al. (1975) e Taiganides (1977), citados por Oliveira et al. (1993), as perdas de nitrogênio dos dejetos de suínos por volatilização chegaram a 35% do nitrogênio total.

De acordo com Basso et al. (2004), as perdas acumuladas de nitrogênio por volatilização de NH_3 durante seis dias após a aplicação de dejetos, em áreas de plantio direto e onde havia palha de aveia, variaram de 19 a 39% do total de NH_4^+ contido no dejetos.

Outra forma do N-orgânico importante no solo é a uréia, geralmente originada da urina dos animais. A uréia representa de 50 a 75% do N excretado

pelos animais. Esta urina, quando chega ao solo, é decomposta por inúmeras bactérias, como as *Pseudomonas spp.* A urina é transformada em alantoína e, depois, ácido alantóico, que é degradado, transforma-se em ácido glioxílico e, finalmente, em uréia. A hidrólise da uréia no solo é predominantemente biológica e catalisada pela urease, sendo influenciada por inúmeros fatores, como pH, teor de argila e metais pesados, o que é demonstrado na equação 2.



De acordo com Félix e Cardoso (2004), análises de pequenas quantidades de amônia, em geral, têm um problema comum relacionado com sua ubiquidade no ambiente, o que facilita a contaminação e conseqüentes erros na determinação. Estudos mostram que o homem pode emitir pela respiração cerca de $520 \mu\text{g h}^{-1}$ de amônia, sem contar a emissão pela pele, sendo este um dos fatores responsáveis por freqüentes resultados incorretos. Por isso, no trabalho de análise de perda de amônia, é conveniente usar luvas e evitar respirar próximo aos papéis coletores.

Segundo Sparrow et al. (1987), erros nas análises de N-NH_3 podem ser causados pelas contaminações dos papéis filtros. Esta contaminação ocorre no processamento dos papéis filtros, pois a celulose, substância usada na fabricação dos papéis filtros, contém NH_4^+ e NO_3^- . Se estes íons não forem removidos ou houver uma remoção incompleta durante o processo de fabricação, significantes quantias destes elementos podem estar presentes nos filtros. Também os papéis são freqüentemente tratados com HNO_3 e outros ácidos durante o processo de fabricação e subseqüentemente neutralizados com NH_4^+ . É possível também que os filtros possam absorver NH_3 da atmosfera, especialmente após a abertura da embalagem, quando armazenada em laboratórios que contêm elevadas taxas de NH_3 atmosférica.

1.1 HIPÓTESE DE TRABALHO

A quantidade de N-NH₃ volatilizada em Latossolo Vermelho eutroférico, após a aplicação de dejetos de suínos, deve ser influenciada pelo teor de matéria orgânica e pH do solo.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar o efeito do teor de matéria orgânica e do pH em Latossolo Vermelho eutroférico nas perdas de N-NH₃ por volatilização após a ocorrência de aplicação de dejetos de suínos.

Mensurar a concentração de N-NH₃ volatilizada em cada unidade experimental ocasionada pela aplicação do equivalente a 120.000 L ha⁻¹ de dejetos de suíno.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo realizou-se em casa de vegetação, na Universidade Estadual de Maringá (UEM), no estado do Paraná. O experimento foi desenvolvido em solo de textura argilosa, classificado como Latossolo Vermelho eutroférico (EMBRAPA, 1999), coletado no Oeste do Paraná. O solo foi coletado em uma área de plantio direto em diferentes profundidades (0-10; 20-30 e abaixo de 100 cm), obtendo, desta forma, teores de matéria orgânica de 34,09 g dm⁻³, 22,36 g dm⁻³ e 8,6 g dm⁻³. Os teores de matéria orgânica foram determinados pelo método WALKLEY e BLACK, adaptado por Raji et al. (1987). O nitrogênio total foi determinado por digestão úmida e semi-micro Kjeldahl (TEDESCO et al., 1995).

Amostras de solos foram separadas para análise química. O pH foi determinado em CaCl₂ (1:2,5) e água (1:2,5); o H+Al foi determinado em solução pH SMP (7,5); para a determinação de P e K, utilizou-se o extrator Mehlich 1; Al, Ca e Mg foram extraídos com KCl 1mol L⁻¹. As análises foram determinadas de acordo com a metodologia da EMBRAPA (1999) e os resultados são apresentados no Quadro 1.

Os micronutrientes Zn, Cu e Mn foram determinados por absorção atômica, segundo a metodologia da EMBRAPA, 1999.

Para cada teor de matéria orgânica, foi separada uma parte de solo, que foi tratada com HCl ou NaOH e incubada por quinze dias para obter diferentes valores de pH (4,0; 5,0; 6,0; e 7,0). O pH foi determinado em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, de acordo com Raji et al. (1987). Para quantificar a quantidade de ácido ou base a ser adicionada no solo, para a obtenção do pH desejado, foi feita uma curva de tamponamento, verificando, assim, o poder de tampão do solo nos diferentes teores de matéria orgânica (ver Quadro 2).

Quadro 1 – Características químicas das camadas do Latossolo Vermelho eutroférico.

Prof. cm	MO g dm ⁻³	NT g kg ⁻¹	C/N	pH		P mg dm ⁻³	Al ³⁺ H ⁺ + Al ⁺³ Ca ²⁺ Mg ²⁺ K ⁺ SB CTC					Zn	Cu	Mn		
				CaCl ₂	H ₂ O		cmol _c dm ⁻³								mg dm ⁻³	
0 a 10	34,09	1,55	12,79	5,0	5,8	5,0	0,0	4,96	6,51	2,20	0,92	9,63	14,59	19,2	41,34	417
20 a 30	22,36	0,95	13,68	5,4	6,1	2,0	0,0	3,97	6,54	1,72	0,28	8,54	12,51	12,3	27,45	140
>100	8,6	0,35	15,00	5,3	5,9	3,0	0,0	3,42	2,92	1,32	0,08	4,32	7,74	2,44	14,7	80

Quadro 2 – Capacidade de tamponamento de um Latossolo Vermelho eutroférico.

MO g dm ⁻³	HCl 0,01 mol L ⁻¹					pH CaCl ₂	NaOH 0,01 mol L ⁻¹				
	25ml	20ml	15ml	10ml	5ml		25ml	20ml	15ml	10ml	5ml
34,09	4,02	4,18	4,38	4,51	4,79	5,00	5,64	6,11	6,54	7,33	8,14
22,36	3,82	4,17	4,45	4,61	4,99	5,29	5,49	6,39	6,65	7,56	8,41
8,6	3,65	3,98	4,16	4,45	4,84	5,47	5,87	6,66	7,17	8,07	9,05

Após a incubação, foram feitas análises para verificar se o solo estava com o pH desejado. Cada amostra, segundo os teores de matéria orgânica, foi dividida em subamostras de 450 cm³ que constituíram as repetições. Cada tratamento com 450 cm³ de solo foi acondicionado em garrafas plásticas de 2.000 cm³. Em seguida, cada tratamento recebeu 27 mL de dejetos de suíno, o equivalente à aplicação de 120.000 L ha⁻¹.

2.1 CARACTERIZAÇÃO DO DEJETO DE SUÍNO

O dejetos de suíno líquido foi coletado em tanque de estabilização, com tempo de fermentação variando entre 1 a 60 dias, em Marechal Cândido Rondon, Oeste do Paraná. O dejetos coletado provém de uma granja que trabalha com animais entre 22 e 110 quilos. Antes da coleta, tomou-se o cuidado de homogeneizar o material, misturando-o cuidadosamente. O material coletado foi acondicionado em garrafas plásticas de 2.000 cm³ e imediatamente refrigerado. Depois, este material foi encaminhado para análises.

Para determinar a umidade, pesaram-se subamostras do dejetos, que foram levadas para estufa a uma temperatura de 65 °C. Depois de esfriar em dessecador, as subamostras foram pesadas e se determinou a porcentagem de umidade (%U). Amostras secas + cadinho foram pesadas e levadas para mufla até calcinar. Deixou-se esfriar em dessecador e, em seguida, as mesmas foram pesadas (cadinho+cinza), determinando os sólidos voláteis (SV).

O pH e o teor de N total, amoniacal (N-NH₄⁺) e nitrato (N-NO₃⁻¹), foram determinados no dejetos *in natura* (fração líquida + pastosa). Fez-se a separação das frações líquida e pastosa por centrifugação de aproximadamente 50 g de dejetos durante 20 minutos, atendendo ao que indicam Scherer et al. (1996). O N total, o N amoniacal (N-NH₄⁺) e o N-NO₃⁻ do dejetos foram determinados, utilizando-se o destilador de arraste de vapor semi-micro Kjeldahl (TEDESCO et al., 1995). Os nutrientes Ca e Mg foram determinados por espectrometria de absorção atômica, na modalidade chama, após ter ocorrido a decomposição da amostra com solução nitro-perclórica (EMBRAPA, 1999) e K, determinado por espectrofotômetro de chama.

Para a determinação de metais pesados, realizou-se a digestão nitro-perclórica de 0,5 g do resíduo seco e moído, com aquecimento em bloco digestor. A leitura foi realizada por espectrometria de absorção atômica, na modalidade de chama convencional ar-acetileno (EMBRAPA, 1999). Os resultados das análises químicas dos dejetos são apresentados no Quadro 3.

Quadro 3 – Caracterização do dejetos de suínos aplicado no solo.

pH H ₂ O	MS U ST SV				N-Total N-NH ₄ ⁺ N-NO ₃ ⁻¹			Ca ⁺² Mg ⁺² K ⁺ P				Fe Zn Cu Mn			
	%				kg m ⁻³			g dm ⁻³				mg dm ⁻³			
6,8	6,9	93,1	7	74	3,0	1,8	0,05	25,2	4,84	11,7	5,4	216	17	45	523

MS= Matéria Seca

ST= Sólidos Totais

SV= Sólidos Voláteis

U = Umidade

2.2 DETERMINAÇÕES DAS PERDAS DE N-NH₃

A unidade experimental de avaliação das perdas de N-NH₃ constituiu-se de um sistema estático de captação de amônia (KIEHL, 1989; SENGIK, 1995). Utilizou-se um frasco plástico de 2000 cm³ com 8 cm de diâmetro, onde foram colocados 450 cm³ de TFSA. Na superfície da coluna de terra de cada unidade experimental, foram adicionados 27 mL de dejetos, o que corresponde a 120.000 L ha⁻¹. Acima do solo, foram colocados horizontalmente três papéis filtros coletores com 8 cm de diâmetro, sob um suporte. Cada papel-filtro coletor recebeu 2 mL de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (Figura 2). Os frascos foram hermeticamente fechados e, após sete dias, os papéis filtros foram coletados em recipiente plástico com 60 mL de água destilada e titulados com NaOH 0,04 mol L⁻¹ na presença do indicador verde de bromocresol.

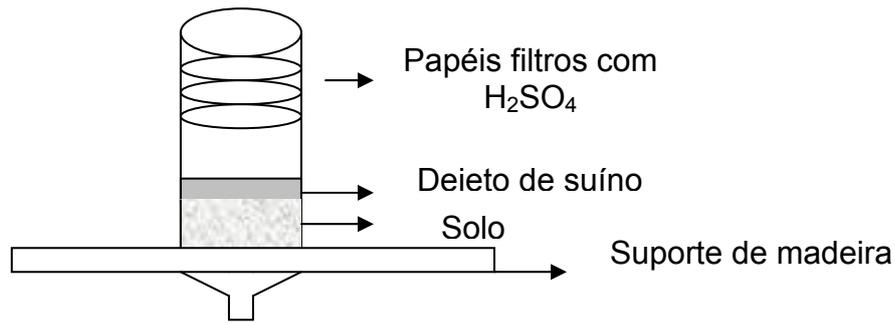


Figura 2 – Esquema da unidade experimental utilizada para captar amônia.

As perdas de nitrogênio na forma de $N-NH_3$ foram calculadas conforme a equação: $(mg) = (V_{branco} - V_{amostra}) \times 0,56$, que corresponde a média de amônia perdida em mg. V_{branco} corresponde ao volume médio de NaOH consumida na titulação do branco e $V_{amostra}$, ao volume médio de NaOH utilizado para titular o ácido remanescente de cada conjunto de filtro coletor. O fator 0,56 foi obtido a partir dos seguintes cálculos:

$$\begin{aligned}
 &1\text{mL NaOH } 0,04 \text{ M L}^{-1} \dots\dots\dots 0,04 \text{ mmol N} \\
 &1 \text{ mmol N} = 14 \text{ mg N} \\
 &\text{mg} / 14 = (V_{branco} - V_{amostra}) \times 0,04 \\
 &\text{mg N} = (V_{branco} - V_{amostra}) \times 0,56 \text{ em } 450 \text{ g de TFSA} \\
 &N(NH_3) \text{ mg/kg} = (0,56 \times 1000/450) \times V_b - V_a
 \end{aligned}$$

O delineamento experimental utilizado foi um fatorial (3x4) e constou de um solo classificado como Latossolo Vermelho eutroférico com três teores de matéria orgânica, com quatro valores de pH e três repetições, após receber a aplicação de dejetos de suíno, equivalente a $120.000 \text{ L ha}^{-1}$.

Avaliaram-se os valores das perdas de $N-NH_3$, em miligrama, pela análise da variância, empregando-se o teste F. Compararam-se as médias pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na análise de variância, verificou-se que houve efeito significativo do pH nas perdas de N-NH₃ (p<0,05) e não que houve efeito significativo do teor de matéria orgânica nas perdas de N-NH₃ proveniente de dejetos de suíno em Latossolo Vermelho eutrófico, bem como não houve efeito na interação pH x matéria orgânica (Quadro 4).

Quadro 4 – Análise de variância para volatilização de N-NH₃ em Latossolo Vermelho eutrófico com três teores de matéria orgânica, após aplicação de dejetos de suíno.

FONTE DE VARIAÇÃO	GL	SQ	QM	F	SIG.
pH	3	162,62	54,207	3,8	*
Matéria orgânica	2	34,7	17,35	1,22	n.s.
pH*Matéria orgânica	6	42,2	7,03	0,49	n.s.
Resíduo	24	342,55	14,27		
Total	35	582,08			

* significativo a 5% de probabilidade n.s. não significativo

Resultado diferente do apontado foi observado por Kiehl (1989), Rodrigues et al. (1986) e Sengik et al. (1995). Segundo estes autores, o teor de matéria orgânica favorece a volatilização de N-NH₃ aplicada na forma de uréia, pois os próprios resíduos culturais contêm a enzima urease, o que aumenta a taxa de conversão da uréia dos dejetos em amônia. Portanto, segundo estes autores, as maiores perdas de amônia (N-NH₃) seriam observadas na camada com maior teor de matéria orgânica, contrariando Brady (1989), segundo o qual a amônia livre poderá reagir com a matéria orgânica do solo para formar compostos resistentes à decomposição. Neste contexto, poder-se-á considerar a amônia como fixada pela matéria orgânica. Portanto, maiores perdas deveriam ser observadas na camada com menor teor de matéria orgânica.

Entretanto, no presente trabalho, não houve diferenças no N (N-NH_3) volatilizado em função dos teores de matéria orgânica. Um dos fatores que pode ter contribuído para que não houvesse interação entre o teor de matéria orgânica e a volatilização de N-NH_3 em solo de mesma textura pode ser devido a não incorporação do dejetos de suíno, pois a probabilidade da amônia (N-NH_3) ser fixada pela matéria orgânica diminui na aplicação superficial (RODRIGUES et al., 1986; HOWARD et al., 1989).

Estes resultados estão concordando parcialmente com os resultados de Sangoi et al. (2003), que verificaram pouca diferença entre a volatilização de N-NH_3 proveniente de uréia incorporada em dois solos de diferentes texturas e teores de matéria orgânica (48 e 8 g kg^{-1}).

No Quadro 5, são demonstrados os valores obtidos das perdas acumuladas de N-NH_3 por volatilização, transcorridos sete dias da aplicação do dejetos. Os valores variaram de 20,20 mg N-NH_3 a 28,30 mg N-NH_3 . Estes valores corresponderam a 4,17% do N-Total presente ($\text{NT}_{\text{solo}} + \text{NT}_{\text{dejetos}}$) nas camadas 2 e 3 e 75% do N-Total na camada 1.

No entanto, verificou-se que a relação entre N-NH_3 volatilizado e a matéria orgânica e a relação entre a amônia volatilizada e a CTC foram menores no teor de 8,6 g dm^{-3} de matéria orgânica, concordando com Brady (1989), segundo o qual as perdas de NH_3 seriam maiores nos solos com menores teores de matéria orgânica.

Quadro 5 – Perdas por volatilização de nitrogênio (N-NH₃) em mg volatilizada, desvio padrão, coeficiente de variação, relação entre matéria orgânica e N-NH₃ e entre CTC e N-NH₃, em Latossolo Vermelho eutroférico com diferentes valores de pH e teores de matéria orgânica, após a aplicação de dejetos de suínos.

M.O. g dm ⁻³	pH CaCl ₂ (0,01 M)	N-NH ₃			M.O./ N-NH ₃ (v) g mg ⁻¹	CTC/N-NH ₃ (v) cmol _c kg ⁻¹ mg ⁻¹
		Media mg kg ⁻¹	DP	C.V. %		
34,09	4,0	46,63 a	0,82	3,89	0,73	0,31
	5,0	61,21 b	2,91	10,57	0,56	0,24
	6,0	62,89 b	3,93	13,88	0,54	0,23
	7,0	61,89 b	4,74	17,01	0,55	0,24
22,36	4,0	44,88 a	4,49	22,24	0,50	0,28
	5,0	54,47 b	6,28	25,62	0,41	0,23
	6,0	53,51 b	5,02	20,86	0,42	0,23
	7,0	61,16 b	1,20	4,35	0,37	0,20
8,6	4,0	46,54 a	2,78	13,28	0,18	0,17
	5,0	51,73 b	2,69	11,56	0,17	0,15
	6,0	53,84 b	2,05	8,48	0,16	0,14
	7,0	51,75 b	2,78	11,93	0,17	0,15

Médias seguidas de letras minúsculas diferentes diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey (p<0,05%)

Com relação ao efeito entre os valores de pH, observou-se, pelo teste de médias, que as perdas de N-NH₃, nos diferentes tratamentos, foram significativamente (p<0,05) menores no pH 4,0, não se observando diferenças no pH 5,0, 6,0 e 7,0. Verificou-se que no pH 4,0 as perdas de N-NH₃ foram, em média, 20% menores do que nos demais valores de pH. As menores perdas observadas no pH 4,0 estão relacionadas à menor atividade microbológica nos solos ácidos, pois a atividade da urease é máxima em solos com pH entre 6,5 e 7,0 (MELO, 1983).

Outro fator que contribuiu para que houvesse menores perdas no pH 4,0 é que, em pH baixo, a quantidade de N-NH₃ é menor, visto que o pH influencia no equilíbrio NH₃/NH₄⁺, governando as concentrações de NH₄⁺ na solução do solo. Desse modo, o pH torna-se o fator de maior importância na magnitude da volatilização da amônia (RACHHPAL-SINGH, 1984 apud SENGIK; KIEHL, 1995).

Resultados semelhantes foram observados por Vitti et al. (2002). Estes autores constataram que as perdas de NH₃, após a aplicação de uréia em um

Latossolo Vermelho distrófico, foram 20% menor nos solos ligeiramente ácidos do que no solo próximo à neutralidade.

Embora, os valores elevados de pH no solo favoreçam a volatilização de amônia (KIEHL, 1986; JAYAWEERA et al., 1990; TLUSTOS et al., 1992; VITTI, 2002), neste estudo, não foram verificados aumentos significativos na volatilização de $N-NH_3$ quando os valores de pH das camadas variaram de 5,0 até 7,0.

Rodrigues e Kiehl (1986) também verificaram resultados semelhantes. Eles constataram que os valores do pH dos solos estudados não interferiram nas perdas de $N-NH_3$ provenientes da aplicação de uréia. No solo ácido (LVd, pH 5,8), as perdas de NH_3 foram maiores que as observadas no solo levemente alcalino (PV, pH 7,1).

Outros fatores que explicariam a diferença estatística constatada somente entre o menor pH de solo (4,0) e os demais valores de pH (5,0; 6,0 e 7,0) podem ser devidos ao pH do resíduo, pois este não foi muito elevado (pH= 6,8). Portanto, o resíduo não foi capaz de elevar o pH do solo acima de 7,0, como ocorre na aplicação da uréia, que, na sua hidrólise, provoca elevações rápidas do pH. Na zona de aplicação da uréia, o pH tende a atingir valores de pH tão elevados como 8,8 (SENGIK et al., 1995) e, com isto, provoca perdas de nitrogênio na forma de $N-NH_3$.

4 CONCLUSÕES

Nas presentes condições experimentais, não se observou efeito significativo do teor de matéria orgânica do solo nas perdas de N-NH₃ em Latossolo Vermelho eutroférico. Independentemente do teor de matéria orgânica no solo estudado, o pH exerceu influência sobre as perdas de N-NH₃ em dejetos de suínos, sendo elas 20% menores no tratamento com pH 4,0, não se observando efeito de pH do solo acima de 5,0.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AITA, C. **Apostila**. Chapecó: EMPASC, 1987. 14 p.

AUMAITRE, L. A; DOURMAD, J. Y.; YVES, H. Nutrition, manure and odour control in swine production in Europe. **American Association of Swine Practitioners**, Québec City, p. 1-4, March 1997.

BASSO, C. J. et al. Perdas de nitrogênio de dejetos líquidos de suínos por volatilização de amônia. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 34, n. 6, p. 1773-1778, nov./dez. 2004.

BRADY, N. C. **Natureza e propriedades dos solos**. 7. ed. Tradução de FIGUEIREDO, A. B. N. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989.

CLAY, D. E.; MALZER, G. L.; ANDERSON, J. L. Ammonia volatilization from urea as influenced by soil temperature, soil water content, and nitrification and hydrolysis inhibitors. **Soil Science Society of America Journal**, v. 54, p. 263-266, 1990.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. Rio de Janeiro, 1999.

FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 123-130, 2004.

HOWARD, D. D.; TYLER, D. D. Nitrogen source, rate, and application method for no-tillage corn. **Soil Science Society of America Journal**, v. 53, p. 1573-1577, 1989.

JAYAWEERA, G. R.; MIKKELSEN, D. S.; PAW, K. T. Ammonia volatilization from flooded soil systems: a computer model. III validation of the model. **Soil Science Society of America Journal**, v. 54, p. 1462-1468, 1990.

KIEHL, J.C. Distribuição e retenção da amônia no solo após aplicação de uréia. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 13, p. 75-80, 1989.

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

LUCHESE, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E. **Fundamentos da Química do solo**. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2001.

MACKENZIE, A. F.; TOMAR, S. J. Effect of added monocalcium phosphate monohydrate and aeration on nitrogen retention by liquid hog manure. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 67, n. 3, p. 687-692, 1987.

MATOCHA, J.E. Ammonia volatilization and nitrogen utilization from sulfur-coated ureas and conventional nitrogen fertilizers. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 40, 1976.

MELLO, F. A. F. et al. **Fertilidade do solo**. São Paulo: Nobel, 1983.

MCINNES, K. J. et al. Ammonia loss from applications of urea-ammonium nitrate solution to straw residue. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 50, p. 969-974, 1986.

OLIVEIRA, P. A. (Coord.). **Manual de manejo de dejetos de suínos**. Concórdia: EMPRAPA-CNPSA, 1993. (Circular, n. 27).

PORT, O.; AÍTA, C.; GIACOMINI, S. J. Perda de nitrogênio por volatilização de amônia com o uso de dejetos de suínos em plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 7, p. 857-865, jul. 2003.

PRASAD, M. Gaseous loss of ammonia from sulfur-coated urea, ammonium sulfate, and urea applied to calcareous soil (pH7.3). **Soil Science Society of America Journal**, v. 40, 1976.

RAIJ, B. Van et al. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargill, 1987.

RODRIGUES, M. B.; KIEHL, J. C. Volatilização de amônia após emprego de uréia em diferentes doses e modos de aplicação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 10, p. 37-43, 1986.

RODRIGUES, M. et al. **Dejetos de suínos em aplicação única e parcelada no milho em sistema plantio direto: I volatilização de amônia**. Disponível em: <<http://www.ufsm.br/ppgcs/congressos/Fertbio 2002>>. 2002.

SANGOI, L. et al. Volatilização de N-NH₃ em decorrência da forma de aplicação de uréia, manejo de resíduos e tipo de solo, em laboratório. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 33, n. 4, p. 687-692, 2003.

SCHERER, E. E.; CASTILHOS, E. G. ; AITA, C. **Utilização de esterco líquido de suínos como fonte de nitrogênio para as culturas de milho e feijão**. Chapecó: EMPASC, 1986. 4p. (Apostila).

SEGANFREDO, M. A. **Efeito de dejetos de suínos utilizados como fertilizantes orgânicos, sobre as condições do solo**. Concórdia: EMBRAPA-CNPSA, 1997. 53 p.

SENGIK, E.; KIEHL, J.C. Efeito de resíduos orgânicos e do fosfato monocálcico na volatilização de amônia em terra tratada com uréia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 19, p. 321-326, 1995.

SENGIK, E. Volatilização de amônia em amostras de um Nitossolo tratado com uréia e submetido a diferentes teores de água. **Scientia Agraria Paranaensis/ UNIOESTE**, Campus de Marechal Cândido Rondon. Centro de Ciências Agrárias, v. 1, n. 1, 2001.

SPARROW, S. D.; MASIAK, D. T. Erros in analyses for ammonium and nitrate caused by contamination from filter papers. **Soil Science Society of America Journal**, v. 51, 1987.

TEDESCO, M. J. et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Departamento de Solos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1995. (Boletim Técnico, n. 5).

TLUSTOS, P.; BLACKMER, A. M. Release of nitrogen from ureaform fractions as influenced by soil pH. **Soil Science Society of America Journal**, v. 56, p. 1807-1810, 1992.

URQUIAGA, S. Perdas por volatilização de 15 N-uréia e 15 N-sulfato de amônio. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 24, p. 607-613, 1989.

VITTI, G. C. et al. Influência da mistura de sulfato de amônio com uréia sobre a volatilização de nitrogênio amoniacal. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 26, p. 663-671, 2002.

WILLIAMS, P. E. V. **Animal production and European pollution problems**. *Animal Feed Science and Technology* 55, p. 135-144, 1995.

CAPÍTULO III

LIXIVIAÇÃO DE NITRATO (N-NO_3^{-1}) EM LATOSSOLO VERMELHO EUTROFÉRRICO APÓS A APLICAÇÃO DE DEJETO DE SUÍNOS EM DIFERENTES VALORES DE pH E TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA

RESUMO. O presente trabalho foi desenvolvido no ano de 2004, na Universidade Estadual de Maringá-PR. O trabalho teve por objetivo avaliar a interação entre o teor de matéria orgânica e o pH em Latossolo Vermelho eutroférico nas perdas de nitrato por lixiviação, após aplicação de dejetos de suínos. Avaliou-se a concentração de nitrato na solução lixiviada. Foi utilizado um Latossolo Vermelho eutroférico com três teores de matéria orgânica ($34,09 \text{ g dm}^{-3}$, $22,36 \text{ g dm}^{-3}$ e $8,6 \text{ g dm}^{-3}$) e quatro pH (4,0; 5,0; 6,0 e 7,0), cada unidade experimental recebeu uma dose de dejetos de suíno equivalente a 120.000 L. Nestas condições experimentais verificou-se que o pH do solo exerceu influência na concentração de N-NO_3^{-1} lixiviado dentro de cada teor de matéria orgânica, todavia no pH 4,0 não houve diferenças significativas entre os tratamentos. As quantidades de nitrato (N-NO_3^{-1}) lixiviadas aumentaram quando houve um acréscimo no teor de matéria orgânica e pH do solo. Conclui-se que o dejetos de suíno contribuiu no aumento das concentrações de N-NO_3^{-1} lixiviados, evidenciando desta forma, sua capacidade de poluir as águas superficiais e de subsolo.

Palavras-chave: perdas de nitrogênio, adubação orgânica, resíduo sólido.

LEACHING NITRATE EUTROFERRIC RED LATOSOL, AFTER APPLICATION OF SWINE DEJECTION IN DIFFERENTS PH VALUE AND ORGANIC MATTER CONTENT

ABSTRACT. The presente work was developed in 2004, at the State University of Maringá-PR. The objective of this work was to evaluate the interaction between the organic matter content and pH in an Eutroferric Red Latosol in the leaching loss nitrate, after application of swine dejection. It was evaluated the nitrate concentration in the leaching solution. It was utilized an Eutroferric Red Latosol with three organic matter contents (34,09; 22,36 and 8,6 mg dm⁻³) and four pH (4,0; 5,0; 6,0 and 7,0) each test unit received a dose of swine dejection equivalent to 120.000 l. In this experimentals conditions it was verified that the soil pH has taken influence over leached N-NO₃⁻ concentration in each organic matter content, however at pH 4,0 there aren't any significant differences between trataments. The quantities of leaching nitrate (N-NO₃⁻) increased when there was an increasing of organic matter content and soil pH. It has been concluded that swine dejection has contributed in the increase of leaching (N-NO₃⁻) concentration, evidencing in this way its capacity of polluting the surface and sub soil water.

Keywords: loss nitrogen, organic fertilization; solid waste.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as pesquisas na agricultura vêm enfocando o destino dos fertilizantes nitrogenados no meio ambiente. A movimentação do íon NO_3^{-1} no solo vem sendo extensivamente investigada, porque o mesmo pode se acumular nas águas subterrâneas (ALBERTS et al., 1977).

O principal processo de perda do nitrogênio no solo tem sido a remoção do N disponível dos limites da zona radicular pela água, ou seja, por meio da lixiviação (BRADY, 1989). O nitrato (N-NO_3^{-1}) é um íon de grande mobilidade e a utilização de resíduos na agricultura pode alterar consideravelmente a concentração deste elemento nas águas, causando inúmeros problemas ambientais.

De acordo com Brady (1989), Dynia e Camargo (1999), Luchese et al. (2001), o nitrogênio, quando está na forma de nitrato, possui uma carga negativa e não é adsorvido pelos colóides dos solos de cargas negativas. Portanto, ele fica sujeito à lixiviação, pois se movimenta livremente com a água e, desta forma, passa a contaminar os lençóis freáticos e cursos d'água, resultando em perda do N-NO_3^{-1} do sistema produtivo, pois não mais será utilizado pelas plantas.

As cargas das argilas são importantes para determinar as perdas de nitrato em perfis de solos. Em solos em que predominam argilas do tipo 2:1, prevalecem cargas negativas permanentes e a retenção de nitrato é quase nula. Por outro lado, os solos que apresentam cargas variáveis podem apresentar considerável capacidade de retenção de nitrato, devido à presença de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio que apresentam cargas positivas no pH (DYNIA; CAMARGO, 1999). Assim, práticas de calagem, que reduzem a acidez e a atividade do Al^{3+} em solução, influenciam a capacidade de adsorção de nitrato, pois ambas causam aumento da quantidade de cargas negativas e podem favorecer a lixiviação do ânion.

Os Latossolos apresentam mineralogia da fração argila basicamente dominada por minerais silicatados do tipo 1:1 e óxidos de ferro e alumínio,

sendo que estes influenciam na retenção do íon nitrato (DIXON; SCHULZE, 2002).

Dynia e Camargo (1999) estudaram o efeito da aplicação de fósforo e de calcário sobre a capacidade de retenção de nitrato em um solo de carga variável. Estes autores observaram que a capacidade de retenção de nitrato na camada de 0-20 cm foi negativa. Isto se deve à alta carga líquida negativa na superfície, o que está associado à maior concentração de matéria orgânica e à calagem. Estes fatores contribuíram para a redução da capacidade de retenção de nitrato.

A maioria dos trabalhos revisados sobre lixiviação de nitratos relata à lixiviação proveniente de lixos urbanos (OLIVEIRA et al., 2001; ANJOS; MATTIAZZO, 2000; ANDRADE; MATTIAZZO, 2000). Poucos estudos têm sido feitos para determinar a lixiviação de nitrato em solos tratados com dejetos de suínos.

Para extrair a solução do solo e avaliar a lixiviação de nitrato, geralmente, são utilizadas cápsulas porosas e lisímetros (ROBBINS, 1985; REEDER, 1986; COELHO et al., 1991; BASSOI et al., 1992).

Oliveira et al. (2001) estudaram a percolação de nitrato em Latossolo Amarelo distrófico e verificaram que as maiores perdas de nitrato percoladas ocorreram aos 39 e 94 dias, após a incorporação do composto de lixo, chegando a apresentar, em algumas situações, mais de 70% do total percolado. As perdas verificadas variaram de acordo com o tratamento utilizado, indo de 18,5 a 139,1 kg ha⁻¹.

Anjos e Mattiazzo (2000) estudaram a lixiviação de nitratos em solos tratados com biossólido e observaram elevações nas concentrações de N-NO₃⁻ nas águas percoladas através dos solos. Estas percolações foram provocadas pelas aplicações sucessivas de biossólidos, demonstrando o potencial do N-NO₃⁻ na contaminação de aquíferos.

Coelho et al. (1991) estudaram o balanço de nitrogênio proveniente de fertilizante no sistema solo-planta. O experimento indicou que, da dose de 60 kg ha⁻¹ de N aplicada na forma de uréia, 56% foram absorvidos pelas plantas (34 kg ha⁻¹), 23% permaneceram no solo (14 kg ha⁻¹ de N) e 15% foram perdidos pelo sistema (9 kg ha⁻¹ de N). A perda por lixiviação correspondeu a 4% (2 Kg ha⁻¹) do total aplicado.

Andrade e Mattiazzo (2000) estudaram a lixiviação de nitrato em plantações de *Eucalyptus grandis*, após a aplicação de bio sólido de lodo de esgoto e não constataram efeitos ocasionados pelas doses do bio sólido sobre os teores de nitrato no solo nas várias profundidades amostradas.

Bassol e Reichardt (1995) estudaram a lixiviação de nitrato no solo a 50 e 100 cm de profundidade em função da aplicação de 120 kg ha⁻¹ de N na forma de uran numa cultura de milho irrigado, cultivado numa Terra Roxa Estruturada latossólica. Eles constataram que as perdas foram pequenas. O máximo de perdas foi 2 kg ha⁻¹.

Olsen et al. (1970) estudaram os efeitos das aplicações de fertilizantes nitrogenados (NH₄NO₃) em milho por três anos consecutivos. Foi constatada a movimentação de N-NO₃⁻ no perfil do solo, demonstrando o potencial do mesmo de poluir as águas de sub-superfície. Os resultados demonstraram que a concentração de N-NO₃⁻ nos perfis foi diretamente proporcional à taxa de N aplicado e que esta concentração pode não exceder o limite de 10 mg L⁻¹ que são permitidos pela legislação (SEGANFREDO, 2000).

Maeda et al. (2003) estudaram a concentração de nitrato lixiviado num Andisol tratado com diferentes tipos de fertilizantes. Eles verificaram que as concentrações de NO₃⁻ lixiviado a uma profundidade de um metro flutuaram entre 30 e 60 mg L⁻¹.

1.1 HIPÓTESE DE TRABALHO

A quantidade de N-NO₃⁻ lixiviado em Latossolo Vermelho eutroférico deve ser influenciada pelo teor de matéria orgânica e pH do solo.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a interação entre o teor de matéria orgânica e o pH em Latossolo Vermelho eutroférico nas perdas de nitrato (N-NO₃⁻) por lixiviação, após a aplicação de dejetos de suínos.

Determinar a concentração de nitrato na solução lixiviada de um Latossolo Vermelho eutroférico, após a adição de dejetos de suíno.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi subsequente ao trabalho de avaliação de volatilização de amônia (N-NH_3). Após a retirada do suporte com papel filtro, que foi utilizado para avaliar as perdas de N-NH_3 , iniciou-se este trabalho.

Para determinar a quantidade de água a ser adicionada, levou-se em conta a precipitação média anual da região Oeste do Paraná, que é de 1800 mm/ano. Cada adição de água era equivalente à média das chuvas de um mês (150 mm). Em cada unidade experimental, foram adicionados 294 mL de água deionizada. Semanalmente, adicionava-se a água na superfície da unidade experimental e se coletava a solução lixiviada. Esta solução era refrigerada e, em seguida, eram determinadas as concentrações de N-NO_3^{-1} . Foram feitas cinco coletas, o que foi equivalente a cinco meses de chuvas.

Para determinar a quantidade de N-NO_3^{-1} , lixiviada foi utilizada a metodologia descrita por Tedesco et al. (1995).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise de variância mostrou que houve efeito significativo no teor de nitrato (N-NO_3^{-1}) lixiviado em um Latossolo Vermelho, de acordo com o pH do solo, o teor de matéria orgânica e a interação pH x matéria orgânica (Quadro 1).

Quadro 1 – Análise de variância da quantidade de nitrato (N-NO_3^{-1}) lixiviada em três camadas de Latossolo Vermelho eutroférico.

FONTES DE VARIAÇÃO	GL	SQ	QM	F	SIG.
pH	3	113842,1	37947,37	834,569	**
Matéria orgânica	2	36381,79	18190,89	400,069	**
pH*Matéria orgânica	6	11624,72	1937,453	42,61	**
Resíduo	24	1091,266	45,4694		
Total	35	162939,9			
Coefficiente de variação	15,66				

** significativo a 1% de probabilidade pelo teste F

Ao analisar o Quadro 2, constatou-se que as maiores perdas de nitrato lixiviado ocorreram na camada com maior teor de matéria orgânica, com perda máxima no pH 7,0, demonstrando que as cargas dos colóides orgânicos são importantes na dinâmica deste elemento, pois é, na superfície dos colóides orgânicos dos solos, que estão presentes diversos grupos de sítios ativos onde estão localizadas as cargas destes colóides. Solos com maiores teores de matéria orgânica possuem maiores densidades de cargas. Todavia, as cargas dos colóides orgânicos podem ser negativas ou positivas, dependendo do pH do meio. Nos valores de pH da solução da maioria dos solos agrícolas ($4,0 < \text{pH} < 7,5$), os colóides orgânicos apresentam, preferencialmente, cargas negativas. A elevação do pH do solo determina aumentos significativos das cargas negativas dos colóides orgânicos (SPOSITO, 1989). Como o nitrato (N-NO_3^{-1}) tem cargas negativas, ele não fica retido nos colóides e pode ser facilmente lixiviado, pois, como foi constatado neste experimento, à medida que

o pH se elevou, a concentração de N-NO_3^{-1} na solução coletada também aumentou.

Fey (2003) também constatou movimentação de nitrato da camada de 0-20 cm de profundidade para a camada de 20 a 40 cm de profundidade em Latossolo Vermelho eutroférico, após adicionar dejetos de suíno fresco em cultivo de milho.

Quadro 2 – Perdas acumuladas de N-NO_3^{-1} (mg L^{-1}) por lixiviação, desvio padrão e coeficiente de variação em Latossolo Vermelho eutroférico, após 35 dias da aplicação de dejetos de suínos.

M.O. g dm^{-3}	pH CaCl ₂	N-NO ₃ ⁻¹		Coef. de variação %
		Desvio Padrão mg L^{-1}		
34,09	4,0	24,62	1,06	4,30
	5,0	155,33	6,95	4,48
	6,0	184,11	8,77	4,76
	7,0	241,89	13,64	5,64
22,36	4,0	20,79	0,60	2,88
	5,0	99,23	8,57	8,63
	6,0	122,92	10,48	8,52
	7,0	165,15	2,19	1,33
8,6	4,0	13,68	0,78	5,69
	5,0	80,32	5,23	6,51
	6,0	93,40	5,23	6,51
	7,0	111,30	0,48	0,43

As menores perdas observadas nos valores de pH 4,0, em todos os teores de matéria orgânica, provavelmente se deveu à ocorrência de cargas positivas no complexo de troca da solução, que reteve o íon nitrato (N-NO_3^{-1}), impedindo sua lixiviação. Já as maiores perdas de N-NO_3^{-1} ocorreram nas camadas com pH 7,0, sendo que a maior perda ocorreu na camada com maior teor de matéria orgânica. Em pH 7,0, há um predomínio das cargas negativas nos colóides, favorecendo a lixiviação de N-NO_3^{-1} .

Resultados semelhantes foram observados por Dynia e Camargo (1999), que determinaram a capacidade de retenção de nitrato na camada de 0-20 cm como negativa, sendo a mesma explicada pela exclusão do ânion da camada

difusa do complexo coloidal do solo em razão da alta carga líquida negativa da mesma, dada a maior concentração de matéria orgânica nessa camada.

As perdas totais observadas no menor teor de matéria orgânica (8,6 g dm⁻³) foram 49,31% menores do que as observadas no maior teor de matéria orgânica (34,09; g dm⁻³).

Nas análises das médias pelo teste de Tukey a 1% de probabilidade, verificou-se que não houve diferenças significativas entre os três teores de matéria orgânica no pH 4,0. Mas houve diferenças significativas entre os teores de matéria orgânica e os demais valores de pH (Quadro 3).

Quadro 3 – Comparações entre as perdas médias de N-NO₃⁻¹ em Latossolo Vermelho eutroférico nos diferentes valores de pH pelo teste de Tukey a 1% de probabilidade.

M.O. g dm ³	pH CaCl ₂	N-NO ₃ ⁻ mg kg ⁻¹	pH CaCl ₂	N-NO ₃ ⁻ mg kg ⁻¹	pH CaCl ₂	N-NO ₃ ⁻ mg kg ⁻¹	pH CaCl ₂	N-NO ₃ ⁻ mg kg ⁻¹
34,09		24,61 aD		155,32 aC		184,10 aB		241,89 aA
22,36	4,0	20,78 aD	5,0	99,23 bC	6,0	122,92 bB	7,0	165,15 bA
8,60		13,68 aD		80,31 cC		93,40 cB		111,29 cA

Médias seguidas de letra minúscula diferente, dentro de cada coluna, diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 1% de probabilidade. Médias seguidas de letra maiúscula diferente entre colunas diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 1% de probabilidade.

As perdas de N-NO₃⁻¹ em cada extração (tempo) nas diferentes amostras, em função do pH e do teor de matéria orgânica, são demonstradas na Figura 1. Pode-se verificar que, praticamente para todos os valores de pH e teores de matéria orgânica, as maiores perdas de N-NO₃⁻¹ lixiviado ocorreram nas primeiras extrações, com exceção no maior teor de matéria orgânica (34,09) nos valores de pH 6,0 e 7,0, onde houve maiores perdas na segunda extração. No pH 4,0, em todos os teores de matéria orgânica, praticamente não houve alterações na quantidade lixiviada.

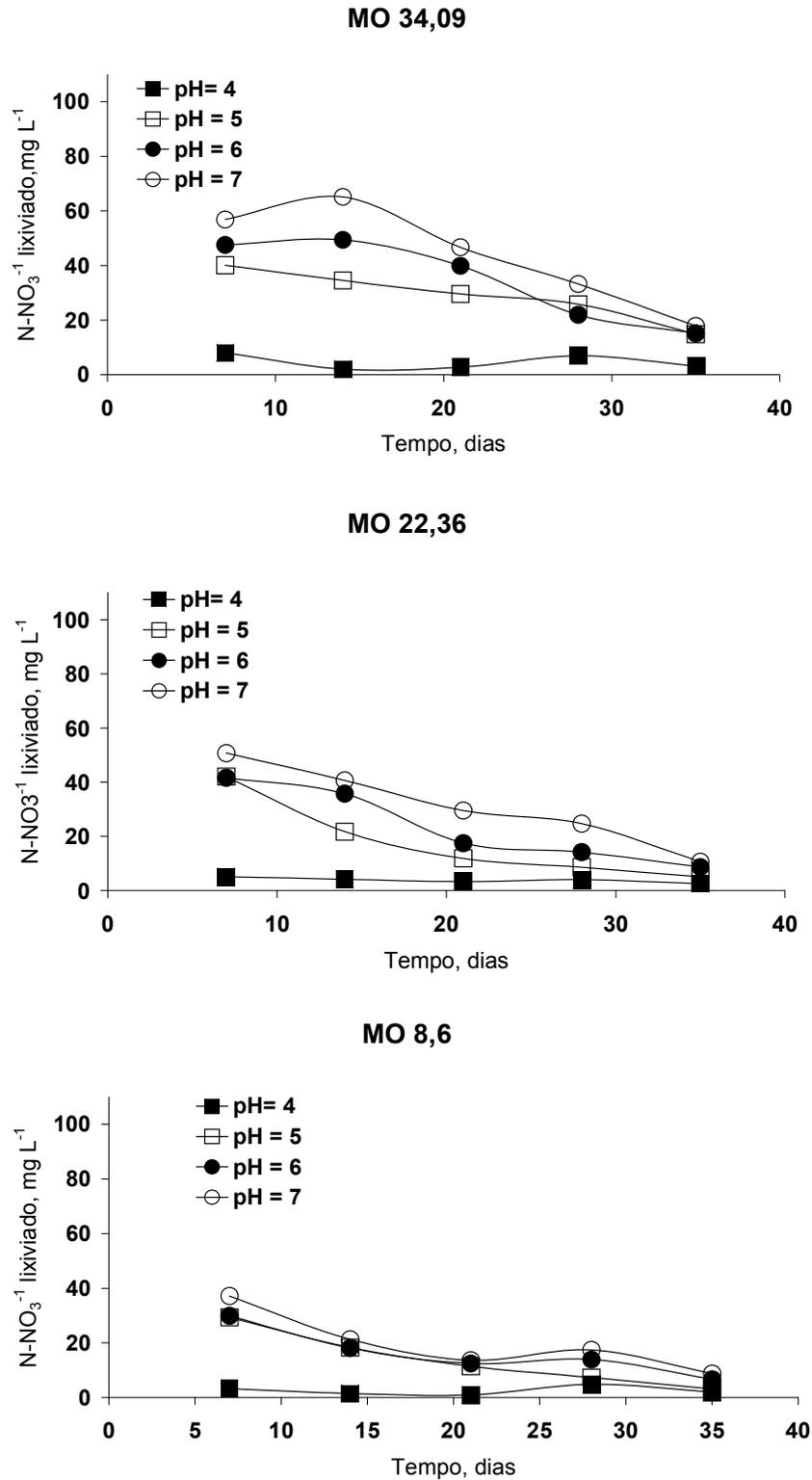


Figura 1 – Nitrato (N-NO_3^{-1}) lixiviado em três teores de matéria orgânica em diferentes valores de pH de um Latossolo Vermelho eutrófico, em trinta e cinco dias de extrações.

Norstadt e Duke (1985) também verificaram movimentação de nitrato no perfil do solo, após tratamento com dejetos. Olsen et al. (1970) constataram perdas de N-NO_3^- nos perfis dos solos, sendo que as maiores perdas ocorreram entre o outono e a primavera. Neste solo, entre 90 a 120 cm de profundidade, a concentração de nitrato na solução do solo foi de 365 mg L^{-1} .

Na Figura 2, são demonstradas as equações das concentrações acumuladas de N-NO_3^- lixiviadas em cinco extrações.

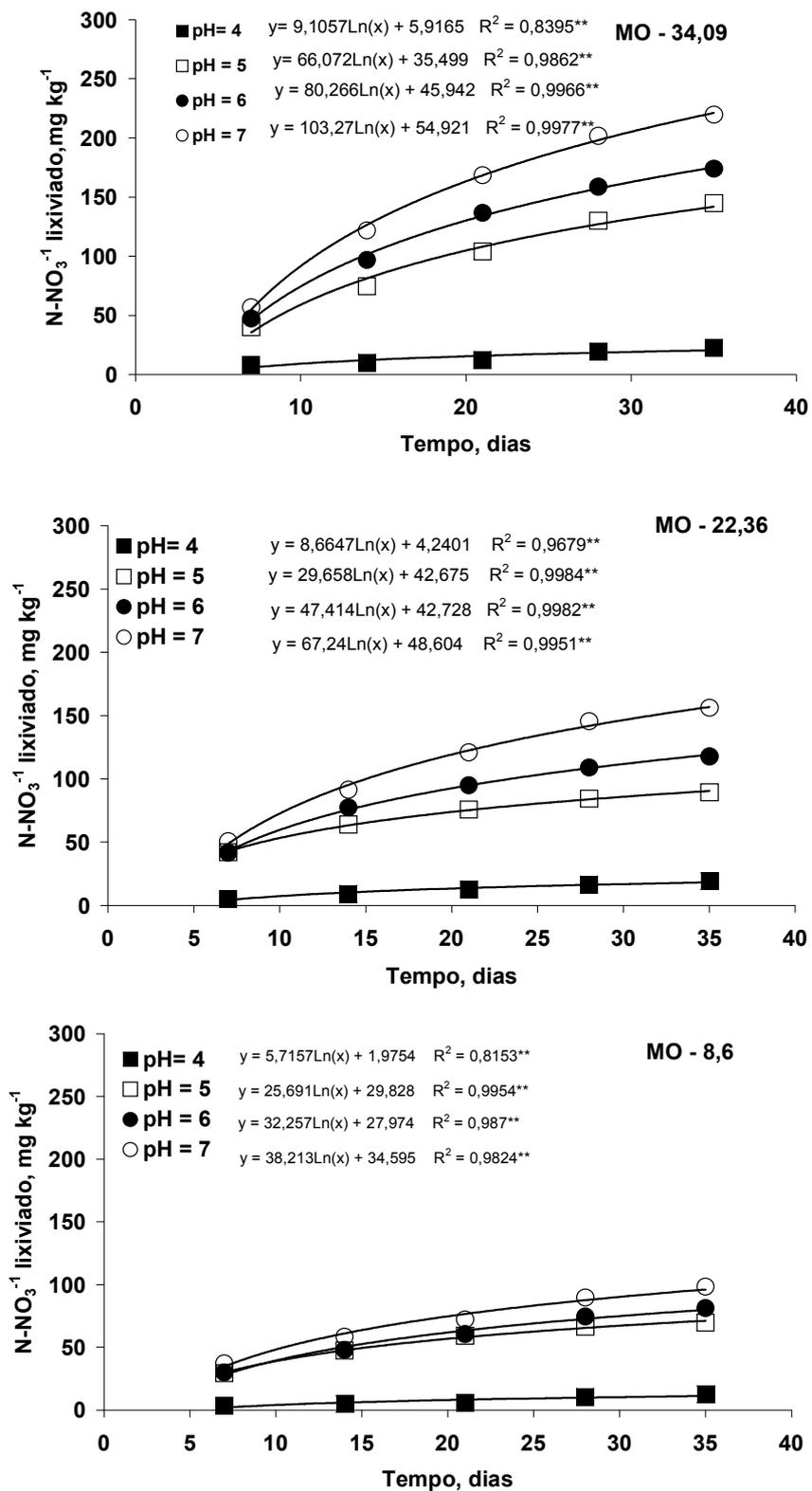


Figura 2 – Concentrações acumuladas em trinta e cinco dias de N-NO_3^{-1} lixiviadas em cada teor de matéria orgânica e pH, após adição de dejetos de suíno.

4 CONCLUSÕES

Nestas condições experimentais, verificou-se que houve efeito dos teores de matéria orgânica e das quantidades de N-NO_3^{-1} lixiviadas sobre as soluções eluídas.

O pH do solo exerceu influência na concentração de N-NO_3^{-1} lixiviada dentro de cada teor de matéria orgânica, todavia, no pH 4,0, não houve diferenças significativas entre os tratamentos.

O dejetos de suíno pode contribuir para aumentar as concentrações de N-NO_3^{-1} lixiviadas, evidenciando, desta forma, sua capacidade de poluir as águas superficiais e do subsolo.

As quantidades de nitrato (N-NO_3^{-1}) lixiviadas aumentaram com o aumento do teor de matéria orgânica e pH do solo.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTS, E. E.; BURWELL, R. E.; SCHUMAN G. E. Soil Nitrat-nitrogen determined by Coring and solution extraction techniques. **Soil Sci. Am. J.**, Madison, v.41, 1997.

ANDRADE; C. A. MATTIAZZO, M. E. Nitratos e metais pesados no solo e nas árvores após aplicação de biossólido (lodo de esgoto) em plantações florestais de *Eucalyptus grandis*. **Scientia Forestalis**, n. 58, p. 59-72, dez. 2000.

ANJOS, A. R. M; MATTIAZZO, M. E. Lixiviação de íon inorgânicos em solos repetidamente tratados com biossólido. **R. Bras. Ci. Solo**, Campinas, v. 24, p. 927-938, 2000.

BASSOI, L. H.; CARVALHO, A. M. Lixiviação de macronutrientes em um solo cultivado com milho com e sem irrigação suplementar. **R. Bras. Ci. Solo**, Campinas, v. 16, n. 3, p. 283-287, 1992.

BASSOI, L. H.; REICHARDT, K. Lixiviação de nitrato em Terra Roxa Estruturada Latossólica cultivada com milho Fertirrigado. **R. Bras. Ci. Solo**, Campinas, v. 19, p. 329-335, 1995.

BRADY, N. C. **Natureza e propriedades dos solos**. 7. ed. Tradução de FIGUEIREDO, A. B. N. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989.

COELHO, A. M. et al. Balanço de nitrogênio (¹⁵N) em um Latossolo Vermelho-Escuro, sob vegetação de cerrado, cultivado com milho. **R. Bras. Ci. Solo**, Campinas, v. 15, p. 187-193, 1991.

DYNIA, J. F; CAMARGO, O. A. Retenção de Nitrato num solo de carga variável, influenciada por adubação fosfatada e calagem. **Pesquisa Agropec. Bras**, Brasília, v. 34, n. 1, p.141-144, jan. 1999.

DIXON, J.B.; SCHULZE, D. (Eds) 2002. **Soil Mineralogy with environmental applications**. Soil Science Society of America, Book Series 7. Madison, 2002. p. 866.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. Rio de Janeiro, 1999.

FEY, R. **Dinâmica do nitrogênio, produção de biomassa seca e concentração de nutrientes em plantas de milho em solos submetidos a efluentes da suinocultura**. 2003. 34 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia)– Programa de Pós-graduação em Agronomia, Universidade Estadual de Marechal Cândido Rondon, 2003.

LUCHESE, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E. **Fundamentos da Química do solo**. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2001.

MAEDA, M. et al. Nitrate leaching in an Andisol treated with different types of fertilizers. **Environmental Pollution** **12**, p. 477-487, 2003.

NORSTADT, F. A., DUKE, H. R. Soil Profiles: Nitrogen Conversion and Salt motility altered by feedlot manure management. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 49, 1985.

OLIVEIRA, F. C. et al. Percolação de nitrato em Latossolo Amarelo distrófico afetada pela aplicação de composto de lixo urbano e adubação mineral. **R. Bras. Ci. Solo**, Campinas, v. 25, p. 731-741, 2001.

OLSEN, R. J. et al. Fertilizer nitrogen and crop rotation in relation to movement of nitrate nitrogen through soil profiles. **Soil Sci. Soc. Amer. Proc.**, v. 34, 1970

REEDER, J. D. A nonweighing lysimeter designs for field studies using nitrogen-15. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 50, p. 1224-1227, 1986.

ROBBINS, C. W. Sampling ports for an instrumented lysimeter system. **Soil Sci. Soc. AM. J.**, v. 49, 1985.

SEGANFREDO, M. A.; **A questão ambiental na utilização de dejetos de suínos como fertilizante do solo**. Concórdia: EMBRAPA Suínos e Aves, 2000. (Circular Técnica, 22).

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

TEDESCO, M. J. et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Departamento de Solos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1995. (Boletim Técnico, n. 5).

CAPÍTULO IV

FITODISPONIBILIDADE DE COBRE EM LATOSSOLO VERMELHO EUTROFÉRICO APÓS APLICAÇÃO DE DEJETO DE SUÍNO

RESUMO. O presente estudo foi realizado em casa de vegetação, na Universidade Estadual de Maringá (UEM), estado do Paraná. O experimento foi desenvolvido em solo de textura argilosa, classificado como Latossolo Vermelho eutroférico (EMBRAPA, 1999), com dois teores de Matéria orgânica (34,09 e 8,6 g dm⁻³), coletados em Marechal Cândido Rondon, Oeste do Paraná. O solo com dois teores de matéria orgânica foram submetidos a sete tratamentos: testemunha, dejetos de suíno, dejetos de suíno+ NPK, dejetos de suíno + NPK+ equivalente a 100 mg dm⁻³ de cobre, dejetos de suíno + NPK+ equivalente a 200 mg dm⁻³ de cobre, dejetos de suíno + NPK+ equivalente a 300 mg dm⁻³ de cobre, dejetos de suíno + NPK+ equivalente a 400 mg dm⁻³ de cobre. A dose de dejetos de suíno aplicada foi igual para cada tratamento, o equivalente a 120.000 L ha. O objetivo do trabalho foi avaliar a produção de matéria seca na cultura do milho, após a adição de dejetos de suínos e avaliar se os teores de cobre no solo podem interferir na absorção e translocação do cobre para a parte aérea do milho. Constatou-se que a matéria orgânica influenciou na produção de matéria seca da parte aérea da cultura do milho, bem como interferiu na fitodisponibilidade do cobre. Demonstrando desta forma o poder da matéria orgânica em diminuir a fitodisponibilidade do cobre. As raízes absorveram parte do excesso de cobre, mas não o translocou para a parte aérea.

Palavras-chave: translocação de cobre, milho, biomassa, adubação orgânica.

COPPER AVAILABILITY IN AN EUTROFERRIC RED LATOSOL AFTER APPLICATION OF SWINE DEJECTION

ABSTRACT. The present work was realized in greenhouse, State University of Maringá, State of Paraná. The experiment was developed in a textured clay soil, classified as an Eutroferric Red Latosol, with two organic matter contents (34,09 e 8,6 g dm⁻³), collected in Marechal Cândido Rondon- west of Paraná. The soil with two organic matter contents which were submitted the seven treatments: control treatment, swine dejection, swine dejection + NPK, swine dejection + NPK + equivalent 100 mg dm⁻³, swine dejection + NPK + equivalent 200 mg dm⁻³, swine dejection + NPK + equivalent 300 mg dm⁻³, swine dejection + NPK + equivalent 400 mg dm⁻³. The quantity of swine dejection was similar to each treatment, equivalent to 120,000 L ha. The purpose of this work was to evaluate the dry matter yield in the culture of corn, after addition of swine dejection and to evaluate if the concentration of copper in the soil may be interfered at the copper absorption and translocation in corn plant tops as well as it has interfered at copper availability. On this way, it has been showed the power of organic matter in decreasing to copper availability. The roots had absorbed part of the copper excess, but it hadn't been translocated to aerial part.

Keywords: copper translocation, corn, biomass, organic dejection.

1 INTRODUÇÃO

A produção de resíduo rural, principalmente da suinocultura, tem despertado a atenção dos ambientalistas, pois sua carga poluidora é alta. A princípio, os dejetos de suínos são considerados como fertilizantes, todavia a aplicação concentrada em determinadas áreas pode torná-lo um problema, em razão de um desequilíbrio nutricional devido ao acúmulo de determinados metais pesados.

Ultimamente, várias pesquisas vêm sendo realizadas com a finalidade de avaliar a biodisponibilidade de micronutrientes para as culturas, após a aplicação de resíduos orgânicos rurais e urbanos; bem como avaliar o potencial de contaminação e poluição destes resíduos (MATOS et al., 1996; AMARAL SOBRINHO et al., 1997; SEGANFREDO, 2000).

1.1 O ELEMENTO COBRE

O cobre é um elemento metálico. Seu símbolo químico é Cu e seus oxidação são 0, +1 e +2. A planta o requer em pequena quantidade. Não é magnético e pode ser utilizado na forma pura ou em ligas com outros metais que lhe conferem excelentes propriedades químicas e físicas. O cobre é um elemento considerado como um metal pesado. Metais pesados são elementos químicos em que suas formas iônicas possuem densidade elevada (maior que $6,0 \text{ kg dm}^{-3}$) e pertencem aos grupos de transição da tabela periódica de elementos químicos (MATOS et al., 1996). Do ponto de vista ambiental, metais pesados podem ser entendidos como aqueles metais que, em determinadas concentrações e tempo de exposição, oferecem risco à saúde humana e ao ambiente, prejudicando a atividade dos organismos vivos. Os principais elementos químicos enquadrados neste conceito são: Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e Zn.

A maioria dos organismos vivos só precisa de alguns poucos metais e em doses muito pequenas, caracterizando o conceito de micronutrientes, como

é o caso do zinco, cobalto, selênio e cobre. Estes metais tornam-se tóxicos e perigosos para a saúde humana, quando ultrapassam determinadas concentrações-limite. Já o chumbo, o mercúrio e o cádmio são metais que não existem naturalmente em nenhum organismo e tampouco desempenham funções nutricionais ou bioquímicas em microrganismos, plantas ou animais. Ou seja, a presença destes metais em organismos vivos é prejudicial em quaisquer concentrações.

1.2 O COBRE NOS SOLOS

Segundo Ferreira et al. (2001), o cobre pode ter origem litogênica ou antropogênica, estando presente em maior quantidade nas rochas intermediárias e máficas, formando os sulfetos. Os principais minerais onde se encontra o cobre são: a calcopirita (CuFeSO_4), a calcocita (Cu_2S), a bornita (Cu_5FeS_4) e a cubanita (CuFe_2S_3). O primeiro deles é o mais comumente encontrado na crosta terrestre. Os principais minerais secundários que contêm cobre são os óxidos (CuO), os carbonatos [$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$], os silicatos ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), os sulfatos [$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$] e os cloretos [$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$].

O cobre no solo está presente quase que exclusivamente na forma cúprica, Cu^{+2} , aparecendo, em maior proporção, adsorvido aos minerais de argila, aos hidróxidos de ferro e à matéria orgânica, formando complexos e quelados. Para Baird (2002), os metais pesados são retidos no solo por três vias: por adsorção sobre as superfícies das partículas minerais, por complexação pelas substâncias húmicas das partículas orgânicas e por reações de precipitação. Segundo Steverson e Ardakin. (1972) e Steverson (1976), o cobre forma complexo estável com os ácidos húmicos e fúlvicos, por causa do alto teor de grupos carboxílicos e fenólicos que se fazem presentes nesses ácidos.

Segundo Baird (2002), os materiais húmicos têm uma grande afinidade pelos cátions de metais pesados, de maneira que os extraem da água que passa através deles por meio de processos de troca iônica. A fixação de cátions metálicos ocorre, em grande parte, por meio da formação de complexos com os íons metálicos através dos grupos $-\text{COOH}$ dos ácidos húmicos e fúlvicos. Os ácidos húmicos formam normalmente complexos insolúveis em

água, ao passo que os complexos dos ácidos fúlvicos, de menor tamanho, são solúveis em água.

De acordo com Ferreira et al. (2001), embora a ligação entre metal e matéria orgânica possa ser vista como troca iônica entre H^+ de grupos funcionais e íons metálicos, o alto grau de seletividade mostrado pelas substâncias húmicas por certos metais sugerem que eles coordenam diretamente com aqueles grupos funcionais, formando complexos de esfera interna. Uma seqüência típica de seletividade tende a ser, em ordem decrescente, $Cu > Fe = Al > Mn = Co > Zn$.

O cobre é absorvido como cátion divalente (Cu^{+2}) e altas concentrações de fósforo, molibdênio e zinco diminuem o processo, que é considerado ativo (MALAVOLTA, 1980). Ele é um elemento preferivelmente imóvel no solo e mostra pouca variação no conteúdo total dos perfis dos solos (McBRIDE et al., 1997).

Amaral Sobrinho et al. (1997) observaram que, em amostras do horizonte Bt do Podzólico vermelho-amarelo, tratadas com resíduos siderúrgicos alcalinos e ácidos, houve um decréscimo da solubilidade do cobre no solo após dezoito meses de incubação. O fracionamento mostrou que esse decréscimo estava relacionado à passagem da forma trocável às menos móveis de óxido e residual. A redução da solubilidade foi atribuída à adsorção específica e/ou coprecipitação desse metal nos óxidos de ferro e manganês.

As reações do cobre nos solos são influenciadas pelo pH, pela matéria orgânica e pelas condições de oxi-redução do solo (HARTER, 1983; LOGAN et al., 1983; BRADY, 1989). O pH baixo aumenta a biodisponibilidade devido à ocorrência de espécies hidrolisadas de hidróxidos e a solubilidade de outras fases minerais sólidas. Em geral, com valores de pH iguais ou superiores a 6,5 adquirem tendência à lenta assimilação pelos vegetais, principalmente quando se acham presentes sob formas oxidadas ou de valência elevada. O pH elevado aumenta as cargas negativas dos minerais de argila e dos colóides orgânicos, que têm suas cargas dependentes do pH, aumentando, desta forma, a retenção do cobre e diminuindo, portanto, sua biodisponibilidade. Os solos reterão grandes quantidades deste elemento, desde que prevaleçam condições de pH elevado e boa drenagem.

O cobre pode formar compostos pouco solúveis com uma série de ânions encontrados no solo. A tendência deste cátion é de “quelar” em presença de matéria orgânica, a qual exerce decisiva influência no seu comportamento.

Jackson (1964), citado por Ferreira (2001), estabeleceu o teor total de cobre nos solos tropicais entre 5 a 40 mg kg⁻¹. No Brasil, existem apenas dados para os Estados de São Paulo, Pernambuco e região cacauera da Bahia. Kabata et al. (1992) estabeleceram limites de toxidez para plantas entre 20 a 100 mg kg⁻¹ de matéria seca.

Em outros países, existe uma grande variação no teor máximo de cobre permitido nos solos. Este teor varia de acordo com a legislação de cada país. A legislação dos Estados Unidos, a mais tolerante em relação aos limites, estabelece como máximo permitido de cobre no solo 750 mg kg⁻¹, enquanto a Dinamarca e a Suécia estabelecem a concentração máxima de cobre no solo de 40 mg kg⁻¹ (SEGANFREDO, 2000).

Vários trabalhos têm sido elaborados para verificar o comportamento dos metais pesados nos solos. Amaral Sobrinho et al. (1997) verificaram que a solubilidade dos metais pesados adicionados ao solo decresce com o tempo, indicando a passagem de formas químicas mais lábeis para frações mais estáveis e de menor mobilidade.

Matos et. al. (1996) também pesquisaram sobre a retenção dos metais pesados no solo. Segundo estes autores, a adsorção ocorre nos argilominerais que possuem sítios negativos de adsorção onde os metais são adsorvidos por forças eletrostáticas. Além disso, os metais podem ser complexados com compostos orgânicos, adsorvidos ou oclusos em carbonatos ou óxidos de Fe, Al e Mn.

Anjos e Mattiazzo (2000) estudaram a movimentação de metais pesados provenientes de biossólido em duas classes texturais: arenosa e argilosa. Eles constataram que a movimentação é limitada e somente observada em solos arenosos e ácidos com baixo teor de matéria orgânica.

1.3 O COBRE NA PLANTA

A concentração normal de cobre no tecido vegetal varia de 5 a 20 mg kg⁻¹, sendo que prováveis deficiências são encontradas, quando a concentração está abaixo de 4 mg kg⁻¹ (TISDALE et al., 1985). O cobre é um elemento químico essencial para todos os organismos vivos: ele participa das reações redox. Em geral, as reações de oxidação terminal são catalisadas pelo cobre. Além de estar presente em inúmeras enzimas, o cobre possui as seguintes funções fisiológicas nas plantas: fotossíntese (componente do sistema de transporte de elétrons entre o FSI e o FSII), distribuição de carboidratos, respiração, metabolismo de proteínas, síntese de lignina e redução e fixação de nitrogênio. O cobre influencia a permeabilidade dos vasos de xilema à água, controla a produção de DNA e RNA e se encontra ligado a mecanismos de resistência às doenças.

Segundo Malavolta (1980), o cobre é considerado um elemento imóvel no floema, motivo por que os sintomas de deficiência em geral se mostram nas folhas mais novas. A toxidez de cobre se manifesta primeiramente no menor desenvolvimento e no funcionamento anormal das raízes, que perdem elementos previamente absorvidos, o que se toma indicação de dano na permeabilidade da membrana. Na parte aérea, as folhas mostram os seguintes sintomas: clorose, que evolui da base para a ponta ao longo da nervura principal, seguida do aparecimento de manchas aquosas e amareladas na lâmina. Depois, ocorre a queda das folhas, que logo enegrecem nas regiões das manchas. Os níveis críticos superiores para a manifestação de toxicidade é de 20-30 µg g⁻¹ de matéria seca.

Andreoli et al. (2003) estudaram o efeito da aplicação de lodo de esgoto nos teores de metais pesados em folhas e grãos de milho. Eles constataram incrementos dos teores de cobre proporcionais às taxas de aplicação de biossólido no solo, mas não houve aumentos significativos nas folhas e grãos.

1.4 O COBRE PARA OS ANIMAIS

O cobre pode ser altamente tóxico para plantas aquáticas e animais, quando estiver presente na forma iônica, porém muito menos tóxico, quando

estiver presente na água e for limitado à forma orgânica. O cobre, mesmo em concentrações consideradas baixas (de 0,02 a 0,08 mg L⁻¹) na água, pode ser letal para diferentes espécies de peixes. A concentração de 1 mg L⁻¹ de cobre nas águas de irrigação é considerada limite para o uso contínuo. Ferreira et al. (2001) observaram intoxicação de ovelhas devido ao acúmulo excessivo de cobre nas pastagens. De acordo com a AMC (2004), o cobre no organismo humano deposita-se preferencialmente no cérebro e no fígado. Os sintomas são inicialmente decorrentes do comprometimento destes dois órgãos. Sintomas de excesso de cobre ligados a alterações cerebrais incluem: distúrbios emocionais, depressão, nervosismo e irritabilidade, sintomas estes semelhantes aos do mal de Parkinson. Outras alterações ligadas ao excesso de cobre são fadiga, dores musculares e, nas articulações, anemia hemolítica, queda de vitamina A, necrose hepática, icterícia e lesão renal.

1.5 COBRE NOS DEJETOS DE SUÍNOS

De acordo com Seganfredo (2000), os dejetos de suínos podem ser utilizados como fertilizantes, pois possuem vários nutrientes. Todavia, estes nutrientes se encontram em quantidades desproporcionais em relação às exigências das plantas. Scherer et al. (1984) citam que os dejetos de suínos possuem apreciáveis quantidades de metais pesados, como cobre, zinco e ferro, devido aos suplementos minerais oferecidos aos animais. Adubações seguidas com dejetos de suínos poderão acarretar acúmulo destes metais e provocar toxidez às plantas.

Para Seganfredo (2000), o acúmulo de nutrientes no solo poderá resultar em prejuízos econômicos para os agricultores, pois eles podem ter menos opções para diversificação das atividades agropecuárias, devido à redução do número de espécies possíveis de serem cultivadas. Isto ocorre em função da diferente suscetibilidade de cada espécie aos desequilíbrios químicos provocados no solo. Outro fator é a queda da produtividade de cereais, advinda do excesso de nitrogênio e intoxicação de animais, ocasionados pelo acúmulo excessivo de determinados nutrientes na forragem, como exemplo o cobre. O excesso de cobre nas pastagens é prejudicial às ovelhas.

Segundo Konzen (1983), a quantidade de cobre adicionado através dos dejetos de suínos em um solo argiloso contendo 3,5% de matéria orgânica é de 271 g ha^{-1} e a quantidade extraída de cobre para a cultura de milho, com uma produtividade de 9 t ha^{-1} , é de 24 g ha^{-1} . Portanto, a quantidade adicionada de cobre no milho excede amplamente aquela extraída pela cultura.

De acordo com Simonete e Kiehl (2002), que realizaram seus trabalhos com lodo de esgoto, existem dúvidas no que diz respeito à absorção dos metais pesados pelas plantas e à possibilidade desses elementos alcançarem concentrações fitotóxicas nos solos ou nas plantas. As contaminações causadas por metais pesados nos solos que foram tratados com lodo de esgoto têm sido avaliadas pela concentração total desses metais no solo. No entanto, o fato de o metal pesado estar presente no solo não significa que esteja numa forma prontamente assimilável pelas plantas, podendo permanecer por longos períodos sem ser absorvido em quantidades tóxicas. Estudos têm demonstrado não haver correlação entre o teor total de metais pesados no solo e sua fitotoxicidade (EGREJA FILHO, 1993 apud SIMONETE; KIEHL, 2002).

Chang et al. (1987) constataram que, em plantas cultivadas em solos que receberam doses anuais de lodo por 10 anos, a absorção de metais pesados foi, de maneira geral, inferior a 1% das quantidades adicionadas via lodo de esgoto.

Simonete e Kiehl (2002) correlacionaram as quantidades de Cu absorvidas pelas plantas de milho após a aplicação de lodo. Verificaram-se aumentos significativos no teor de cobre nas plantas de milho.

Alguns procedimentos podem ser utilizados para reduzir a solubilidade e a concentração de metais, diminuindo, desta forma, seus efeitos poluidores no solo, tais como remoção da camada contaminada, adição de uma cobertura com solo não contaminada, lixiviação dos metais com ácidos ou quelatos, aplicação de corretivos capazes de elevar o pH e adição de materiais orgânicos ao solo para diminuir a disponibilidade dos metais pesados (RIBEIRO-FILHO, 2001).

1.6 HIPÓTESE DE TRABALHO

A aplicação de resíduos de suínos contaminados com cobre provoca alteração na fitodisponibilidade para a cultura do milho e, conseqüentemente, para a produção de biomassa.

1.7 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a produção de massa seca na cultura de milho após a adição de dejetos de suínos contaminados com cobre em um Latossolo Vermelho eutroférico com dois teores de matéria orgânica.

Verificar se teores diferentes de matéria orgânica no solo interferem na absorção e translocação de cobre para a parte aérea do milho.

Avaliar possíveis correlações entre os teores de nutrientes nas raízes com os teores de nutrientes da parte aérea do milho, bem como a produção de matéria seca.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo se realizou em casa de vegetação, na Universidade Estadual de Maringá (UEM), no estado do Paraná. O experimento foi desenvolvido em solo de textura argilosa, classificado como Latossolo Vermelho eutroférico (EMBRAPA, 1999), coletado no Oeste do Paraná. O solo foi coletado em uma área de plantio direto, em duas profundidades (0-10 cm e abaixo de 100 cm). Amostras de solos foram separadas para análise química, obtendo-se, desta forma, dois teores de matéria orgânica 34,09 e 8,6 g dm⁻³. Os teores de matéria orgânica foram determinados pelo método WALKLEY e BLACK, adaptado por Raij et al. (1987), O nitrogênio total foi determinado por digestão úmida, por meio do método chamado de semi-micro Kjeldahl, valendo-se da metodologia de Tedesco et al. (1995). O pH foi determinado em CaCl₂ (1:2,5) e água (1:2,5). O H+Al foi determinado em solução pH SMP (7,5). P e K foram determinados pelo extrator Mehlich 1. Al, Ca e Mg foram extraídos com KCl 1Mol L⁻¹. As análises foram determinadas de acordo com a metodologia da EMBRAPA (1999). Os resultados são apresentados no Quadro 1.

Os micronutrientes, Zn, Cu e Mn, foram determinados por absorção atômica, segundo a metodologia da EMBRAPA (1999).

A avaliação da fitodisponibilidade de Cu foi efetuada em condições controladas da casa de vegetação. Pesaram-se 4,5 Kg de solo para cada unidade experimental, que foram colocados em vaso plástico de 5 kg. O resíduo utilizado foi proveniente de uma granja suinícola, com sistema de criação de engorda, situada no município de Marechal Cândido Rondon, no Oeste do Paraná. A caracterização do dejetos foi descrita no capítulo 4 e os dados foram apresentados no Quadro 3 (p. 54).

Quadro 1 – Propriedades químicas das duas camadas de um Latossolo Vermelho eutroférico, utilizadas para o cultivo de milho em casa de vegetação, nas quais foram aplicados dejetos de suíno.

Prof. cm	MO	NT	C/N	pH		Al ³⁺	H ⁺ + Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	SB	CTC	V %	P mg dm ⁻³
	g dm ⁻³	g kg ⁻¹		CaCl ₂	H ₂ O									
0 a 10	34,09	1,55	12,79	5,0	5,8	0,0	4,96	6,51	2,20	0,92	9,63	14,59	65,80	5,0
>100	8,6	0,35	15,00	5,3	5,9	0,0	3,42	2,92	1,32	0,08	7,74	11,16	69,4	3,0
Micronutrientes														
Prof. cm	Zn	Cu	Mn											
	mg kg ⁻¹													
0 a 10	19,2	41,34	417											
>100	2,44	14,7	80											

Utilizou-se um solo classificado como Latossolo Vermelho eutroférico, com dois teores de matéria orgânica: 34,09 e 8,6 g dm⁻³. Os tratamentos foram: tratamento 1 (testemunha); tratamento 2 (dejeito de suíno); tratamento 3 (dejeito + NPK); tratamento 4 (dejeito + NPK + equivalente a 100 mg dm⁻³ de cobre); tratamento 5 (dejeito + NPK + equivalente a 200 mg dm⁻³ de cobre); tratamento 6 (dejeito + NPK + dose equivalente a 300 mg dm⁻³ de cobre); tratamento 7 (dejeito + NPK + dose equivalente a 400 mg dm⁻³ de cobre). A adubação utilizada no plantio foi equivalente a 10 kg ha⁻¹ de N, 80 kg ha⁻¹ de P₂O₅ e 45 kg ha⁻¹ de K₂O. Aplicou-se uma dose equivalente a uma tonelada de calcário em todos os tratamentos. Por fim, foram aplicados 270 mL de dejeito líquido de suíno, equivalente a uma dose de 120.000 L ha⁻¹. Misturaram-se manualmente todos os elementos para que houvesse uma boa homogeneização. As unidades experimentais ficaram incubadas por 15 dias.

Decorrido o prazo de incubação, fez-se a semeadura de milho híbrido, utilizando-se 5 sementes por vaso. Os vasos foram regados diariamente. Após 15 dias da emergência das plantas, foram feitos os desbastes, deixando 3 plantas por vaso. O experimento foi conduzido até 55 dias após a emergência, quando foram, então, coletadas as plantas de milho, cortadas rentes ao solo, lavadas com água destilada e acondicionadas em sacos de papel. Em seguida, foram levadas para secar em estufa de circulação forçada de ar a 65°C por 48 horas. Após a secagem, as amostras foram pesadas e moídas para análise do tecido foliar. Foram coletadas, também, as raízes das plantas de cada unidade experimental, que foram lavadas várias vezes em água, para retirar as partículas de solos que estavam aderidas. Então, foram postas em sacos de

papel e levadas para a estufa de circulação forçada de ar e, quando as amostras estavam secas, foram pesadas e moídas.

Para determinação dos micronutrientes no tecido vegetal, foi utilizada a metodologia de digestão nitro-perclórica (MALAVOLTA et al., 1997). As leituras das amostras digeridas foram feitas por espectrometria de absorção atômica.

O delineamento experimental consistiu de um delineamento inteiramente casualizado de $(2 \times 5 + 4)$, com dois teores de matéria orgânica, cinco doses de cobre e quatro tratamentos adicionais (testemunha e dejetos), com três repetições. Os dados de biomassa e concentração de cobre na parte aérea, nas raízes e no solo foram submetidas à análise de variância a 1% de probabilidade e a correlação de Pearson a 5% de probabilidade. Para isso, foi utilizado o software SAEG.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 MATÉRIA SECA NA PARTE AÉREA E NAS RAÍZES DE MILHO

A produção de matéria seca (MS) da parte aérea e das raízes da cultura do milho foi significativamente influenciada pelos teores de matéria orgânica do solo e pelas doses de cobre adicionadas. A interação da matéria orgânica com doses de cobre foi significativa a 1% de probabilidade pelo teste F, conforme demonstrado na análise de variância no Quadro 2.

Após a análise de variância, foram feitos os desdobramentos da produção de matéria seca, nas cinco doses de cobre, para os tratamentos fatoriais, e teste de médias para os tratamentos adicionais (Quadro 3).

Verificou-se que a maior produção de matéria seca foi na camada com maior teor de matéria orgânica, com exceção na dose equivalente a 100 mg dm⁻³ de cobre (Quadro 3). Esta maior produção se deve, principalmente, à interferência da matéria orgânica nas propriedades física (estrutura, aeração, densidade aparente, retenção de umidade e plasticidade) e química (CTC, poder tampão, solubilização e disponibilidade de nutrientes) do solo (Mello et al., 1983). As melhores condições químicas da camada com 34,09 mg dm⁻³ de matéria orgânica podem ser verificadas no Quadro 1.

Quadro 2 – Análise de variância da matéria seca, teores de cobre na parte aérea e nas raízes na cultura do milho (*Zea mays*) e cobre total disponível no solo em duas camadas de Latossolo Vermelho eutroférico após aplicação de dejetos de suíno.

FV	GL	mspa	msra	Cupa	Cura	Cusolo
Matéria Orgânica	1	52,15**	38,46**	52,97**	1558,04**	48,58**
Dose Cu	4	56,35**	1,13 ns	14,52**	333,04**	384,89**
M.O. x Cu	4	22,66**	0,78 ns	5,99**	206,86**	7,09**
M.O.xCu dose 1	1	69,53**	9,12**	0,00 ns	4,10 ns	2,51 ns
M.O.xCu dose 2	1	14,58**	10,30**	18,23**	3,70 ns	5,88 *
M.O.xCu dose 3	1	45,71**	6,09 *	44,74**	665,81**	2,35 ns
M.O.xCu dose 4	1	2,84 ns	1,99 ns	9,83**	835,77**	4,89 *
M.O.xCu dose 5	1	10,17**	14,09**	4,12 ns	876,13**	61,32**
CuxM.O.	-4	29,27**	0,23 ns	2,68 ns	8,94**	232,37**
Linear	1	88,85**	0,58 ns	3,80 ns	33,26**	925,00**
Quadrática	1	4,12 ns	0,05 ns	2,56 ns	2,23 ns	3,37 ns
Cubica	1	1,88 ns	0,01 ns	2,23 ns	0,003 ns	0,092 ns
Desvio		22,25**	0,28 ns	2,11 ns	0,25 ns	1,02 ns
CuxM.O.	4	49,74**	1,68 ns	17,84**	530,97**	159,61**
Linear	1	52,99**	0,38 ns	9,76**	1806,19**	621,01**
Quadrática	1	41,51**	3,06 ns	61,00**	76,54**	5,6 ns
Cubica	1	57,15**	3,28 ns	0,13 ns	137,96**	10,8 ns
Desvio	1	30,65**	0,00 ns	0,47 ns	103,19**	1,052 ns
Adicionais	3	76,46**	21,46**	0,79 ns	0,287 ns	1,68 ns
M.O.	1	88,41**	46,62**	0,17 ns	0,37 ns	5,01 ns
Dejeto	1	132,6**	17,73**	1,94 ns	0,43 ns	0,015 ns
M.O. x dejetos	1	8,49**	0,42 ns	0,28 ns	0,05 ns	0,017 ns
Adic. x Fat.	1	161,2**	26,86**	17,97**	905,5**	846,14**
Tratamentos	13	56,58**	10,56**	11,95**	355,69**	189,82**
Resíduo	28					

** Significativo a 1% de probabilidade pelo teste F * Significativo a 5% de probabilidade pelo teste F

mspa= Matéria seca da parte aérea msra= matéria seca raiz Cupa= Cobre na parte aérea Cusolo= Cobre no solo Cura= Cobre na raiz

Quadro 3 – Produção de matéria seca, teores de cobre na parte aérea e nas raízes de plantas de milho e teores de cobre no solo, após a adição de doses de cobre em Latossolo Vermelho eutroférico com diferentes teores de matéria orgânica.

Dose Cu	mspa		msra		Cupa		Cura		Cusolo	
	M.O. 34,09	M.O. 8,6	M.O. 34,09	M.O. 8,6	M.O. 34,09	M.O. 8,6	M.O. 34,09	M.O. 8,6	M.O. 34,09	M.O. 8,6
mg dm ⁻³	g/planta				g kg ⁻¹				mg dm ⁻³	
0	16,23**	8,49**	7,03**	4,59**	5,0	5,2	122,07	245,24***	42,82	15,91
100	14,34**	17,49***	6,89**	4,29**	6,1	10,9***	267,40***	221,47* *	144,54* *	103,32* *
200	15,09**	11,00***	7,11**	5,11***	6,3	13,8***	339,77***	442,97***	242,86***	215,89***
300	9,29***	7,74**	6,52**	5,38***	8,6	12,1***	445,80***	2057,17***	380,34***	342,72***
400	8,97***	6,01**	6,52**	3,49**	6,2	8,5 *	437,17***	2136,00**	502,88***	469,78***
Test	5,23 bA ⁽¹⁾	0,98 bB	4,63 bA	0,94 bB	6,9 aA	6,8 aA	81,27aA	65,43 aA	42,69 aA	14,18aB
Dejeto	14,7 aA	6,62 aB	7,16 aA	3,13 aB	5,4 aA	6,1 aA	120,17 aA	93,33 aA	42,59 aA	17,28aB

** , * Comparação entre cada dose de cobre aplicada no solo em relação à testemunha, pelo teste t, a 1% e 5% de probabilidade, respectivamente.

*** , * Comparação entre cada dose de cobre aplicada no solo em relação à aplicação equivalente de 120.000 L ha⁻¹ de dejetos de suíno, pelo teste t, a 1% e 5% de probabilidade, respectivamente.

(1) Médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 1% de probabilidade.

mspa= Matéria seca da parte aérea msra= matéria seca na raiz Cusolo= Cobre no solo
Cupa= Cobre na parte aérea Cura = cobre na raiz

A simples adição do dejetos nas camadas com 34,09 e 8,6 mg dm⁻³ de matéria orgânica promoveu aumentos na produção de MS em relação à testemunha de 181% e 575 %, respectivamente. O aumento de MS na parte aérea, ocorrido pelo uso de dejetos de suíno, evidencia sua capacidade de uso como insumo agrícola, como demonstrado por Konzen (1983), Scherer et al. (1995) e Segnfredo (2000).

Quando se comparou a produção de MS do tratamento com dejetos de suíno com os tratamentos que receberam doses de cobre, na camada com 34,09 mg dm⁻³ de matéria orgânica, constataram-se diferenças significativas nos tratamentos que receberam as maiores doses de cobre (300 e 400 mg dm⁻³), que obtiveram as menores produções de MS na parte aérea, talvez devido à fitotoxicidade do cobre (Quadro 3). Provavelmente, a matéria orgânica foi capaz de formar complexos com o cobre até a dose de 200 mg dm⁻³, diminuindo seus efeitos fitotóxicos. Acima deste teor, podem ter ocorrido alterações fisiológicas nas plantas, nas quais o cobre está diretamente envolvido (distribuição de

carboidratos, transporte de elétrons no FSI e FSII dentre outras), o que resultou em menores produções de MS.

Quando se comparou o dejetos de suíno com os tratamentos fatoriais (doses de cobre), na camada com $8,6 \text{ mg dm}^{-3}$ de matéria orgânica, constataram-se diferenças significativas apenas nos tratamentos que receberam as doses de 100 e 200 mg dm^{-3} de cobre, cuja produção de MS foi superior em 164% e 66% ao tratamento que recebeu apenas dejetos de suíno (Quadro 3). Este resultado pode ser explicado pelo fato de que, nesta camada, o teor de cobre no solo era menor que na camada com $34,09 \text{ mg dm}^{-3}$ de matéria orgânica (Quadro 1), com a adição de cobre mostrando resposta à produção de MS na parte aérea da planta de milho. Ferreira et al. (2001) também constataram respostas às adubações com cobre em cereais, como trigo, milho, arroz, aveia e cevada.

Na Figura 1, podem ser observados modelos matemáticos de ajuste das variáveis para os teores de matéria orgânica. Na camada com maior teor de matéria orgânica, a produção de MS decresceu linearmente, quando foram aumentadas as doses de cobre no solo. Na camada com $8,6 \text{ mg dm}^{-3}$ de matéria orgânica, o modelo matemático de ajuste da variável ajustou-se a uma equação quadrática. A máxima produção de MS foi obtida na dose de $150,5 \text{ mg dm}^{-3}$ de cobre.

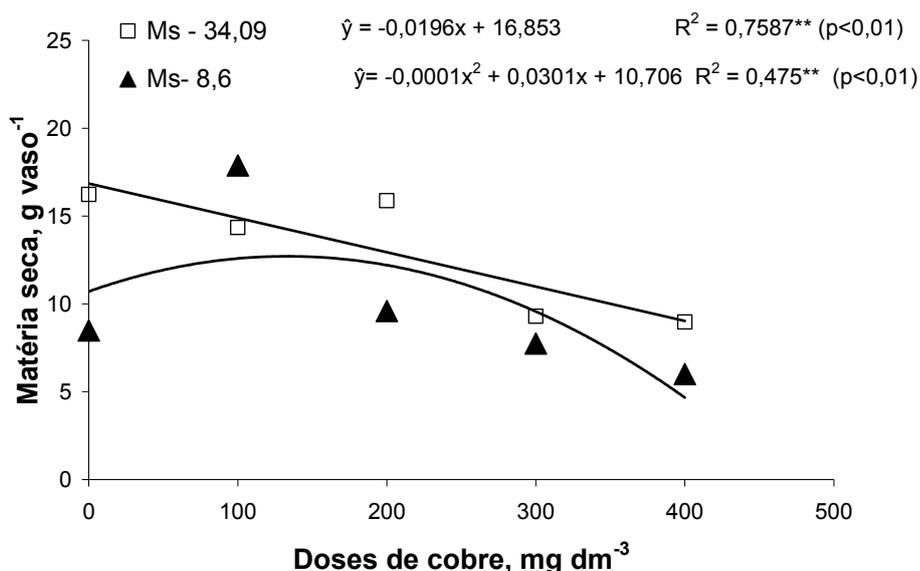


Figura 1 – Produção de matéria seca da parte aérea (g vaso⁻¹) em função de doses de cobre, aplicadas em Latossolo Vermelho eutroférico com diferentes teores de matéria orgânica.

Galvão (1988), em condições de campo, constatou aumentos na produção de grãos de trigo, após adição de 2 kg ha⁻¹ de sulfato de cobre. Esta adição promoveu um aumento médio na produção de grãos de 33% em quatro cultivos

Granjeiro et al. (2003), em estudos conduzidos com rúcula em hidroponia, também obtiveram aumentos na produção de matéria seca, quando houve aumentos nas concentrações de cobre na solução nutritiva.

A produção de matéria seca das raízes nos dois teores de matéria orgânica foi significativamente diferente em relação à testemunha.

Quando se comparou à produção de MS das raízes no tratamento que recebeu apenas dejetos de suíno com os tratamentos fatoriais (doses de cobre), não foram verificadas diferenças significativas na camada com 34,09 mg dm⁻³ de matéria orgânica, enquanto, na camada com 8,6 mg dm⁻³, foram verificadas diferenças significativas a 5% de probabilidade pelo teste t nas doses de 200 e 300 mg dm⁻³.

3.2 COBRE NA PARTE AÉREA E NAS RAÍZES DE MILHO

Neste experimento, não foram observados sintomas de fitotoxicidade na parte aérea da cultura do milho, mesmo nos tratamentos que receberam maiores doses de cobre. Os teores de cobre encontrados na parte aérea da cultura do milho variaram de 5,0 a 13,80 mg kg⁻¹ (Quadro 3) e se encontraram abaixo dos limites considerados fitotóxicos para a cultura do milho, que é acima de 20 mg kg⁻¹ (MALAVOLTA; KLIMANN, 1985). As concentrações obtidas neste experimento foram da parte aérea (folha+colmo). Todavia, os valores determinados por Malavolta e Klimann (1985) foram referentes aos teores médios de cobre encontrados na folha diagnose das plantas de milho. Resultados semelhantes foram encontrados por Anjos et al. (2000), cujo teor de cobre na folha diagnose encontrou-se dentro do intervalo considerado adequado de 6-20 mg kg⁻¹ (RAIJ et al., 1996).

Rappaport et al. (1988) também não observaram sintomas de fitotoxicidade de cobre em plantas de milho cultivadas com biossólido, mesmo estando as concentrações de cobre excedendo aos limites estabelecido pela legislação.

Granjeiro et al. (2003) também não constataram sintomas visíveis de fitotoxicidade nas maiores concentrações de cobre (0,108 mg L⁻¹) em solução nutritiva para o cultivo de rúcula.

De acordo com Ferreira et al. (2001), a toxicidade de cobre não é comum, mesmo quando o elemento é aplicado em grandes quantidades. Durante estágios iniciais, a redução no crescimento de plantas é evidente.

Na análise de variância para cobre na parte aérea do milho, foram constatadas variações nos teores de cobre em função do teor de matéria orgânica (Quadro 2). Na análise de seus desdobramentos (Quadro 3), verificou-se que, na camada com 34,09 mg dm⁻³ de matéria orgânica, não houve diferenças significativas no teor de cobre na parte aérea da testemunha, quando comparada com os tratamentos que receberam doses de cobre, como não houve diferenças significativas na comparação entre o tratamento que foi aplicado apenas dejetos de suíno e os demais tratamentos.

Com estes resultados, ficou evidente que o cobre adicionado aos diferentes tratamentos não foi translocado proporcionalmente para a parte

aérea. Todavia, as raízes absorveram parte do excesso de cobre e parte ficou retido na matéria orgânica do solo, demonstrando a capacidade da matéria orgânica, presente no solo, de diminuir a disponibilidade do elemento cobre para a planta (STEVERSON et al., 1972; FERREIRA et al., 2001; BAIRD, 2002).

Andreoli et al. (2003), em estudos com adição de lodo de esgoto à cultura do milho, não constataram aumentos nos teores de cobre nas folhas e grãos, embora tenham constatado aumentos nos teores deste elemento no solo, indicando, desta forma, que este elemento ficou indisponível para a planta.

Martins et al. (2003) constataram que, apesar das grandes quantidades de cobre adicionadas ao solo com lodo, as concentrações foliares do elemento permaneceram próximas do limite mínimo da faixa considerada adequada para o milho (6 a 20 mg Kg⁻¹, RAIJ et al., 1997). Esta resposta foi atribuída à forte quelatação que esse metal sofre pela matéria orgânica.

Sodré et al. (1999) enriqueceram biossólido com cobre e o incorporaram a um solo argiloso. Depois, cultivaram alface. Eles não constataram efeitos fitotóxicos na cultura, mesmo na maior dose de 5000 mg kg⁻¹ de sulfato de cobre. Os níveis de cobre na parte aérea ficaram entre 10 a 16 mg kg⁻¹.

Na análise do teor de cobre na parte aérea das plantas cultivadas na camada com 8,6 mg dm⁻³ de matéria orgânica, verificou-se que o teor de cobre na parte aérea foi significativamente maior nas doses de 100, 200 e 300 mg dm⁻³, quando comparadas à testemunha (Quadro 3). Nesta camada, a comparação do teor de cobre na parte aérea do tratamento que recebeu apenas dejetos de suíno com os demais tratamentos fatoriais (doses de cobre) mostrou diferenças significativas nas doses de cobre de 100, 200, 300 e 400 mg dm⁻³ que tiveram teores superiores. Nestes tratamentos, a matéria orgânica presente (solo + dejetos) não foi suficiente para diminuir a disponibilidade deste elemento para a planta, o que permitiu maiores absorções de cobre pela planta. Na Figura 2, mostra-se a equação da reta para o solo com 8,6 mg dm⁻³ de matéria orgânica. Ao fazer a derivada desta equação, verifica-se que a máxima dose de cobre, que permite o máximo acúmulo de MS, é de 224,69 mg dm⁻³. A partir deste ponto, a produção de MS diminui (Figura 2).

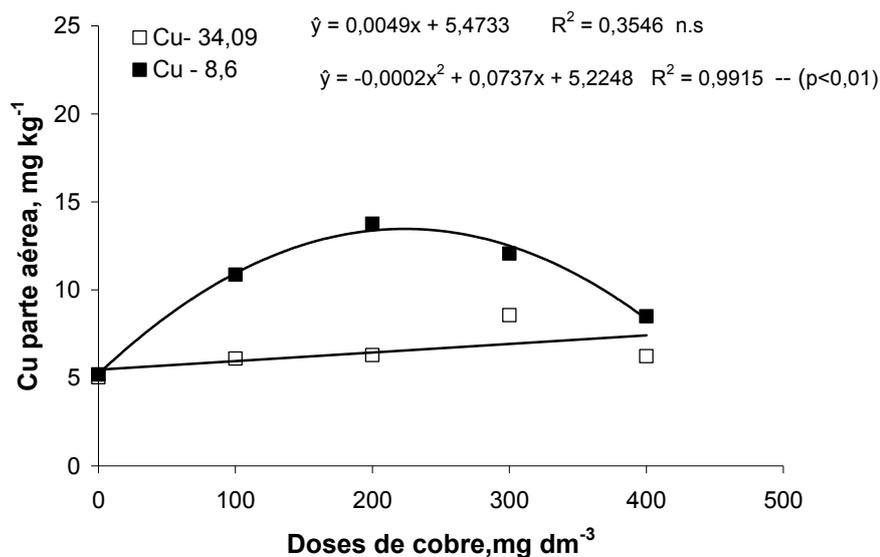


Figura 2 – Teores de cobre na parte aérea da planta de milho cultivada em um Latossolo Vermelho eutroférico com 8,6 mg dm⁻³ de matéria orgânica, após receber doses de cobre e dejetos de suíno.

Granjeiro et al. (2003) obtiveram aumentos lineares no teor de cobre na MS da parte aérea de rúcula, quando aumentaram as concentrações de cobre na solução nutritiva.

Reddy et al. (1989) constataram aumentos lineares nas concentrações de cobre na cultura do milho, quando foram aplicadas diferentes doses de biossólido. A concentração de cobre nos grãos de milho variou de 1 a 3 mg kg⁻¹, enquanto, nas folhas, esta concentração variou de 13 a 22 mg kg⁻¹.

Anjos et al. (2000) também encontraram aumentos nos teores de cobre em todas as partes das plantas de milho analisadas, quando comparadas com a testemunha, indicando que o cobre adicionado via biossólido contribuiu para aumentar os teores desse elemento nas diversas partes da planta. Foram encontrados aproximadamente 3 mg kg⁻¹ de Cu nos grãos e 5 mg kg⁻¹ de Cu nos colmos da planta de milho.

Na análise de variância para os teores de cobre nas raízes, verificou-se que estes foram influenciados pelos tratamentos nos dois teores de matéria orgânica (Quadro 1). Ao analisar seus desdobramentos (Quadro 3), verifica-se que houve diferenças significativas no teor de cobre nas raízes entre a

testemunha e as doses de cobre nas duas camadas. Quando aumentaram as doses de cobre adicionadas ao solo, aumentou o teor de cobre nas raízes (Figura 3). Todavia, na camada com 34,09 mg dm⁻³ de matéria orgânica, a absorção de cobre foi menor que na camada com 8,6 mg dm⁻³ de matéria orgânica, demonstrando a capacidade de a matéria orgânica formar complexos com o cobre e diminuir sua disponibilidade para a planta. Esta capacidade da matéria orgânica de reter o cobre também foi constatada por Chang et al. (1987), McBride et al. (1997), Matos et al. (1996) e Baird (2002).

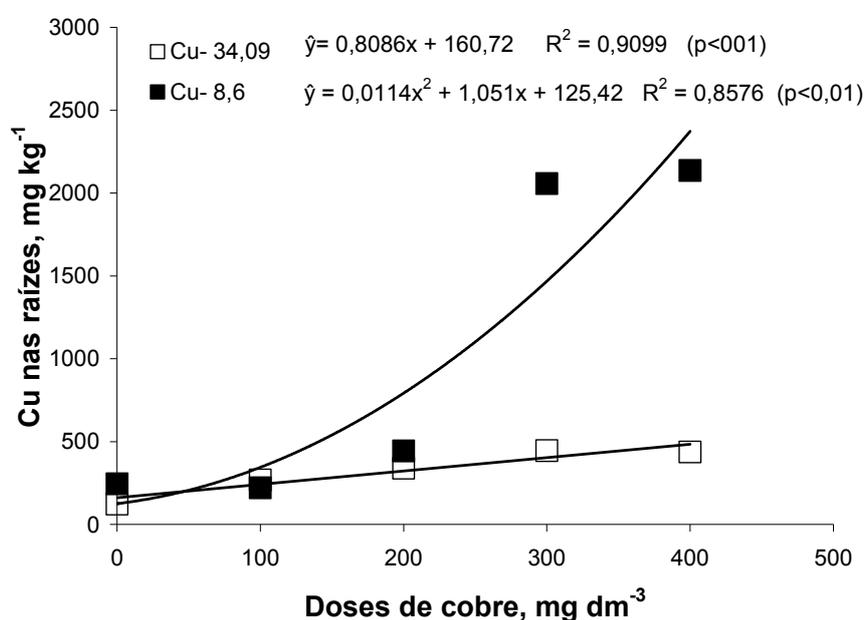


Figura 3 – Teores de cobre nas raízes da planta de milho cultivada em um Latossolo Vermelho eutrófico com 34,09 e 8,6 mg dm⁻³ de matéria orgânica, após receber doses de cobre e dejetos de suíno.

Verificou-se que as raízes absorveram parte do cobre em excesso aplicado nos tratamentos, mas este não foi deslocado proporcionalmente para a parte aérea, evidenciando, assim, que as raízes de milho possuem mecanismos que impedem a translocação de parte excedente de cobre absorvido pelas mesmas.

Os teores elevados de cobre nas raízes, constatados nos tratamentos que receberam 300 e 400 mg dm⁻³ de sulfato de cobre (Quadro 3), foram suficientes para diminuir a produção de MS da parte aérea, provavelmente por danos as membranas das raízes. De acordo com Malavolta (1989), em altas

concentrações de cobre, as raízes funcionam de maneira anormal, pois perdem elementos previamente absorvidos, o que indica dano na permeabilidade da membrana.

Michell et al. (1978) e Martins et al. (2003) também verificaram maior acúmulo de cobre nas raízes, quando comparado aos teores de cobre nas folhas. Esta baixa sensibilidade da concentração de cobre nas folhas após as adições de lodo foi relacionada, principalmente, à baixa translocação do cobre em oposição à absorção.

Sodré et al. (1999), ao estudarem a fitodisponibilidade de cobre em alface, constataram que o cobre concentrou-se principalmente na raiz, que atuou como um filtro natural, reduzindo a transferência do metal para o restante do vegetal.

3.3 COBRE NO SOLO APÓS A APLICAÇÃO DE DEJETO DE SUÍNO

Na análise de variância para o teor de cobre no solo, verificou-se que a matéria orgânica presente no solo e as doses de cobre adicionadas interferiram nos teores de cobre no solo disponíveis a 1% de probabilidade pelo teste t e a interação entre a matéria orgânica e as doses de cobre também foram significativas a 1% de probabilidade pelo teste F (Quadro 1).

Nos desdobramentos da análise de variância, constatou-se que a testemunha e a aplicação de dejetos diferiram dos tratamentos fatoriais (doses de cobre), com exceção da dose zero de cobre. Mas não houve diferenças significativas entre a testemunha e o tratamento que recebeu apenas dejetos de suíno (Quadro 2).

Ao adicionar mais cobre no solo, houve um aumento nos teores de cobre disponíveis no solo para a cultura (Quadro 3). Os teores de cobre constatados nas doses de 100, 200, 300 e 400 mg dm⁻³ ficaram acima dos limites máximos permitidos pela legislação da União Européia, que é de 50 a 140 mg kg⁻¹, e abaixo dos limites máximos permitidos pelos Estados Unidos, que é de 750 mg kg⁻¹ (SEGANFREDO, 2000). Os teores de cobre disponíveis no solo, em função das doses de cobre adicionadas, são demonstrados na Figura 4, bem como as equações das retas.

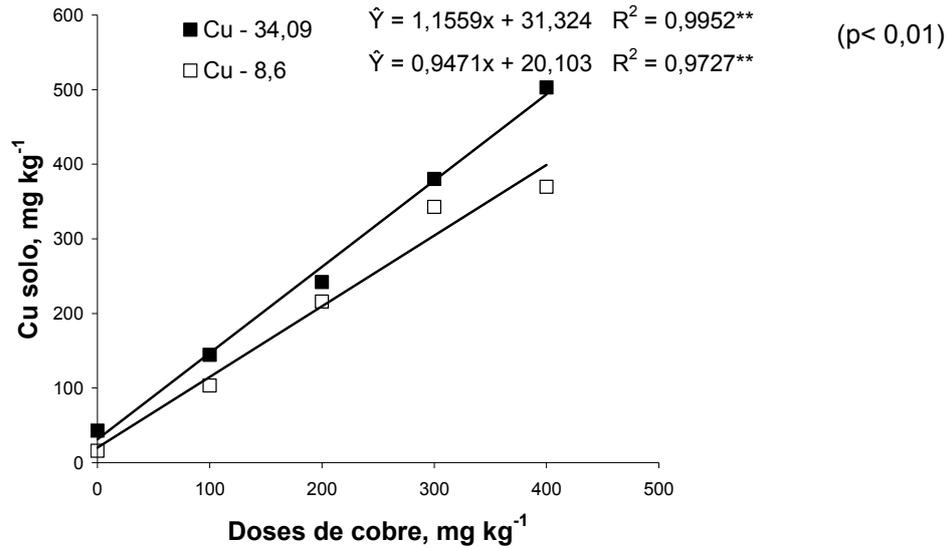


Figura 4 – Teores de cobre no solo, classificado como Latossolo Vermelho eutroférico, com dois teores de matéria orgânica, após adição de dejetos de suíno e enriquecimento com sulfato de cobre.

3.4 OS NUTRIENTES NA PARTE AÉREA E NAS RAÍZES DO MILHO, APÓS A APLICAÇÃO DE DEJETO DE SUÍNO

As quantidades absorvidas dos nutrientes na planta de milho nas duas camadas de matéria orgânica foram correlacionadas com a produção de matéria seca e com os teores de macronutrientes e micronutrientes encontrados na parte aérea e nas raízes. A análise de Pearson demonstrou haver correlações significativas entre eles. As correlações e seus níveis de significâncias são demonstrados no Quadro 4.

Quadro 4 – Correlações de Pearson entre matéria seca e nutriente da parte aérea com matéria seca e nutriente das raízes, em um Latossolo Vermelho eutroférico com dois teores de matéria orgânica.

Camada com teor de M.O. de 34,09 mg dm ⁻³				Camada com teor de M.O. de 8,6 mg dm ⁻³			
Variável	Variável	Correlação	Significância	Variável	Variável	Correlação	Significância
MSPA	MSRA	0,880	0,0045**	MSPA	MSRA	0,644	0,0592*
MSPA	PRA	0,813	,0129**	MSPA	CaRA	0,665	0,0514*
PPA	MSRA	0,724	0,0327*	CaPA	ZnRA	-0,7409	0,0284*
PPA	PRA	0,736	0,0296*	CuPA	CaRA	0,6659	0,0513*
PPA	CaRA	0,798	0,0156**	MnPA	MSRA	-0,6896	0,0432*
MgPA	MSRA	-0,8739	0,051**				
MgPA	PRA	-0,7535	0,0252*				
KPA	MSRA	-0,8036	0,0147**				
KPA	PRA	0,829	0,0106**				
MnPA	MSRA	-0,8789	0,0046**				
MnPA	PRA	-0,7492	0,0263*				

** significativo a 1% pelo teste t

** Significativo a 5% pelo teste t

MSPA= matéria seca na parte aérea

CaRa= Cálcio na raiz

MnPA= manganês na parte aérea

MSRA= Matéria seca na raiz

CaPA= Cálcio parte aérea

CuPA= Cobre na parte aérea

PPA= Fósforo na parte aérea

kPA= Potássio na parte aérea

MgPA= Magnésio na parte aérea

PRA= Fósforo na raiz

ZnRA= Zinco na raiz

A correlação entre matéria seca da parte aérea e matéria seca das raízes foi positiva. Quando houve maior desenvolvimento das raízes, houve maior ganho de matéria seca na parte aérea. Um aumento na MS das raízes significa que estas poderão absorver mais nutrientes e água, que poderá ser convertida em MS na parte aérea. Na Figura 5, são apresentados as equações das retas e os coeficientes de correlações para as duas camadas de solo.

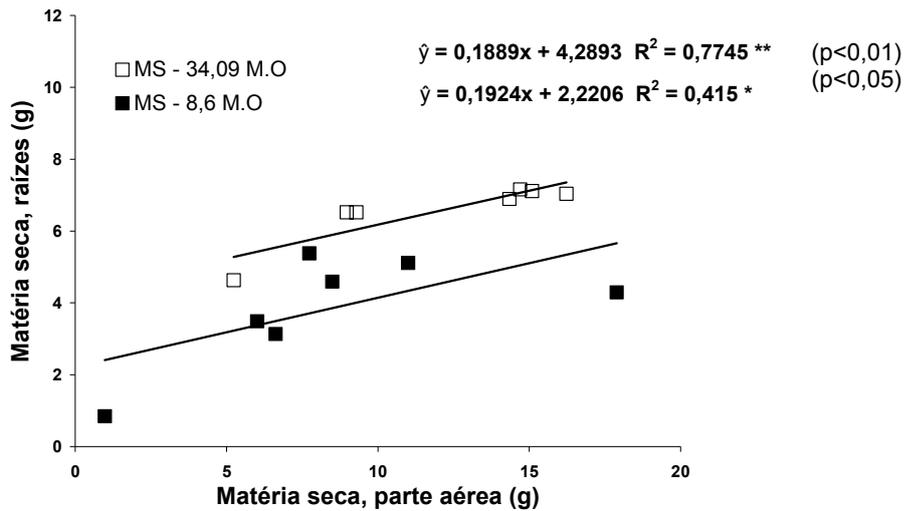


Figura 5 – Correlação entre matéria seca da parte aérea e matéria seca das raízes de milho cultivado em Latossolo Vermelho eutroférico com 34,09 e 8,6 mg dm⁻³ de matéria orgânica.

A correlação entre a matéria seca na parte aérea com fósforo e cálcio nas raízes foi positiva (Figura 6). Na camada com 34,09 de matéria orgânica, verificou-se que, quando houve maior absorção de fósforo pelas raízes, houve maior produção de matéria seca na parte aérea da planta de milho.

O fósforo é essencial na fotossíntese, regulando a produção de compostos orgânicos, sendo fundamental para a síntese de proteínas (MALAVOLTA, 1980). O elemento cálcio está relacionado com o processo de divisão celular e com a estrutura da parede celular. Portanto, a correlação entre MS e fósforo nas raízes foi positiva, conforme visualizado no Quadro 5 e na Figura 6.

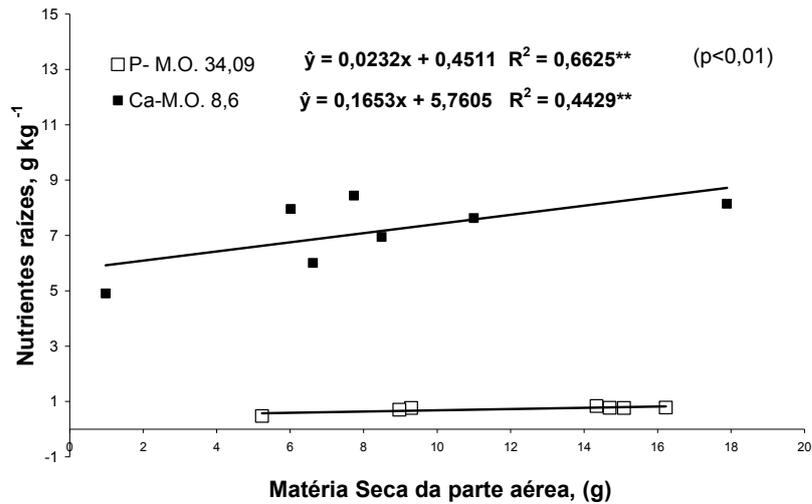


Figura 6 – Correlação entre matéria seca na parte aérea com fósforo e cálcio nas raízes de milho cultivado em Latossolo Vermelho eutroférico com 34,09 e 8,6 mg dm⁻³ de matéria orgânica.

Ao analisar as correlações entre matéria seca das raízes e nutrientes na parte aérea verificam-se correlações positivas entre P, com resultados semelhantes para a produção de MS da parte aérea. Esta correlação positiva está de acordo com Malavolta (1997), pois o fósforo acelera a formação de raízes, aumentando o teor de carboidratos.

Constataram-se correlações negativas entre a matéria seca nas raízes e os elementos Mg, K e Mn (Figura 7). Estas correlações negativas podem ser explicadas pela prioridade que as raízes deram ao elemento fósforo.

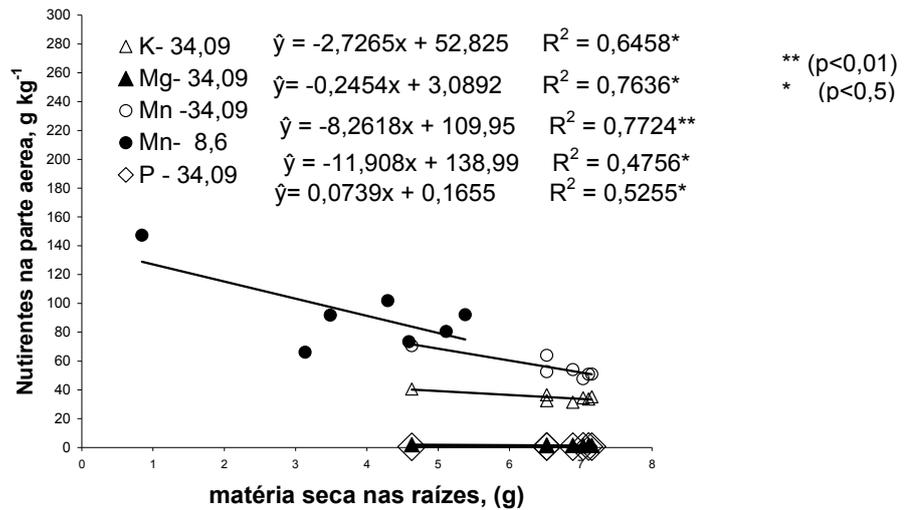


Figura 7 – Correlação entre matéria seca nas raízes e manganês, magnésio, potássio e fósforo na parte aérea de milho cultivado em Latossolo Vermelho eutroférico com 34,09 e 8,6 mg dm⁻³ de matéria orgânica.

Dos elementos analisados, a concentração de fósforo nas raízes foi a que obteve maiores correlações com os nutrientes da parte aérea (Mg, K e Mn). Constataram-se correlações negativas entre os elementos Mg e Mn na parte aérea das plantas cultivadas na camada com 34,09 mg dm⁻³ de matéria orgânica e correlações positivas entre o P e K nesta mesma camada (Figura 8).

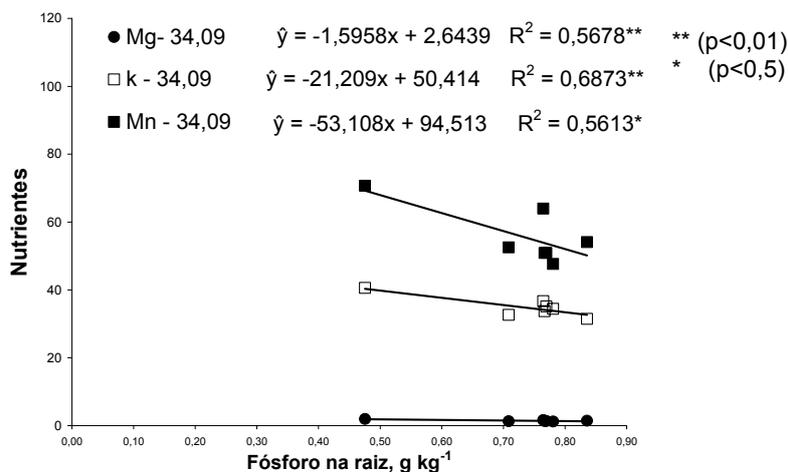


Figura 8 – Correlação entre fósforo nas raízes e os nutrientes; magnésio, potássio e manganês na parte aérea de milho cultivado em Latossolo Vermelho eutroférico com 34,09 mg dm⁻³ de matéria orgânica.

Na camada de solo com menor teor de matéria orgânica, observou-se, também, uma correlação negativa entre o cálcio da parte aérea e o zinco nas raízes. Estes dados estão de acordo com Malavolta (1980), que afirma que o cálcio em baixas concentrações aumenta a absorção de zinco e a diminui, quando em altas concentrações, ou seja: com o aumento das doses de cobre adicionadas, houve uma maior absorção de cálcio, o que diminuiu a absorção de zinco (Figura 9).

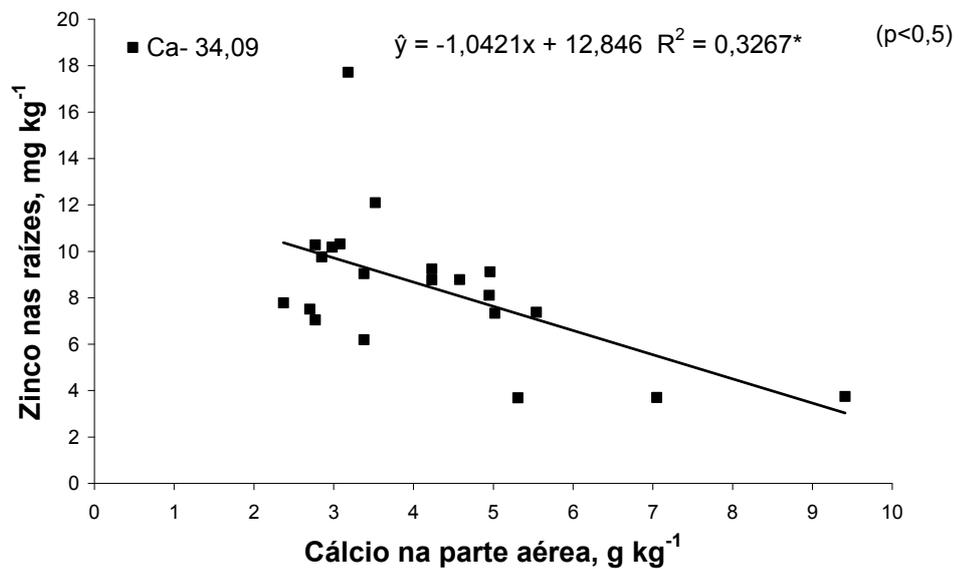


Figura 9 – Correlação entre cálcio na parte aérea e zinco nas raízes de milho cultivado em Latossolo Vermelho eutroférrico com 8,6 mg dm⁻³ de matéria orgânica.

Outra correlação constatada foi entre o teor de cobre na parte aérea e os teores de cálcio nas raízes. Verificou-se que, com aumentos nos teores de cobre na parte aérea, aumentaram também os teores de cálcio nas raízes (Figura 10). Provavelmente, este aumento tenha sido devido à necessidade das raízes de absorverem mais cálcio para compensar a alta concentração de cobre nas raízes, diminuindo, desta forma, a toxidez deste elemento, pois o cálcio diminui os danos de permeabilidade da membrana (MALAVOLTA, 1980).

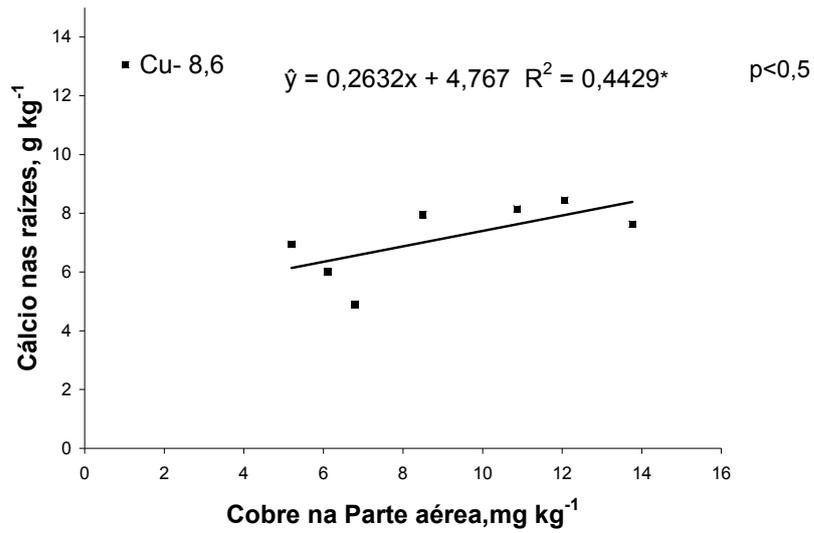


Figura 10 – Correlação entre cobre na parte aérea e cálcio nas raízes de milho cultivado em Latossolo Vermelho eutroférico com 8,6 mg dm⁻³ de matéria orgânica.

4 CONCLUSÕES

Os teores de matéria orgânica alteraram a produção de matéria seca na parte aérea da cultura do milho. As maiores produções de matéria seca foram observadas na camada com maior teor de matéria orgânica ($34,09 \text{ mg dm}^{-3}$).

A fitodisponibilidade de cobre na parte aérea foi diferente nos dois teores de matéria orgânica. Constatou-se que o aumento do teor de matéria orgânica no solo reduziu a disponibilidade de cobre no solo e a concentração de cobre na planta.

Verificou-se que as concentrações de cobre nas raízes foram muito maiores do que as observadas na parte aérea, evidenciando, desta forma, que o cobre não foi translocado para a parte aérea.

Na camada com $34,09 \text{ mg dm}^{-3}$ de matéria orgânica, foram constatadas correlações positivas entre a matéria seca na parte aérea com fósforo e o cálcio nas raízes.

Na camada com $8,6 \text{ mg dm}^{-3}$ de matéria orgânica, foram constatadas correlações positivas entre o cobre na parte aérea com o cálcio nas raízes.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 21, p. 9-16, 1997.

AMC. Associação Brasileira de Medicina Complementar. Disponível em: <<http://www.medicinacomplementar.com.br/bibliotecadeintoxicações.asp>>. Acesso em: 2004.

ANDREOLI, C. V. et al. Efeito da aplicação de lodo de esgoto nos teores de metais pesados de solos, folhas e grãos de milho. CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO, 29., Ribeirão Preto, 2003. **Anais...** Ribeirão Preto, 2003.

ANJOS, A. R. M.; MATTIAZZO, M. E. Lixiviação de íons inorgânicos em solos repetidamente tratados com biossólido. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 24, p. 927-938, 2000.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Tradução de RECIO, L. R.; CARRERA, L. C. M. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BRADY, N. C. **Natureza e propriedades dos solos**. 7. ed. Tradução de FIGUEIREDO, A. B. N. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989.

CHANG, A. C. et al. Effects of long term sludge application on accumulation of trace elements by crops. In: PAGE, A. L.; LOGAN, T. J.; RYAN, J. A. **Land application of sludge-food chain implications**. Chelsea: Lewis Publisher, 1987. cap. 4, p. 53-66.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. Rio de Janeiro, 1999.

FERREIRA, M. E. et al. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001.

GALRÃO, E. Z. Resposta do trigo à aplicação de cobre em um solo orgânico de várzea. **Revistas Brasileiras de Ciências e Solos**, v. 12, p. 275-279, 1988.

GRANJEIRO, L. C. et al. Produção de rúcula em hidroponia com diferentes concentrações de cobre. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 21, n. 1, p. 69-72, mar. 2003.

HARTER, R. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. **Soil Sci soc. Am. J.**, v. 47, 1983.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. Boca Raton: CRC Press, 1984. 315 p.

KONZEN, E. A. **Manejo e utilização dos dejetos de suínos**. Concórdia: EMBRAPA-CNPQA, 1983. 32 p. (EMBRAPA-CNPQA. Circular Técnica).

LOGAN, T. J.; CHANEY, R. L. Metals. In: PAGE, A. L. et al. **Utilization of municipal wastewater and sludge on land**. 1983. p. 235-323.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980.

MALAVOLTA, E.; KLIEMANN, H. J. **Desordens nutricionais no cerrado**. Piracicaba: Potafos, 1985. 136 p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. rev. e atual. Piracicaba: Potafos, 1997.

MARTINS, A. L. C. et al. Produção de grãos e absorção de Cu, Fe, Mn, Zn pelo milho em solo adubado com lodo de esgoto, com e sem calcário. **R. Bras.Ci.Solo**, v. 27, n. 3, 2003.

MATOS, A. T. et al. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 20, p. 379-386, 1996.

MICHELL, G. A.; BINGHAM, F. T.; PAGE, A. L. Yield and metal composition of lettuce and wheat grown on soils amended with sewage sludge enriched with cadmium, copper, nickel and zinc. **J. Environ. Qual.**, v. 7, p. 165-171, 1978.

McBRIDE, M. B. et al. Mobility and solubility of toxic metals and nutrient in soil fifteen years after sludge application. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 162, p. 487-500, 1997.

RAIJ, B. van et al. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargill, 1987.

RAIJ, B. van; CAMARGO, C. E. O. Cereais. In: RAIJ, B. van et al. (Eds.). **Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas/Fundação IAC, 1996. p. 45-71.

RAPPAPORT, B. D. et al. Metal availability in sludge-amended soil with elevated metal levels. **J. Environ. Qual.**, v. 17, p. 42-47, 1988.

RIBEIRO-FILHO, M. R.; SIQUEIRA, J. O. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 25, p. 495-507, 2001.

REDDY, M. R.; LAMECK, D.; REZAMOA, M. E. Uptake and distribution of copper and zinc by soybean and corn from soil treated with sewage sludge. **Plant and soil**, v. 113, p. 271-274, 1989.

SEGANFREDO, M. A. **A questão ambiental na utilização de dejetos de suínos como fertilizante do solo**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2000. 35p. (Embrapa Suínos e Aves. Circular Técnica, 22).

SIMONETE, M. A.; KIEHL, J. C. Extração e fitodisponibilidade de metais em resposta à adição de lodo de esgoto no solo. **Scientia Agrícola**, v. 59, n. 3, p. 555-563, jul./set. 2002.

SODRÉ, F. F.; COSTA, A. C. S.; LENZI, E. Adsorção de cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum**, v. 21, n. 4, p. 483-489, 1999.

SCHERER, E. E. et al. **Efeito da adubação com esterco de suínos, nitrogênio e fósforo em milho**. Florianópolis: EMPASC, 1984. 26p. (Boletim Técnico, 24).

SCHERER, E. E.; BALDISSERA, I. T.; DIAS, L. F. X. Potencial fertilizante do esterco líquido de suínos da região Oeste Catarinense. **Agropecuária Catarinense**, v. 8, n. 1, p. 35-39, 1995.

STERVERSON, F. J.; ARDAKANI, M. S. Organic matter reactions involving micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J. J.; GIORDANO, P. M.; LINDSAY, W. L. (Eds.). **Micronutrients in agriculture**. Madison, Soil Science Society of America, 1972. p. 79-114.

STEVERSON, F.J. Stability constants of Cu^{+2} , Pb^{+2} e Cd^{+2} complexes with humic acids. **Soil sci. soc. am. J.**, v. 40, 1976.

TEDESCO, M. J. et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Departamento de Solos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1995. (Boletim Técnico, n. 5).

TISDALE, S. L.; NELSON, W. L.; BEATON, J. D. **Soil fertility and fertilizers**. 4. ed. New York: Macmillan, 1985. 754 p.