REVISTA BRASILEIRA DE TECNOLOGIA AGROPECUÁRIA

http://revistas.fw.uri.br/index.php/rbdta ISSN 2527-0613

ELEMENTOS-TRAÇO NO PERFIL DO SOLO DE POMAR CÍTRICO APÓS ADUBAÇÃO ORGÂNICA DE LONGO PRAZO

Trace elements in the soil profile of a citric orchard after long-term organic fertilization

Fabrício Balerini[1], Carlos Alberto Bissani[2], Amanda Posselt Martins[2], Fernando Arnuti[3], Gerson Nestor Boettcher[4], Sérgio Francisco Schwarz[2]

[1] Mestre em Ciência do Solo pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, email: balerinifabricio@gmail.com;
[2] Professor da UFRGS, Porto Alegre, RS;
[3] Professor do Instituto Federal do Rio Grande do Sul (IFRS), Sertão, RS;
[4] Mestre em Fitotecnia pela UFRGS, Porto Alegre, RS.

Resumo: A utilização de resíduos agroindustriais como fonte de nutrientes para sistemas de produção orgânica tem sido uma alternativa viável em muitos locais. Entretanto, a presença de componentes indesejáveis nesses resíduos, como os elementos-traço (ETs), pode resultar em contaminação ambiental quando utilizados de forma excessiva e continuada. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto do uso de um resíduo agroindustrial da região de Montenegro/RS, Brasil, nos atributos químicos ao longo do perfil de um Argissolo Vermelho Distrófico espessarênico sob um pomar de tangerineiras manejado em sistema orgânico de produção, conduzido por longo prazo sob diferentes manejos e doses de adubação. Os tratamentos consistiram em diferentes manejos da adubação orgânica, com uso de plantas de cobertura do solo e aplicação de composto e biofertilizante líquido, em doses comumente utilizadas pelos produtores. Altas doses do composto orgânico ocasionaram o incremento de ETs, em especial na camada superficial do solo, aumentando o risco de contaminação ambiental. Onde as doses foram maiores, houve maior pH e teores de matéria orgânica no solo e menor mobilidade dos elementos-traço no perfil, pelo efeito na precipitação e complexação destes elementos.

Palavras-chave: contaminação, matéria orgânica, mobilidade, pH, resíduo.

Abstract: The utilization of agro-industrial waste as nutrients source to organic production systems has been a sustainable alternative in many places. However, the presence of undesirable components in these wastes, such as trace elements (TEs), can result in environmental contamination when applied excessively and continuously. In this context, the objective of this research was to evaluate the impact of the use of agro-industrial in the region of Montenegro, Rio Grande do Sul State, Brazil, in the chemical attributes through the profile of an Arenic Paleudult under an organic mandarin trees orchard, long-term established and with different management and rates of fertilization. The treatments were different management for organic fertilization using ground cover plants and application of organic compost and liquid biofertilizer, in rates commonly used by farmers. High rates of organic compound led to an increase of TEs, especially in soil surface, increasing the environmental contamination risk. Where the rates were higher, the soil pH and organic matter were also higher and there was lower mobility of TEs in profile, due to the effect in precipitation and complexation of such elements.

Keywords: contamination, mobility, organic matter, pH, waste.

Recebido em: 10-10-2017
Aceito em: 11-05-2018

1 INTRODUÇÃO

A destinação adequada de resíduos agroindustriais é uma prática indispensável na busca da sustentabilidade, podendo representar altos custos com tratamento e armazenagem (PELIZER et al., 2007). A utilização desses resíduos como supridores de nutrientes em sistemas de produção orgânica tem sido uma alternativa sustentável (SILVA, 2008; ZHANG et al., 2016). Nas últimas décadas, houve um crescente aumento da demanda por alimentos (PYWELL et al., 2015), suprida por uma agricultura produtiva, porém nem sempre sustentável. Assim, a falta de informações quanto aos impactos ambientais gerados por determinadas atividades do setor produtivo – como a aplicação de resíduos agroindustriais – tem contribuído com danos ao ambiente (VAN LEEUWEN et al., 2015).

Isso se torna ainda mais relevante pelo fato desses materiais poderem conter componentes indesejáveis, como os elementos-traço (ETs). Os ETs referem-se àqueles elementos que ocorrem em níveis de parte por milhão, ou seja, em teores traços. Esses elementos podem ser tóxicos às plantas em qualquer teor (quando não essenciais) ou em teores demasiadamente altos ou desequilibrados com o ambiente em que se encontram (quando biologicamente essenciais) (ALLOWAY, 1993), o que ocasiona danos às plantas e a contaminação do solo e da água. Portanto, embora os resíduos agroindustriais utilizados na agricultura apresentem baixas concentrações de ETs e de outros contaminantes (SILVA, 2008), a aplicação repetitiva e de doses excessivas em áreas agrícolas pode ocasionar o acúmulo de elementos potencialmente tóxicos, como cobre (Cu), zinco (Zn), cromo (Cr) e chumbo (Pb), tanto no tecido vegetal como no solo (ANDRADE et al., 2008; MACIEL et al., 2012; PÉREZ-GIMENO et al., 2016).

Portanto, o uso seguro de resíduos agroindustriais na agricultura requer que seja realizada uma adequada caracterização do material, antes de sua utilização no solo. Assim, a adequação do seu uso dependerá da interação entre sua composição e o seu local de aplicação, as culturas-alvo e outras especificidades (SILVA, 2008). Abreu Junior et al. (2005) citam que os principais aspectos a serem considerados são: tipo e origem da matéria-prima; produtos adicionados ao longo do processo de produção (quantidade, tipo e origem); quantidade de resíduo sólido ou volume de efluente produzido; aspectos físicos do resíduo (estado físico e temperatura); pré-tratamentos; grau de acidez ou alcalinidade; condutividade elétrica e a presença de odores, patógenos e compostos inorgânicos e orgânicos tóxicos. Isso porque muitas dessas características irão impactar nos atributos químicos do solo, como matéria orgânica (MO) e pH, e a dinâmica dos ETs no solo é muito influenciada pelos teores de MO, pelos teores de argila e pelos valores de pH (MCBRIDE, 1994; SPOSITO, 2008).

Kwon et al. (2014) explicam que as variações relacionadas ao tipo de solo e associadas às variações das condições climáticas (precipitação anual, por exemplo), relacionadas ao local e à região de uso do resíduo agroindustrial em questão, fazem com que os efeitos da aplicação desses sejam diferentes, dificultando o entendimento da dinâmica de determinados elementos químicos no solo de forma clara. Portanto, é evidente a importância de que sejam feitos experimentos regionais e/ou locais, que permitam avaliar as alterações decorrentes da aplicação dos resíduos agroindustriais em determinado tipo de solo, em determinado clima e para determinada cultura agrícola, realizando-se o monitoramento da área.

Essa é uma problemática enfrentada na região do Vale do Caí, Estado do Rio Grande do Sul (RS), Brasil. A região do Vale do Caí, que atualmente é uma das principais regiões produtora de citros do RS (PANZENHAGEN et al., 2008), iniciou as atividades na citricultura no final do século XIX. O sistema de produção orgânico surgiu na década de 1990, como uma alternativa aos citricultores, que estavam insatisfeitos com determinados aspectos do sistema de produção convencional (OLIVEIRA et al., 2010). Pela proximidade da região com a metrópole de Porto Alegre (capital do RS) e a existência de muitas agroindústrias, existem algumas usinas de compostagem que produzem adubos orgânicos oriundos dos resíduos agroindustriais (ECOCITRUS, 2015). Tais adubos orgânicos constituem-se como a base da adubação dos pomares de citros manejados sob sistema orgânico nessa região. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto do uso de um resíduo agroindustrial da região de Montenegro/RS, Brasil, nos atributos químicos ao longo do perfil de um Argissolo Vermelho Distrófico espessarênico sob um pomar de tangerineiras manejado em sistema orgânico de produção, conduzido por longo prazo sob diferentes manejos e doses de adubação.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Histórico do experimento

O trabalho teve por base um experimento de longa duração iniciado em 2007, em um pomar orgânico de tangerineiras adultas, no município de

Montenegro, região fisiográfica da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul (latitude 29°38'22"S e longitude 51°28'38"O). O pomar utilizado para a implantação dos tratamentos já estava estabelecido desde 1990 e em plena produção, sendo manejado no sistema de produção orgânica desde 1998.

A área experimental está localizada a 60 m de altitude e o clima é classificado como Cfa (Köppen), com precipitação bem distribuída ao longo do ano e verão quente (KOTTEK et al., 2006). A temperatura e precipitação médias anuais são 19,4°C e 1.468 mm ano-1, respectivamente. O solo é classificado como Argissolo Vermelho Distrófico espessarênico (SANTOS et al., 2013), originado de arenito. O solo apresenta um perfil com textura arenosa, predominando areia fina, com incremento do teor de argila no horizonte B, caracterizado pela mudança textural abrupta, localizado a aproximadamente 120 cm de profundidade (Tabela 1). As tangerineiras cultivar 'Montenegrina' (Citrus deliciosa Tenore), foram enxertadas sobre o porta-enxerto Poncirus trifoliata (L.) Raf. O espaçamento das plantas utilizado no pomar é de 3 x 6 metros, entre plantas e entrelinhas, respectivamente.

Tabela 1 – Granulometria média das camadas de solo da área experimental.

Camada (cm)	Argila	Silte	Areia Fina	Areia Grossa
	Diâmetro (mm)[(1)]			
	<0,002	0,002-0,05	0,05-0,2	0,2-2,0
	---------- g kg^{-1} ----------			
00-10	135	85	501	279
10-20	140	59	541	261
20-40	150	77	518	256
40-60	175	53	543	229
60-80	180	54	516	250
80-100	160	59	508	274
100-120	150	78	532	240
120-140	280	70	422	229

[(1)] Classificação brasileira – SBCS; argila – método da pipeta.

Os tratamentos consistiram em diferentes manejos da adubação orgânica do solo com uso de composto orgânico e biofertilizante líquido, produzidos por usina de compostagem, localizada no município de Montenegro/RS, os quais são utilizados por citricultores da região. A usina foi criada em 1995 para o suprimento de fertilizante orgânico aos associados da Ecocitrus (ECOCITRUS, 2015). O composto é produzido por meio da compostagem de resíduos orgânicos de origem vegetal e animal, oriundos de mais de 200 agroindústrias da região. Assim, a cooperativa atende a demanda por adubos orgânicos para a nutrição dos pomares de seus associados, por meio da reutilização de resíduos que poderiam causar contaminação ambiental, caso fossem descartados de forma inadequada. Embora o composto orgânico sólido seja o principal adubo orgânico utilizado pelos citricultores orgânicos da região, também é disponível o biofertilizante líquido, ambos produzidos na usina de compostagem e utilizados pelos produtores. Os valores médios da caracterização química e física do composto orgânico e do biofertilizante líquido utilizados neste experimento são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores médios das propriedades químicas (base seca) e físicas do composto sólido e do biofertilizante líquido utilizados no experimento.

Componente	Composto orgânico	Biofertilizante
Umidade (%)	48,8	92,8
pH	8,20	7,28
Densidade (kg dm^{-3})	0,66	0,99
Carbono orgânico (%)	18	40
Nitrogênio (g kg^{-1})	15	21
Fósforo (g kg^{-1})	2,6	9,2
Potássio (g kg^{-1})	6,6	8,7
Cálcio (g kg^{-1})	77	44
Cobre (mg kg^{-1})	51	150
Zinco (mg kg^{-1})	62	317
Cromo (mg kg^{-1})	30	76
Chumbo (mg kg^{-1})	13	31
Poder de Neutralização (%)	25	3

Os quatro tratamentos que compõem o protocolo experimental, são: AV - adubação verde com plantas de cobertura, sendo aveia-preta (*Avena strigosa*) + ervilhaca (*Vicia sativa*) no inverno e feijão-miúdo (*Vigna unguiculata*) no verão; T100 - aplicação anual de 100 m^3 ha^{-1} de composto orgânico; T200 - aplicação de 200 m^3 ha^{-1} de composto orgânico a cada dois anos; e T100/100 - aplicação de 100 m^3 ha^{-1} de composto orgânico e de 100 m^3 ha^{-1} de biofertilizante líquido em anos alternados. As doses do composto orgânico e do biofertilizante líquido utilizadas nos tratamentos foram definidas com base em volumes médios de fertilizantes orgânicos aplicados pelos produtores da região na época de início do experimento. Além disso, antes da implantação do experimento, todo o pomar recebia uma dose média bienal de 30 m^3 ha^{-1} de composto e anual de 30 m^3 ha^{-1} de biofertilizante, inclusive a área do tratamento com plantas de cobertura (AV). Este tratamento não recebeu nenhum fertilizante a partir da implantação do protocolo experimental, sendo considerada a testemunha do experimento. Os tratamentos foram distribuídos em um delineamento de blocos casualizados, com quatro

repetições, totalizando 16 parcelas. Cada parcela foi composta por 15 plantas, sendo considerada como útil a área correspondente às três plantas centrais da parcela.

Na Tabela 3 estão apresentadas as quantidades de composto orgânico e biofertilizante líquidos aportados em cada tratamento, durante quatro anos de aplicação. Com base nessas quantidades e nos valores médios de composição química dos respectivos adubos orgânicos (Tabela 2), estimou-se os valores de $CaCO_3$ equivalente, C orgânico, Cu, Zn, Cr e Pb adicionados em cada tratamento.

Tabela 3 – Quantidades de composto orgânico e biofertilizante líquido aplicados equivalentes em $CaCO_3$, C orgânico e de elementos-traço aportados ao solo dos tratamentos durante o período de 2008 a 2011.

Componente(1)	T100	T200	T100/100
Composto (Mg ha^{-1})	135,3	135,3	67,6
Biofertilizante (Mg ha^{-1})	-	-	14,3
$CaCO_3$ equiv. (Mg ha^{-1})	33,8	33,8	17,3
CO (Mg ha^{-1})	24,3	24,3	17,9
Cu (kg ha^{-1})	6,9	6,9	5,6
Zn (kg ha^{-1})	8,4	8,4	8,7
Cr (kg ha^{-1})	4,0	4,0	3,1
Pb (kg ha^{-1})	1,8	1,8	1,3

(1) Base seca.

A aplicação dos fertilizantes orgânicos foi feita nos meses de maio/junho, a lanço, nos anos de 2008, 2009, 2010 e 2011, sem incorporação e com uso de distribuidor tratorizado. Entretanto, a aplicação dos adubos orgânicos foi suspensa a partir de 2011, quatro anos após o início do experimento, diante da constatação de um desequilíbrio nutricional e redução na produtividade das plantas dos tratamentos que recebiam o composto orgânico (PETRY et al., 2012).

O manejo da vegetação foi realizado conforme houvesse a necessidade, ocorrendo, em média, duas roçadas por ano. O controle fitossanitário do pomar foi realizado pelo produtor, com base na legislação brasileira de produção orgânica. A "calda bordalesa", via pulverização foliar, foi o principal fungicida utilizado no controle fitossanitário das plantas.

2.2 Amostragem e análises do solo

Para o presente estudo, a amostragem de solo foi realizada em agosto de 2012 (60 meses após o início do experimento e 15 meses após a suspensão das adubações), nas camadas de 0-10, 10-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-100, 100-120 e 120-140 cm. A profundidade final da amostragem foi determinada no momento da coleta, amostrando-se o solo até que fosse atingido o início do horizonte B. A coleta foi realizada com trado holandês, na projeção da copa da planta central de cada parcela. Foram coletadas duas subamostras, uma em cada lado da fila de plantas, as quais foram misturadas para compor a amostra de solo a ser analisada. Além dos tratamentos, amostrou-se o solo de uma área com vegetação nativa (floresta do bioma Mata Atlântica) adjacente ao experimento, a qual representa as condições naturais do solo, usadas como referência. Após a coleta, as amostras foram secas ao ar, tamisadas em peneira de malha 2,0 mm e armazenadas em frascos de polietileno.

Foram determinados os valores de pH (em H2O, relação 1:1); os teores de carbono orgânico do solo (método Walkley-Black) e de argila (método da pipeta), bem como os teores de Cu e Zn extraíveis em HCl 0,1 mol L^{-1}, seguindo a metodologia descrita por Tedesco et al. (1995). Os teores semi-totais de Cu, Zn, Cr e Pb foram determinados pela metodologia EPA 3050b (USEPA, 1996). A quantificação dos teores dos elementos nos extratos foi realizada em espectrofotômetro de absorção atômica por chama (EAAC).

2.3 Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise de variância e, quando detectada diferença significativa, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Os resultados da área nativa não foram incluídos nas análises estatísticas, servindo como valores de referência para avaliação dos tratamentos do experimento. O modelo estatístico utilizado para a análise de variância dos atributos de solo foi:

$$yijk = \mu + Bi + Tj + ErroAij + Pk + ErroBik + TjPk + ErroCijk$$

onde, μ = média geral do experimento; B = blocos (i = 1, 2, 3, 4); T = tratamentos (j = 1, 2, 3, 4); P = profundidade (k = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8); e Erro = erro experimental.

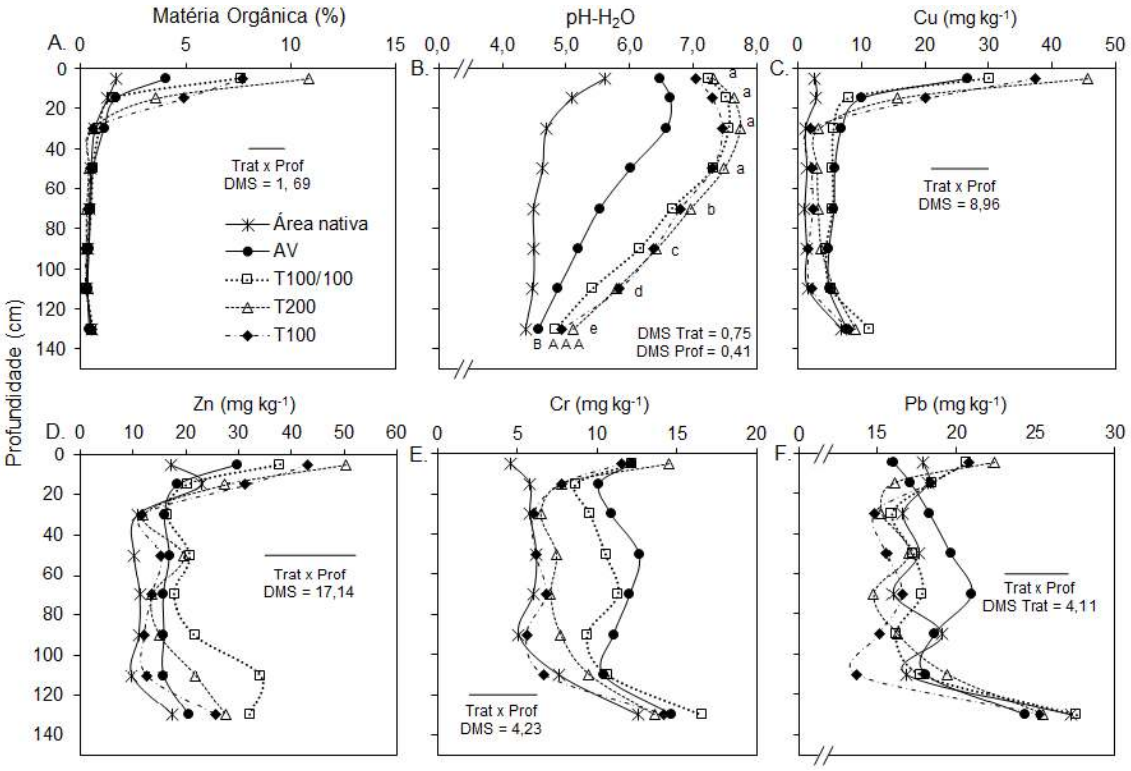
Nos gráficos dos atributos químicos do solo, quando houve interação entre o tratamento e a profundidade, utilizou-se a barra para indicar a diferença mínima significativa (DMS) comparando os tratamentos em cada profundidade e as profundidades em cada tratamento. Como recomendado por Perecin & Cargnelutti Filho (2008), para a interpretação do efeito da interação "por experimento" utilizou-se $p < 0,25$. Entretanto, vale ressaltar que para MO, Cu e Pb houve interação para $p < 0,05$. Quando não houve interação, foram adicionados ao gráfico os valores dos DMS para comparação do efeito principal dos tratamentos e

das profundidades, separando-se as médias por letras.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram encontrados maiores valores para os atributos químicos do solo e os ETs, determinados na primeira camada do solo (0-10 cm) dos tratamentos (Figura 1), resultantes da aplicação superficial, sem incorporação dos adubos orgânicos, além das altas doses utilizadas e de sua composição (Tabelas 2 e 3). Com isso, foi possível verificar a formação de um gradiente nos teores dos atributos químicos no perfil do solo analisado (Figura 1). De modo geral, o teor de MO e o pH do solo nos tratamentos avaliados foram superiores aos determinados na área de referência, principalmente, nas camadas superficiais (Figura 1A e B), devido aos baixos teores naturais desta classe de solo. Para o teor de MO, houve interação entre os tratamentos e a profundidade, de modo que os teores variaram ao longo do perfil do solo (Figura 1A). O solo dos tratamentos apresentou teores de MO superiores à área de referência apenas nas camadas superficiais, devido à ausência de incorporação dos adubos ao solo. Comparando-se os tratamentos, os maiores teores de MO foram observados no tratamento com aplicação do composto a cada dois anos (T200), enquanto o tratamento testemunha (AV) apresentou os menores teores (Figura 1A), certamente pela ausência de adição de adubos orgânicos.

Figura 1 - Teor de matéria orgânica (A), valor de pH (B) e teores semi-totais de Cu (C), Zn (D), Cr (E) e Pb (F) no perfil do solo de pomar de tangerineiras em função do manejo da adubação orgânica. Teste de Tukey ($p<0,05$): barra do DMS compara os tratamentos e as profundidades; letras maiúsculas comparam os tratamentos na média das profundidades e letras minúsculas comparam as profundidades na média dos tratamentos.



Os valores de pH dos tratamentos que receberam a aplicação dos adubos orgânicos (T200, T100 e T100/100) foram significativamente superiores aos determinados no tratamento testemunha (AV), na média do perfil. Comparando-se os valores de pH dos tratamentos do experimento com os valores da área de referência, nota-se que o efeito corretivo do pH ocorreu em todo o perfil do solo (Figura 1B). Além do efeito das doses aplicadas, este aumento nos valores de pH é ocasionado pelo alto PN do composto orgânico (PN de 25%), que possui resíduos alcalinos em sua composição. O alto PN do composto é uma das características que merece destaque, resultando em altas doses de $CaCO_3$ equivalente (Tabela 3) e sendo responsável por aumentar o pH em grande parte do perfil do solo. Segundo Sousa et al. (2007), a capacidade de um material em corrigir o pH do solo é devido à

presença de compostos que podem liberar OH^- e ou HCO_3^-, à medida que ocorre a decomposição do material.

O efeito no pH até a profundidade de 120-140 cm (Figura 1B) certamente pode ser explicado pelas características físico-químicas do perfil do solo, em especial à textura. O predomínio da textura arenosa do solo, com menor acidez potencial (H+Al) (SPARKS, 2003), facilitou a percolação dos produtos da reação destes materiais pelo perfil do solo, a partir da saturação dos sítios reativos do solo das camadas superiores. O principal componente alcalino dos adubos orgânicos, utilizados nesse experimento, é possivelmente a cinza vegetal, oriunda de caldeiras das agroindústrias. Segundo Ferreiro et al. (2011), a capacidade deste material em neutralizar a acidez do solo está associada à presença de óxidos e carbonatos de Ca e K. Além disso, o composto orgânico possivelmente possui em sua composição alguns componentes alcalinos com maior mobilidade no solo, como o hidróxido de sódio, utilizado em processos industriais e que contribui com o aumento do pH também em profundidade. Vale destacar que mesmo passados cinco anos da última aplicação dos adubos orgânicos, os valores de pH do tratamento AV continuam muito superiores à área de referência, devido ao efeito residual do composto aplicado em anos anteriores à implantação do experimento (Figura 1B).

A interação entre os tratamentos e a profundidade foi diagnosticada na análise de todos os ETs abordados neste trabalho, demonstrando que o efeito dos diferentes manejos da adubação orgânica é influenciado pela profundidade no perfil do solo (Figura 1C, D, E e F). Os maiores teores de Cu e Zn foram determinados até 20 cm de profundidade, inclusive para o tratamento testemunha (AV) (Figura 1C e D). As altas doses dos fertilizantes orgânicos utilizadas, associadas à aplicação superficial, ocasionaram esse aumento, em comparação aos teores naturais do solo. O Cu e o Zn foram os principais ETs aportados pela aplicação dos fertilizantes orgânicos (Figura 1C e D). Além disso, vale destacar a contribuição da calda bordalesa como fonte de Cu para todos os tratamentos, por possuir sulfato de Cu em sua composição (FLORES-VÉLEZ et al., 1996).

Os maiores teores de Cu foram determinados nos tratamentos que receberam as maiores doses de composto orgânico (T100 e T200). Esse resultado era esperado, visto que o composto possui um teor maior do ET em sua composição (51 mg kg^{-1}), resultando em uma maior adição de Cu ao solo pela aplicação do composto orgânico (Tabela 3). Na camada 0-10 cm, o maior teor de Zn foi determinado no tratamento com aplicação bienal de composto (T200), embora tenha diferido estatisticamente apenas do tratamento testemunha (AV). Os teores de Zn nos tratamentos foram numericamente superiores à área de referência em praticamente todas as profundidades. Em profundidade, houve diferença estatística apenas na camada 100-120 cm, onde o tratamento com aplicação de biofertilizante líquido (T100/100) apresentou teor superior aos teores dos tratamentos AV e T100 (Figura 1D). Esse fato pode estar associado ao maior aporte de Zn pelo biofertilizante líquido (Tabela 3), além da facilidade de percolação desse material por ser aplicado na forma líquida. Além disso, a diferença observada apenas nessa camada pode ser atribuída a menor condutividade hidráulica do solo a partir de 120 cm, onde inicia o horizonte B textural do Argissolo da área experimental.

Os teores de Cr apresentaram uma variação mais aleatória no perfil do solo. Embora os tratamentos não tenham diferido estatisticamente até os 20 cm de profundidade, houve um incremento nos seus teores, em algumas camadas inferiores, para o tratamento testemunha (AV) e o tratamento com a menor dose do composto orgânico (T100/100) (Figura 1E). Portanto, há uma maior mobilidade do Cr nos tratamentos com os menores teores de MOS e menores valores de pH.

Os tratamentos que receberam a aplicação dos adubos orgânicos apresentaram teores de Pb superiores aos demais tratamentos, na camada 0-10 cm. Na camada 60-80 cm há um incremento no seu teor no tratamento testemunha (AV) (Figura 1F). Entretanto, ao se comparar os teores dos tratamentos com os teores da área de referência nota-se que não há um incremento expressivo decorrente da aplicação dos fertilizantes orgânicos, em função das quantidades de Pb adicionadas serem baixas (Tabela 3).

O incremento do teor de Cr no perfil dos tratamentos AV e T100/100 (Figura 1E), cujos respectivos valores de pH eram a 6,0 e 7,0 (Figura 1B), contrapõe os resultados apresentados no trabalho de Elzinga & Cirmo (2010), no qual enfatizaram a baixa mobilidade do Cr em valores de pH superiores a 5,0. A mesma situação pode ser observada para o Pb, mas apenas no tratamento testemunha (AV). Entretanto, vários trabalhos citam a baixa mobilidade do Cr no perfil do solo (Kray et al., 2008; Elzinga & Cirmo, 2010). Por outro lado, Cao et al. (2011) observaram que a capacidade do solo em adsorver Cr^{+3} associado aos complexos de ácidos orgânicos diminui com o aumento no conteúdo de MOS e afirmam que os compostos Cr^{+3}-EDTA e Cr^{+3}-ácido cítrico são compostos por moléculas carregadas negativamente ou neutras,

respectivamente, resultando em adsorção fraca e alta mobilidade no solo. Além disso, McBride (1994) diz que em condições de altos valores de pH do solo e com presença de óxido de Mn, uma pequena fração de Cr^{+3} pode ser oxidada a cromato (CrO_4^{-2}). Este ânion é adsorvido mais fracamente que o Cr^{+3}, apresentando maior mobilidade e biodisponibilidade. Logo, estas possibilidades podem explicar um pouco da mobilidade do Cr encontrada nesse trabalho.

Outro importante aspecto a ser destacado é o incremento sistemático dos teores dos ETs analisados na última camada do perfil do solo, inclusive no perfil da área de referência (Figura 1). Nessa camada, os maiores incrementos em relação à área de referência foram observados para o Zn e o Cr, mas não houve diferença estatística entre os tratamentos. Com base nos teores da área de referência, é possível afirmar que se trata de um incremento natural, justificado pela presença do horizonte B, caracterizado pela deposição de argila (Tabela 1), com menor permeabilidade e maior capacidade de adsorção de ETs.

Por se tratar de um experimento em área com produção agrícola, vale salientar também o papel do Cu e o Zn como micronutrientes essenciais às plantas. Porém, na sua avaliação semi-total, a presença no solo não significa necessariamente que estejam disponíveis às plantas, pois podem estar complexados de diferentes formas e intensidades por componentes do solo. Logo, as variações na composição do solo, como o teor de MO, a mineralogia e o pH, além das características químicas de cada elemento, podem alterar a disponibilidade dos nutrientes às plantas (SPOSITO, 2008). Por isso, na Tabela 4, relacionou-se os teores disponíveis (extraíveis por HCl 0,1 mol L^{-1}) com os teores semi-totais de Cu e de Zn, até a camada de 20-40 cm. Notou-se que os tratamentos que receberam a aplicação dos adubos orgânicos apresentaram menores proporções de Cu e Zn disponíveis, na camada mais superficial, apesar de apresentarem as maiores concentrações semi-totais dos ETs (Tabela 4). Na camada de 20-40 cm, a proporção de Cu disponível foi maior, principalmente nos tratamentos que receberam as maiores doses do composto (T100 e T200) (Tabela 4). Já a proporção de Zn disponível nessa camada foi menor em praticamente todos os tratamentos.

Tabela 4 - Teor (média±erro padrão) disponível, semi-total e relação entre as frações disponível e semi-total dos elementos-traço cobre e zinco no perfil do solo do pomar em função do manejo da adubação.

Tratamento	Cobre (mg kg^{-1})			Zinco (mg kg^{-1})		
	Disponível	Semi-total	Disp./ Semi-total	Disponível	Semi-total	Disp./ Semi-total
---------- Camada de 0-10 cm ----------						
AV	5,9±2,1	26,7±7,8	0,23±0,06	13,6±3,5	29,7±3,3	0,44±0,08
T100/100	0,1±0,0	45,5±11,6	0,00±0,00	1,6±0,9	50,3±5,2	0,03±0,02
T200	0,3±0,1	37,4±4,1	0,01±0,00	8,0±1,6	43,0±3,9	0,20±0,06
T100	0,3±0,1	30,1±5,4	0,01±0,00	6,5±2,4	37,9±4,0	0,19±0,09
---------- Camada de 10-20 cm ----------						
AV	3,4±1,8	10,0±2,6	0,29±0,07	4,2±1,2	18,5±0,6	0,22±0,06
T100/100	0,9±0,4	15,6±3,7	0,08±0,04	7,2±2,1	27,3±3,1	0,28±0,10
T200	1,9±1,3	20,2±5,2	0,14±0,12	8,3±3,3	31,3±5,6	0,29±0,11
T100	1,6±0,2	8,0±1,1	0,19±0,01	4,6±0,6	20,3±3,5	0,24±0,04
---------- Camada de 20-40 cm ----------						
AV	1,6±0,6	6,9±0,9	0,22±0,06	2,1±1,2	16,0±1,4	0,12±0,06
T100/100	1,0±0,1	3,2±0,2	0,30±0,02	1,4±0,2	12,0±2,5	0,12±0,02
T200	0,9±0,1	2,5±0,2	0,37±0,02	1,4±0,3	11,6±1,0	0,13±0,04
T100	1,1±0,1	5,6±0,7	0,20±0,02	1,8±0,2	16,5±2,6	0,12±0,03

Segundo Hooda & Alloway (1996), o pH, o teor de MO e a textura do solo, associada à mineralogia, são alguns dos responsáveis por determinarem a disponibilidade dos íons metálicos na solução do solo e às plantas. Logo, os altos valores de pH (Figura 1B), associados aos altos teores de MO (Figura 1A) na camada mais superficial do perfil do solo, foram responsáveis pela menor proporção de Cu e Zn disponível no solo dos tratamentos que receberam a aplicação dos fertilizantes orgânicos (Tabela 4), apesar de apresentarem os maiores teores semi-totais (Figura 1C e D). Díaz-Barrientos et al. (2003) destacam a maior afinidade do Cu pelos sítios de sorção na MOS, em relação ao Zn, corroborando com os resultados obtidos neste trabalho. Já, na camada de 20-40 cm, o Zn apresentou menor proporção da fração disponível, devido ao aumento no seu teor semi-total. Proust (2015), em trabalho com aplicação de lodo de esgoto, observou maior mobilidade do Zn em horizontes do solo compostos por argila de baixa atividade, assim como o solo deste trabalho, constatando retenção do Zn na

profundidade de 190 cm, pela presença de argila com maior atividade (montmorilonita). Com relação ao Cu, houve incremento da fração disponível na camada 20-40 cm, com destaque aos tratamentos T100 e T200, o que pode ser explicado pelo menor teor de MOS e menor pH.

As correlações foram feitas comparando-se os teores semi-totais e disponíveis dos ETs com alguns atributos químicos, em três camadas do perfil do solo, até a profundidade de 40 cm (Tabela 5). De modo geral, houve correlação significativa e positiva dos teores dos ETs com a MO do solo, principalmente nas camadas mais superficiais do solo, em que se encontram os maiores teores de MO (Figura 1A). A correlação significativa com esse atributo foi também observada com os teores de Cu e Zn disponíveis, na primeira camada do perfil do solo. Entretanto, são correlações negativas, visto que o aumento do teor de MO contribui com o aumento da CTC e diminuição dos teores disponíveis desses ETs, devido a maior complexação. A correlação com o pH do solo foi observada com menor frequência, em comparação aos demais atributos, devido à menor variação dos valores de pH do solo dos tratamentos avaliados (Tabela 5).

Tabela 5 – Coeficientes de correlação linear entre alguns atributos químicos do solo e os teores semi-totais de ETs e de cobre e zinco disponíveis, em diferentes camadas do perfil do solo de pomar com adubação orgânica.

Atributo	Camada (cm)	Cr	Pb	Cu	$Cu_{Disp.}$	Zn	$Zn_{Disp.}$
pH	00-10	0,13^{ns}	0,65**	0,39^{ns}	-0,67**	0,58*	-0,35^{ns}
	10-20	-0,48^{ns}	0,02^{ns}	0,18^{ns}	-0,38^{ns}	0,32^{ns}	0,18^{ns}
	20-40	-0,56*	-0,72**	-0,40^{ns}	-0,21^{ns}	-0,27^{ns}	0,16^{ns}
MOS	00-10	0,37^{ns}	0,61*	0,59*	-0,62*	0,77**	-0,71**
	10-20	-0,12^{ns}	0,19^{ns}	0,87**	-0,35^{ns}	0,85**	0,10^{ns}
	20-40	0,72**	0,25^{ns}	0,70**	0,20^{ns}	0,55*	0,62*

* Significativo ao teste t ($p<0,05$); ** Significativo ao teste t ($p<0,01$); ns: não significativo.

As correlações dos teores semi-totais dos ETs com a MO do solo também foram significativas para todos os tratamentos, até a profundidade de 140 cm. A MO possui alta CTC (150 a 300 $cmol_c\ kg^{-1}$), contribuindo preponderantemente para a CTC de solos com argila de baixa atividade (SPARKS, 2003), como o do presente estudo. Por apresentar baixos teores de argila, a MO é indispensável para a CTC e para a retenção dos ETs no perfil do solo.

A mobilidade dos ETs analisados no perfil do solo foi restrita, devido à possível complexação pela MOS e aos altos valores de pH. A MOS possui grande afinidade por estes ETs, especialmente o Cu (McBRIDE, 1994), sendo capaz de imobilizá-los pela formação de complexos de esfera interna. As correlações lineares positivas e significativas da MO do solo com os ETs analisados, determinadas em grande parte do perfil do solo, confirmam esta afinidade (Tabela 3). Neste contexto, Zheng et al. (2013) observaram que o aumento do pH do solo aumentou as cargas negativas de superfície da MO, resultando em uma maior adsorção de ETs. Além disso, é importante salientar que estes ETs constituem a fração orgânica do composto, sendo liberados lentamente, à medida que ocorre a mineralização.

Os altos valores de pH, por sua vez, criam um ambiente propício à precipitação destes ETs (na forma de hidróxidos e carbonatos), pelo aumento na concentração de OH^-, reduzindo sua mobilidade no solo. A quantidade de cargas negativas da MO é incrementada à medida que ocorre o aumento do pH do solo, principalmente pela dissociação de grupos carboxílicos, pelo fato da MOS possuir um ponto de carga zero (PCZ) em torno do pH 3,0 (SPARKS, 2003). Com isso, os altos valores de pH proporcionam o aumento na complexação dos ETs pela MOS e a diminuição da translocação dos ETs no perfil do solo.

As avaliações dos resultados obtidos nas análises mostram que não houve uma lixiviação generalizada de ETs no perfil do solo dos tratamentos. Dentre todos os ETs analisados, o Zn foi o que apresentou maior incremento na última camada avaliada (120-140 cm), em relação aos teores da área de referência, sendo complexado pelas partículas de argila presentes em maior quantidade nesta camada do perfil do solo. Maiores teores de ETs em solos mais argilosos também foi encontrado por Rajmohan et al. (2014), em um trabalho com Zn, Mn, Fe e Ni.

Conforme pode ser visto na Figura 1, os maiores teores de ETs observados nas camadas mais profundas correspondem ao perfil do tratamento AV, no qual não houve aplicação de nenhum fertilizante desde o início do experimento, apresentando os menores teores de MOS e menores valores de pH (Figura 1A e B). Portanto, caso haja uma diminuição dos valores de pH do solo e dos teores de MOS nos tratamentos onde foram

aplicados os adubos orgânicos, é provável que ocorra um aumento nos teores dos ETs nas camadas subjacentes do solo, devido à baixa capacidade de adsorção da fração mineral deste tipo de solo. Embora a presença de horizonte com incremento de argila não é possível prever se este solo teria capacidade de reter os conteúdos de ETs presentes na camada superficial, caso houvesse a decomposição da maior parte da MOS dessa camada.

Portanto, é indispensável que haja o monitoramento contínuo desta área experimental, para que se possa acompanhar a evolução dos atributos de solo e dos teores dos ETs. A realização de análises complementares, tais como o fracionamento químico e a especiação de ETs na solução do solo, podem facilitar o entendimento da dinâmica dos ETs.

4 CONCLUSÕES

1. Os maiores valores dos atributos avaliados ocorrem na camada 0-10 cm do solo de todos os manejos da adubação orgânica.
2. Altas doses de composto orgânico ocasionam o incremento de ETs, em especial na camada superficial do solo, aumentando o risco de contaminação ambiental.
3. Os tratamentos com maiores valores de pH e teores de matéria orgânica do solo proporcionam menor mobilidade dos elementos-traço no perfil, possivelmente por seus efeitos na precipitação e complexação destes elementos.
4. Os teores semi-totais de elementos-traço correlacionam-se diretamente com o teor de matéria orgânica do solo, comprovando a importância dos componentes orgânicos do solo na imobilização desses elementos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o Sr. Luís C. Laux por disponibilizar sua propriedade agrícola para a implantação do protocolo experimental e ao Adão Luis Ramos dos Santos pelo suporte nas atividades de laboratório.

REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1993. 339p.

ANDRADE, A.F.M.; et al. Zinco, chumbo e cádmio em plantas de arroz (*Oryza Sativa* L.) cultivadas em solo após adição de resíduo siderúrgico. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, p. 1877-1885, 2008.

CAO, X et al. Adsorption and mobility of Cr(III)–organic acid complexes in soils. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdan, v. 192, p. 1533-1538, 2011.

DÍAZ-BARRIENTOS, E. et al. Copper and zinc retention by an organically amended soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 50, p. 911–917, 2003.

ELZINGA, E.J.; CIRMO, A. Application of sequential extractions and X-ray absorption spectroscopy to determine the speciation of chromium in Northern New Jersey marsh soils developed in chromite ore processing residue (COPR). **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdan, v. 183, p. 145-154, 2010.

FLORES-VÉLEZ, L.M. et al. Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 47, p. 523-532, 1996.

HOODA, P.S.; ALLOWAY, B.J. The effect of liming on heavy metal concentrations in wheat, carrot and spinach grown on previously sludge-applied soils. **The Journal of Agricultural Science**, Bangkok, v. 127, p. 289-294, 1996.

KOTTEK, M. et al. World map of the Köppen-Geiger climate classification updated. **Meteorologische Zeitschrift**, Berlin, v. 15, p. 259-263, 2006.

KRAY, C.H. et al. Tannery and coal mining waste disposal on soil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 2877-2882, 2008.

MCBRIDE, B.M. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 466p.

PELIZER, L.H.; PONTIERI, M.H.; MORAES, I.O. Utilização de resíduos agro-industriais em processos biotecnológicos como perspectiva de redução do impacto ambiental. **Journal of Technology Management & Innovation**, Santiago, v. 2, p. 118-127, 2007.

PERECIN, D.; CARGNELUTTI FILHO, A. Efeitos por comparações e por experimento em interações de experimentos fatoriais. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, p. 68-72, 2008.

PETRY, H.B et al. Adubação com compostos orgânicos e cobertura verde do solo em pomar de tangerineiras sob cultivo orgânico. **Pesquisa Agropecuária Gaúcha**, Porto Alegre, v. 18, p. 156-166, 2012.

MACIEL, C.A.C.; CAMARGO, O.A.; VIEIRA, S.R.; CHIBA, M.K. Distribuição espacial de cobre, zinco e níquel em um Latossolo após quinze anos da aplicação de lodo de esgoto. **Bragantia**, Campinas, v. 71, p. 528-537, 2012.

PÉREZ-GIMENO, A.; NAVARRO-PEDREÑO, J.; ALMENDRO-CANDEL, M.B.; GÓMEZ, I.; JORDÁN, M.M. Environmental consequences of the use of sewage sludge compost and limestone outcrop residue for soil restoration: salinity and trace elements pollution. **Journal of Soils and Sediments**, Berlin, v. 16, p. 1012-1021, 2016.

PROUST, D. Sorption and distribution of Zn in a sludge-amended soil: influence of the soil clay mineralogy. **Journal of Soils and Sediments**, Landsberg, v. 15, p. 607-622, 2015.

PYWELL, R.F.; HEARD, M.S.; WOODCOCK, B.A.; HINSLEY, S.; RIDDING, L.; NOWAKOUSKI, M.; BULLOCK, J.M. Wildlife-friendly farming increases crop yield: evidence for ecological intensification. **Proceedings of the Royal Society Biological Science**, London, v. 282, p. 1-8, 2015.

RAJMOHAN, N.; PRATHAPAR, S.A.; JAYAPRQAKASH, M.; NAGARAJAN, R. Vertical distribution of heavy metals in soil profile in a seasonally waterlogging agriculture field in Eastern Ganges Basin. **Environmental Monitoring and Assessment**, Amsterdan, v. 186, p. 5411-5427, 2014.

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; CUNHA, T. J. F.; OLIVEIRA, J. B. de. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3ª Ed. Brasília: Embrapa, 2013. 353p.

SILVA, C.A. Uso de resíduos orgânicos na agricultura. In: SANTOS, G.A.; SILVA, L.S.; CANELLAS, L.P.; CAMARGO, F.A.O. (Eds.) **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Metropole, 2008. p.597-624.

SOUSA, D.M.G.; MIRANDA, L.N.; OLIVEIRA, A.O. Acidez do solo e sua correção. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Eds.) **Fertilidade do solo**. Viçosa: SBCS, 2007. p.205-274.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. 2ª ed. California: Academic Press, 2003. 267p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2ª ed. New York: Oxford University Press, 2008. 329p.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2ª ed. Porto Alegre: Departamento de Solos – UFRGS, 1995. 174p.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 3050b: acid digestion of sediments, sludges, and soils**. 2ª rev. Washington: EPA, 1996. CD-ROM.

VAN LEEUWEN, J.P.; LEHTINEN, T.; LAIR, G.J.; BLOEM, J.; HEMERIK, L.; RAGNARSDÓTTIR, K.V.; GÍSLADÓTTIR, G.; NEWTON, J.S.; RUITER, P.C. An ecosystem approach to assess soil quality in organically and conventionally managed farms in Iceland and Austria. **Soil**, v. 1, p. 83-101, 2015.

ZHENG, S.A.; ZHENG, X.Q.; CHEN, C. Transformation of metal speciation in purple soil as affected by waterlogging. **International Journal of Environmental Science and Technology**, Ghaziabad, v. 10, p. 351–358, 2013.

ZHANG, Y.; LI, C.; WANG, Y.; HU, Y.; CHRISTIE, P.; ZHANG, J.; LI, X. Maize yield and soil fertility with combined use of compost and inorganic fertilizers on a calcareous soil on the North China Plain. **Soil & Tillage Research**, Amsterdan, v. 155, p. 85-94, 2016.