

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE SOLOS CONTAMINADOS POR
COBRE: FORMAS, SORÇÃO E EFEITO NO
DESENVOLVIMENTO DE ESPÉCIES VEGETAIS**

Analú Mantovani
(Tese de Doutorado)

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE SOLOS CONTAMINADOS POR
COBRE: FORMAS, SORÇÃO E EFEITO NO DESENVOLVIMENTO
DE ESPÉCIES VEGETAIS

ANALÚ MANTOVANI

Engenheira-Agrônoma (CAV-UDESC)
Mestre em Ciência do Solo (CAV-UDESC)

Tese apresentada como um dos requisitos à obtenção do Grau de
Doutor em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS), Brasil

Abril, 2009

Analú Mantovani

Engenheiro Agrônomo – CAV-UDESC

Mestre em Ciência do Solo – CAV-UDESC

TESE

Submetida como parte dos requisitos
para a obtenção do Grau de

DOUTOR EM CIÊNCIA DO SOLO

Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo

Faculdade de Agronomia

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre (RS), Brasil

Aprovada em:
Pela Banca Examinadora

Homologado em:
por

CLESIO GIANELLO
Professor Orientador
PPG - Ciência do Solo

FLAVIO ANASTACIO DE
OLIVEIRA CAMARGO
Coordenador do Programa de
Pós-Graduação em Ciência do
Solo

PAULO ROBERTO ERNANI
Departamento de Solos-UDESC

CARLOS ALBERTO BISSANI
PPG-Ciência do Solo

PAULO VITOR DUTRA DE SOUZA
Departamento de Fruticultura-UFRGS

PEDRO ALBERTO SELBACH
Diretor da Faculdade de
Agronomia

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade de trabalhar e crescer frente às dificuldades e desafios da vida.

Ao professor Clesio Gianello, pela orientação, pela amizade, pela confiança, pela paciência, pelos ensinamentos e pelo exemplo profissional.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade de estudo.

À CAPES pela concessão de bolsa no período de estudos no Brasil e pela bolsa do Programa de Doutorando no Brasil com Estágio no Exterior – PDEE, que proporcionou uma grande experiência.

Ao Laboratório de Análise de Solo (LAS) da UFRGS, pelo auxílio financeiro.

Ao professor Marino Tedesco, pela amizade e ensinamentos e exemplo profissional.

Aos professores Bruno Marangoni e Moreno Toselli e sua equipe pela oportunidade e orientação do estágio no exterior, amizade e convívio.

Aos funcionários e amigos do LAS: Taís, Bernadete, Élio, Daniel, Licínio, Lisandra, e a todos pela amizade e que de uma forma ou outra auxiliaram nos trabalhos.

A Kelly e a Dani amigas de verdade, que estiveram comigo nos momentos difíceis e felizes.

Aos amigos Janice e André pela grande amizade e ajuda.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela convivência e amizade.

A todos os professores do Departamento de Solos/UFRGS, pelos ensinamentos.

Aos meus pais, Darci e Rosalina pela força, amor e pelo estímulo e compreensão, obrigado por me entender.

A minha vó Elfa, aos meus irmãos Aluir e André, às minhas cunhadas Vânia e Simone e aos meus sobrinhos Luan, Vitor e Nicolas pelo amor, estímulo e compreensão.

E a todos aqueles que direta ou indiretamente ajudaram na conclusão deste trabalho.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE SOLOS CONTAMINADOS POR COBRE: FORMAS, SORÇÃO E EFEITO NO DESENVOLVIMENTO DE ESPÉCIES VEGETAIS^{1/}

Autor: Analú Mantovani
Orientador: Prof. Clesio Gianello

RESUMO

A mistura sulfato de cobre e óxido de cálcio (calda bordalesa) é utilizada na cultura da videira (*Vitis vinifera*) para o controle de doenças fúngicas desde o final do século IX e em muitos casos tem proporcionado aumentos significativos no teor de cobre no solo, o que pode influenciar no crescimento vegetal, nos microorganismos e nas propriedades químicas do solo. Para avaliar a relação cobre-solo-plantas, foram conduzidos cinco estudos em laboratório e casa-de-vegetação, utilizando solos da região vitivinícola da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul (RS) com e sem a aplicação de calda bordalesa. No primeiro, avaliou-se a distribuição do cobre, tanto em concentração quanto nas formas, em diferentes camadas de solos com e sem a aplicação de cobre. No segundo, avaliou-se a capacidade de cinco espécies vegetais (videira (*Vitis vinifera*), aveia (*Avena strigosa*), milho (*Zea mays*), cenoura (*Daucus carota*) e nabo (*Brassica rapa*)) de se desenvolverem em dois solos contaminados com cobre e um sob mata nativa e a possibilidade de se utilizar cama-de-aviário para diminuir a disponibilidade e absorção do cobre por plantas de aveia. No terceiro, avaliou-se a capacidade máxima de adsorção de alguns solos representativos do cultivo de videira no RS, através do modelo matemático descrito pela equação de Langmuir. No quarto estudo, avaliou-se o efeito do cobre, aplicado em doses crescentes num solo arenoso, sobre a cultura de milho e a possibilidade de eliminação da toxicidade pela aplicação de manganês e ferro via foliar. No quinto estudo, avaliou-se o teor de cobre na região apoplástica e simplástica das raízes de maior atividade da videira cultivada em solo calcário e o teor total nas raízes, ramos e folhas. Avaliou-se também o efeito desse na absorção dos outros nutrientes e a atividade das enzimas catalase e superóxido dismutase nas raízes de maior atividade. O cobre aplicado nas folhas e ramos de videira para o combate de doenças fúngicas, com o passar do tempo, se acumula no solo, principalmente na camada superficial. A capacidade máxima de adsorção de cobre foi proporcional ao teor de matéria orgânica e varia com o valor de pH e de CTC do solo. A resposta das plantas às diferentes concentrações de cobre no solo depende da espécie utilizada e do tipo de solo. Em gramíneas (milho e aveia) e na videira, o cobre se acumulou em maior quantidade nas raízes; na cenoura e no nabo houve maior translocação para a parte aérea. A aplicação de Fe e de Mn via foliar não eliminou nem diminuiu os sintomas de toxidez por cobre. Nas raízes de maior atividade da videira, o maior teor de cobre foi obtido na região apoplástica; nas raízes de nabo, no entanto, o maior teor foi obtido na região simplástica. Altos teores de cobre em solo calcário e arenoso também reduziram a absorção de outros nutrientes pela videira. O aumento na atividade enzimática, possivelmente, reduziu o estresse oxidativo causado pelo metal, e a diminuição pode ser indicativa da insuficiência enzimática para esta proteção.

^{1/} Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (p.) Abril, 2009.

CHEMICAL COMPOSITION OF COPPER CONTAMINATED SOILS: FORMS SORPTION AND GROWTH EFFECT ON PLANT SPECIES ^{1/}

Autor: Analú Mantovani
Orientador: Prof. Clesio Gianello

ABSTRACT

The repeated use of Bordeaux mixture [$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CuSO}_4$] as a fungicide to control vine downy mildew has led to a long-term accumulation of Cu in the topsoils of vineyards throughout the world which may influence on the development of plants, activity of microorganisms, and on chemical properties of the soil. To evaluate the relationship copper-soil-plant, five studies were conducted in laboratory and green house using soils from vine-growing areas of the State of Rio Grande do Sul (RS), Brazil, with and without copper application. In the first study, copper distribution, either in concentration or in forms, was evaluated in different depths in soil samples from areas where copper has been applied and from a native one. In the second, the capacity of five different plant species of growing on two contaminated soils and in one uncontaminated was evaluated. In this study, the use of poultry manure as a mean of controlling the availability of copper to oat plants (*Avena strigosa*) was also tested. In the third study, the soil maximum sorption capacity was evaluated through Languimir model using soils from the representative vineyard region of RS State. In the fourth study, the use of Mn and Fe via foliar application was tested on *Zea mays* plants in order to mitigate copper toxicity in sandy soil with high doses of copper added. In the fifth study, the amount of copper present in apoplast and symplast region of roots of highest activity, and the total amount in branches and leaves of grape plants were evaluated. In this study, the effect of high levels of copper in soil on other nutrients absorption, and the catalase and superoxide dismutase enzymes activity were also measured. The results have shown that copper applied to vineyards as fungicide, with time, accumulates in the upper part of the soil. The maximum soil sorption capacity was directly proportional to soil organic matter and varied according to pH and CEC values. The plant response to different soil copper concentrations was related to the species and soil type utilized. With grasses (*Zea mays* and *Avena strigosa*) and vine, copper accumulated in higher quantities in roots, while in carrot (*Daucus carota*) and turnip (*Brassica rapa*) it was transferred to the upper part. The foliar application of iron and manganese did not eliminate nor dimmed the copper toxicity symptoms. In high activity vine roots, copper accumulated in the apoplastic region, meanwhile, for carrot and turnip tubers, the highest concentration was observed in the symplastic region. In a calcareous arenic soil with high amount of copper, the absorption of other essential nutrients was also affected in vine plants. The increasing of enzyme activities with copper increments in soil possibly indicates a reducing oxidative stress caused by this metal. However, excessive concentrations of copper in soil may counteract this effect by leveling or diminishing the enzyme activities.

^{1/} Doctoral Thesis in Soil Science – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (p.) April, 2009.

SUMÁRIO

	PÁGINA
RELAÇÃO DE TABELAS.....	IX
RELAÇÃO DE FIGURAS.....	XI
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
1.1.1. Introdução.....	4
1.1.2. Uso de sulfato de cobre em frutíferas e conseqüências.....	5
1.1.3. Cultivo da videira no Brasil.....	6
1.1.4. Dinâmica do cobre no solo.....	8
1.1.5. Efeito do cobre nas plantas.....	12
1.1.6. Contaminação por cobre no ambiente: solo e água.....	14
1.1.7. O problema.....	16
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
2.1. Introdução.....	18
2.2. Estudo 1.....	19
2.3. Estudo 2.....	23
2.4. Estudo 3.....	26
2.5. Estudo 4.....	28
2.6. Estudo 5.....	28
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
3.1. ESTUDO I – Concentrações e formas de cobre em solos cultivados com vinhedos e sob mata nativa na encosta superior do noroeste – Rio Grande do Sul.....	31
3.1.1. Introdução.....	31
3.1.2. Material e Métodos.....	33
3.1.3. Resultados e Discussão.....	34
3.1.4. Conclusões.....	42

3.2. ESTUDO II - Desenvolvimento de diferentes espécies de plantas em solos da encosta superior do nordeste do RS cultivados ou não com videira com aplicação de fungicida à base de cobre	43
3.2.1. Introdução	43
3.2.2. Material e Métodos	46
3.2.3. Resultados e Discussão	48
3.2.4. Conclusões	58
3.3. ESTUDO III - Adsorção e energia livre da reação de adsorção de cobre em solos da região vitícola do rio grande do sul	59
3.3.1. Introdução	59
3.3.2. Material e Métodos	61
3.3.3. Resultados e Discussão	65
3.3.4. Conclusões	79
3.4. ESTUDO IV - Cultivo de milho (zea mays l.) em solo com adição de cobre e aplicação foliar de ferro e manganês.....	80
3.4.1. Introdução	80
3.4.2. Material e Métodos	82
3.4.3. Resultados e Discussão	84
3.4.4. Conclusões	94
3.5. ESTUDO V - Atividade enzimática e acúmulo de cobre em videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre	95
3.5.1. Introdução	95
3.5.2. Material Métodos	97
3.5.3. Resultados e Discussão	99
3.5.4. Conclusões	116
4. CONCLUSÕES GERAIS	117
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119
6. APÊNDICES	137

RELAÇÃO DE TABELAS

	Página
1. Tipos, uso e características físico-químicas dos solos utilizados da região da Encosta Superior do Nordeste no Rio Grande do Sul	35
2. Distribuição em profundidade de Cu-extraível em solução de HCl 0,1 mol L ⁻¹ , Cu-total com solução* de HNO ₃ – H ₂ O ₂ e Cu-fração** de dois solos cultivados com videira e um solo de mata nativa, da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul.	38
3. Massa seca da parte aérea de quatro espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos ¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul	48
4. Massa seca de raízes de quatro espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos ¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul	50
5. Teor de cobre na massa seca da parte aérea de cinco espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos ¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul	51
6. Teor de cobre na massa seca de raízes de cinco espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos ¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul	53
7. Efeito da cama-de-aves no teor de cobre da massa seca da parte aérea e de raízes de aveia cultivada em diferentes camadas de três solos ¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul	55
8. Efeito de cama-de-aves no comprimento, área e diâmetro de raízes de aveia cultivada na camada 0-5 cm de espessura de solos contaminados e não contaminados com cobre	56
9. Teor de cobre nas regiões apoplástica e simplástica de raízes de nabo cultivado em diferentes camadas de três solos ¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul	57
10. Distribuição de cobre na região apoplástica e simplástica de raízes de nabo cultivado em diferentes camadas de 3 solos da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul	57
11. Solos selecionados para o estudo de adsorção e energia livre da reação de adsorção de cobre em solos da região vitícola do Rio Grande do Sul	61
12. Atributos físico-químicos em profundidade de quatro solos da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul.	63
13. Proporção de cobre adsorvido nas diferentes camadas de solo, em função das doses de cobre adicionado	69

14. Ajuste da equação de Langmuir e coeficientes obtidos para descrição da adsorção de cobre nos solos.	71
15. Coeficientes de correlação simples entre os atributos dos solos e os parâmetros de adsorção dos modelos de Langmuir para cobre.	73
16. Análises químicas complementares: teores de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , P_2O_5 , índices K_i e K_r , e retenção de cátions (RC).....	78
17. Atributos físico-químicos do Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd) na camada de 0-20 cm utilizado no experimento.	83
18. Atributos físico-químicos do solo calcário na profundidade de 3 a 40 cm.....	98
19. Proporção de cobre nas raízes brancas de videira (Cu-apolasto e Cu-simplasto) cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio	105

RELAÇÃO DE FIGURAS

	Página
1. Distribuição em profundidade do teor de Cu-extraível com solução de HCl 0,1 mol L ⁻¹ de um Cambissolo e um Neossolo cultivados com videira e um Cambissolo sob mata nativa, da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul.	37
2. Distribuição em profundidade do teor de Cu-total extraído com solução HNO ₃ – H ₂ O ₂ (EPA 3050) de um Cambissolo e um Neossolo cultivados com videira e de um Cambissolo sob mata nativa, da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul.	37
3. Cobre ligado às diferentes frações das camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 0-20 cm de um Cambissolo sob mata nativa, na região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul.	40
4. Cobre nas diferentes frações das camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 0-20 cm de um Cambissolo cultivado com videira, na região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul.	41
5. Cobre nas diferentes frações das camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 0-20 cm de um Neossolo cultivado com videira na região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul.	42
6. Proporção de adsorção de cobre em diferentes solos em função da profundidade e de doses aplicadas.	68
7. Isotermas de adsorção calculadas pelo modelo de Langmuir e seus dados obtidos experimentalmente, para os solos CHa-1 e CHa-2 (Cambissolo Húmico alumínico típico) nas camadas de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de profundidade.....	70
8. Isotermas de adsorção calculadas pelo modelo de Langmuir e seus dados obtidos experimentalmente, para os solos RLd-1 e RLd-2 (Neossolo Litólico distrófico típico) nas camadas de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de profundidade.....	72
9. Valores de energia livre (em módulo) das reações de adsorção de cobre para os solos Cha-1 e CHa-2 (Cambissolo Húmico alumínico típico) nas camadas de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de profundidade.....	75
10. Valores de energia livre (em módulo) das reações de adsorção de cobre para os RLd-1 e RLd-2 (Neossolo Litólico distrófico típico) nas camadas de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de profundidade.....	76
11. Rendimento de matéria seca da parte aérea e da raiz de milho cultivado num Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd) com aplicação de doses crescentes de cobre e aplicação foliar de ferro e de manganês (média de três repetições).	85

12. Teor de cobre na MS da parte aérea e de raiz de plantas de milho cultivadas num Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd) com aplicação de doses crescentes de cobre e aplicação foliar de ferro e de manganês (média de três repetições).....	86
13. Teor de ferro na MS da parte aérea e de raízes de plantas de milho cultivado num Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd) com doses crescentes de cobre e aplicação foliar de ferro e manganês (média de três repetições).....	88
14. Teor de manganês na MS da parte aérea e de raiz de plantas de milho cultivado num Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd) com doses crescentes de cobre e aplicação foliar de ferro e manganês (média de três repetições).....	89
15. Teor de zinco na MS da parte aérea e de raízes de plantas de milho cultivado num Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd) com doses crescentes de cobre e aplicação foliar de ferro e manganês (média de três repetições).....	90
16. Teor de fósforo na MS da parte aérea e de raízes de plantas de milho cultivado num Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd) com doses crescentes de cobre e aplicação foliar de ferro e manganês (média de três repetições).....	91
17. Teor de potássio na MS da parte aérea e de raízes de plantas de milho cultivado num Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd) com doses crescentes de cobre e aplicação foliar de ferro e manganês (média de três repetições).....	92
18. Teor de cálcio na MS da parte aérea e de raízes de plantas de milho cultivado num Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd) com doses crescentes de cobre e aplicação foliar de ferro e manganês (média de três repetições).....	92
19. Teor de magnésio na MS da parte aérea e de raízes de plantas de milho cultivado num Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd) com doses crescentes de cobre e aplicação foliar de ferro e manganês (média de três repetições).....	93
20. Teor de enxofre na MS da parte aérea e de raízes de plantas de milho cultivado num Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd) com doses crescentes de cobre e aplicação foliar de ferro e manganês (média de três repetições).....	93
21. Matéria seca das folhas de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre, em avaliações feitas aos 2 e 4 meses após o plantio.....	100
22. Matéria seca dos ramos de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre, em avaliações feitas aos 2 e 4 meses após o plantio.....	100
23. Matéria seca das raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre em avaliações feitas 2 e 4 meses após o plantio.....	101
24. Teor de cobre na MS de folhas de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.....	101
25. Teor de cobre na MS de ramos de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.....	102

26. Teor de cobre total na MS de raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.	103
27. Teor de cobre na MS de raízes brancas de videira (região apolástica) cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação aos 2 e 4 meses após o plantio.	104
28. Teor de cobre na MS de raízes brancas de videira (região simplástica) cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação aos 2 e 4 meses após o plantio.	104
29. Teor de cobre total na MS de raízes brancas de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação aos 2 e 4 meses após o plantio.	106
30. Teor de ferro na MS de raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.	107
31. Teor de manganês na MS de raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.	108
32. Teor de fósforo na MS de folhas de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.	108
33. Teor de fósforo na MS de ramos de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.	109
34. Teor de fósforo na MS de raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre avaliada aos 2 e 4 meses após o plantio.	110
35. Teor de potássio na MS de folhas de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.	111
36. Teor de potássio na MS de ramos de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.	111
37. Teor de potássio na MS de raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre aos 2 e 4 meses após o plantio.	112
38. Teor de enxofre na MS de folhas de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.	113
39. Teor de enxofre na MS de raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feitas aos 2 e 4 meses após o plantio.	113
40. Atividade da catalase (CAT) em raízes brancas de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre nas avaliações feitas aos 2 e 4 meses após o plantio.	115
41. Atividade da superóxido dismutase (SOD) em raízes brancas de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre nas avaliações feitas aos 2 e 4 meses após o plantio.	115

1 INTRODUÇÃO

Os metais pesados, presentes naturalmente no ambiente, podem constituir-se em grave problema para os ecossistemas naturais, por serem tóxicos mesmo em baixas concentrações. Além disso, eles não são biodegradáveis, podem circular em ecossistemas e muitos são bioacumuláveis.

No combate às doenças e a parasitas das plantas frutíferas, os produtos utilizados têm, em geral, metais pesados em sua composição. A calda bordalesa, de uso há muito tempo, é considerada uma das mais eficientes no combate de doenças principalmente na cultura da videira. É uma suspensão coloidal obtida pela mistura de uma solução de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) com óxido de cálcio, diluídos em água. Pode, inclusive, ser usada na agricultura orgânica, porque, segundo seus defensores, o sulfato de cobre é um produto que, além de ser pouco tóxico, melhora o equilíbrio nutricional das plantas.

Com o transcorrer dos anos e com aplicações sucessivas de sulfato de cobre, houve acúmulo de cobre no solo a níveis preocupantes na maioria das áreas sob cultivo de videira. É de interesse, portanto, avaliar o destino e a dinâmica no solo e nas plantas do cobre proveniente desse fungicida tradicional.

As reações de sorção-dessorção do cobre na superfície dos constituintes coloidais do solo afetam as concentrações na solução do solo e, conseqüentemente, a disponibilidade para as plantas. A retenção de cobre pelos colóides dos solos pode ser explicada por três diferentes mecanismos: adsorção específica, troca iônica e precipitação. O conhecimento dos mecanismos que controlam a disponibilidade e a mobilidade de cobre em solos é muito importante para a predição de seu transporte no meio ambiente e

para o entendimento do seu ciclo biogeoquímico, visando à diminuição de possíveis efeitos negativos sobre a qualidade do solo e do ambiente.

Qualquer abordagem sobre a dinâmica do cobre no solo requer necessariamente o conhecimento das formas sob as quais este elemento ocorre. A proporção do metal em diferentes frações da fase sólida pode ser estimada pelo procedimento denominado fracionamento ou extração sequencial. Sua biodisponibilidade pode ser mais eficientemente avaliada por experimentos com plantas, nos quais é possível estabelecer as quantidades de cobre no solo consideradas limites para a toxidez em diferentes espécies e sob condições edafoclimáticas distintas.

As espécies vegetais variam quanto a sua sensibilidade ao cobre. Assim, plantas diferentes podem responder diversamente em solos com concentrações de cobre semelhantes. A fitodisponibilidade de cobre pode variar com a presença no solo de constituintes orgânicos e inorgânicos e com a presença concomitante de outros elementos. Dependendo das condições microambientais, as plantas podem absorver cobre em quantidade suficiente para causar danos aos tecidos ou ao seu desenvolvimento e reprodução.

Nas plantas, vários parâmetros devem ser utilizados para avaliar toxicidade do cobre, tais como a biomassa e as taxas de crescimento da parte aérea e das raízes e o teor de cobre e de outros nutrientes na massa da parte aérea e, principalmente, de raízes, pois em muitas espécies são observados mecanismos de bloqueio à transferência de cobre das raízes para a parte aérea.

Outros parâmetros também podem ser utilizados para verificar o excesso de cobre na parte aérea. Entre estes, a quantificação do estresse oxidativo pode ser mais adequado como indicador de fitotoxicidade de Cu do que, por exemplo, a concentração total de cobre na raiz.

O objetivo geral do trabalho foi avaliar a dinâmica do cobre no perfil de solos não contaminados e contaminados pela aplicação de calda bordalesa no cultivo da videira e o efeito de sua concentração no solo em diferentes espécies de plantas.

As hipóteses testadas foram:

- o teor de cobre, em solos que receberam aplicação de sulfato de cobre nas plantas de videira por muitos anos, são elevados nos primeiros

centímetros do perfil do solo, não se deslocando com facilidade para profundidades maiores;

- solos com maior teor de matéria orgânica e pH mais alto têm maior capacidade de adsorção de cobre;

- o teor e acúmulo de cobre nos tecidos de plantas dependem da disponibilidade de cobre na solução do solo;

- a maioria das plantas acumula cobre na raiz em detrimento da parte aérea.

- altas concentrações de cobre têm efeito direto sobre o desenvolvimento radicular e indireto na parte aérea pela inibição da absorção e/ou translocação de nutrientes essenciais à planta.

1.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1.1. Introdução

A vinicultura no Brasil, mais precisamente no Estado do Rio Grande do Sul (RS), teve início na década de 1810, com a chegada dos imigrantes alemães que ocuparam a parte baixa deste estado. Entretanto, foi consolidada somente a partir da década de 1860 por imigrantes italianos, que iniciaram o cultivo da videira na parte mais montanhosa denominada Serra Gaúcha. Inicialmente, a produção de uva e de vinho era apenas para o consumo da família. Por volta de 1890, a produção foi ampliada para fins de comercialização. Na década de 1970, com o ingresso de algumas empresas multinacionais na região, os processos de vitivinificação foram melhorados, fazendo com que os vinhos da Serra Gaúcha tivessem mais qualidade e começassem a ser consumidos fora da região e do Estado. A melhoria da qualidade impulsionou o crescimento exponencial do consumo e em consequência do cultivo da videira.

O surgimento de cooperativas na região foi um incentivo para continuar a produzir. Hoje, aproximadamente 50% das uvas brasileiras produzidas são processadas para a produção de suco e vinho. Do total processado, o RS é responsável por 95%. A Serra Gaúcha tem aproximadamente 31 mil hectares de vinhedos. O cultivo destes é uma atividade típica de pequena propriedade, com uso intenso da mão-de-obra familiar (4 pessoas por propriedade). Estima-se que cada propriedade tenha uma área média de 2 hectares de vinhedos com um total de aproximadamente 16 mil estabelecimentos rurais, pouco mecanizados, numa região de topografia acidentada.

O setor econômico da Serra Gaúcha tem grande importância para o Estado; nos 34 municípios com aproximadamente oitocentos mil habitantes, estão localizadas 511 vinícolas com uma produção de aproximadamente 250 milhões de litros/ano de vinho (Lessa, 2009).

1.1.2. Uso de sulfato de cobre em frutíferas e conseqüências

A calda bordalesa [$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$] é um produto usado no combate de doenças e parasitas de plantas frutíferas. Embora este seja um fungicida usado há muito tempo, é muito eficiente no controle de algumas doenças, principalmente em videira (*Vitis vinifera*). A videira é uma cultura cuja incidência de doenças é grande; dentre as mais importantes está o míldio, ou mofo, causado pelo fungo *Plasmopara viticola* (B.). Existem vários produtos recomendados para a prevenção e eliminação do míldio, entretanto, os produtores utilizam ainda em grande escala a calda bordalesa como fungicida preventivo da doença (Murayama, 1980).

O produto surgiu na região de Bourdeaux, na França, e um de seus principais usos é como fungicida para o controle de míldio em videiras. A descoberta ocorreu por acaso em 1882, quando se verificou que a calda resultante da neutralização de sulfato de cobre com excesso de hidróxido de cálcio ao ser aspergida sobre vinhedos para evitar a coleta furtiva, devido ao aspecto azulado que conferia à folhagem, era também ativa contra o míldio da videira. Este foi um marco histórico no controle químico de doenças de plantas (Michereff, 2004).

Na Europa, encontram-se as maiores áreas cultivadas com videira, conseqüentemente usa-se muito fungicida à base de cobre para o controle das doenças dessa espécie. Segundo Mantovi (2003), na Itália, em 2002, a comercialização de fungicida à base de cobre foi de quase 4.000 t. O limite imposto pelo regulamento da agricultura biológica, em 2002, para o uso de cobre nesse país é de $30 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ para culturas perenes e 6 a $8 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ para culturas anuais. Apesar do limite, o acúmulo de cobre no solo se deve ao uso continuado por mais de um século.

No Brasil, a videira é cultivada com fins comerciais, e o Rio Grande do Sul (RS) responde por 50% da produção brasileira (IBGE, 2005). O cultivo desta espécie no Estado do RS, além de economicamente, é socialmente importante, por ser realizado principalmente com mão-de-obra familiar em pequenas propriedades. A maior parte das áreas cultivadas com videira localiza-se na região da Serra Gaúcha. No seu cultivo, são geralmente utilizados cultivares de origem européia (nobres) para a produção de uva de

mesa e de vinho. Em geral, a incidência de doenças nas videiras é grande, devido ao clima úmido predominante nas regiões produtoras. Por isso, são feitas aproximadamente dez aplicações de calda bordalesa por ano, que aportam ao vinhedo entre 30 e 65 kg ha⁻¹ ano⁻¹ de cobre (Nogueirol et al., 2005). Parte da calda pulverizada nas folhas da videira é depositada no solo, imediatamente pela ação da água ou na senescência das folhas, promovendo ao longo do tempo o acúmulo deste elemento no solo.

O cobre no solo permanece nas camadas mais superficiais (Brun et al., 1998; Mantovani et al., 2007) e pode causar toxidez às plantas de cobertura cultivadas nas entrelinhas das videiras, como também às plantas de videira quando o vinhedo for reformado ou a outras plantas quando da substituição deste. Na região de cultivo na Serra Gaúcha, é importante a manutenção de plantas de cobertura ou proteção do solo devido às suas características topográficas. Em geral, os parreirais são implantados em áreas declivosas a muito declivosas e as plantas de cobertura evitam, em parte, a erosão do solo e, conseqüentemente, a poluição e/ou contaminação da água.

1.1.3. Cultivo da videira no Brasil

A videira é cultivada comercialmente no Brasil desde o século XIX. Os melhores resultados de produção são obtidos com cultivares de origem européia (nobres). No cultivo destas cultivares é utilizada alta tecnologia e os produtos obtidos (uva, suco e vinho) são considerados de boa qualidade. No Brasil, os principais estados produtores são o Rio Grande do Sul e São Paulo. No estado do RS, a cultura tem grande importância econômica e social. Nessa região, a videira é cultivada principalmente em propriedades com topografia fortemente ondulada a montanhosa e com utilização de mão-de-obra familiar.

A videira é uma cultura que se adapta bem em vários tipos de solos, no entanto as características físicas e químicas desses influenciam sua produtividade. Entre as físicas, destacam-se a profundidade, a estrutura e a textura do solo; e entre as químicas, a reação do solo (pH) e a disponibilidade de nutrientes (Melo, 2004). Os maiores rendimentos da videira são observados em solos com boa capacidade de suprimento de nutrientes. O fósforo e o boro

são os nutrientes que mais limitam seu desenvolvimento e produtividade (Melo, 2004).

O preparo do solo para o cultivo da videira é feito pela remoção da vegetação presente na área, lavração, gradagem, abertura das covas e correção e adubação do solo, a fim de possibilitar às plantas a expressão do seu máximo potencial produtivo. O manejo do solo consiste em várias práticas de cultivo, com o objetivo de evitar a degradação das características químicas, físicas e biológicas do mesmo. São cultivadas espécies de cobertura que, após completarem seu ciclo, são mantidas sobre a superfície do solo. Esta prática agrícola tem por objetivo manter a superfície do solo coberta para minimizar a sua degradação e diminuir o desenvolvimento de plantas daninhas. A cobertura do solo com cultivo de diferentes espécies é muito importante durante o outono e o inverno para minimizar a erosão. Entretanto, as plantas de cobertura devem estar mortas, ou seja, não devem competir com as videiras por nutrientes e água no início da brotação destas (Louw & Bennie, 1992). Esta proteção do solo é formada principalmente com o cultivo de gramíneas, consorciadas ou não com leguminosas, com alta capacidade de produção de matéria seca, na própria área onde esta cobertura é necessária (Vargas & Oliveira, 2005).

A principal causa da degradação física dos solos na região da Serra Gaúcha, assim como no Brasil, é a erosão provocada pela chuva. Uma grande diversidade de espécies está sendo utilizada para proteger os solos dos parreirais, porém o manejo nem sempre é adequado. O manejo inadequado tem causado o aumento da erosão do solo, devido à topografia da região, que além dos danos ambientais diminui a produtividade da videira por diminuir a fertilidade dos solos.

Outro fator que contribui para redução da produtividade dos parreirais é a ocorrência de doenças e pragas, principalmente na região tradicional de cultivo. Para seu controle, utilizam-se cada vez mais produtos fitossanitários à base de cobre, como, por exemplo, o sulfato de cobre. Parte dos problemas com doenças e pragas pode estar direta ou indiretamente associada ao manejo do solo, à cobertura verde, às suas interações e à contaminação do solo e da água.

Embora o sulfato de cobre associado ao hidróxido de cálcio (calda bordalesa) seja um fungicida de uso relativamente antigo, ainda é considerado

um dos produtos mais eficientes no combate de algumas doenças de plantas, principalmente das frutíferas. O uso do sulfato de cobre tem sido recomendado também na agricultura orgânica porque, conforme alguns técnicos, “o sulfato de cobre é um produto pouco tóxico e contribui para melhorar o equilíbrio nutricional das plantas” (Felix, 2005). Assim, este produto, que poderia ser substituído por fungicidas de base orgânica, voltou a ser utilizado devido à expansão da agricultura orgânica.

O uso continuado de sulfato de cobre em vinhedos para o controle de doenças fúngicas promove o acúmulo de cobre na superfície dos solos. O teor de cobre nos solos pode atingir níveis muito altos, o que prejudica o desenvolvimento e a produção de massa seca das plantas de cobertura. Conforme Kabata-Pendias & Pendias (2001), teor de cobre maior de 100mgkg^{-1} de solo é considerado excessivo e pode ocasionar fitotoxidez. Plantas de aveia cultivadas com adição de doses crescentes de cobre apresentaram grande redução do crescimento e desenvolvimento nas doses a partir de 100 mg kg^{-1} de cobre no solo (Santos et al., 2004), confirmando os dados dos autores anteriormente citados.

1.1.4. Dinâmica do cobre no solo

O cobre é considerado um micronutriente para as plantas, mas também é um metal pesado, por possuir densidade igual a $8,96\text{ g cm}^{-3}$ (King, 1996). A alta concentração de cobre na solução do solo pode ser tóxica às plantas, aos animais e aos homens. Normalmente, é encontrado com número de oxidação Cu^{2+} , porém em alguns casos pode estar na forma Cu^{1+} (Krauskopf, 1972).

O teor natural de cobre em solos é muito variável e depende da rocha matriz e da intensidade dos processos de formação do solo (físico-químico e biológico) sobre a rocha (King, 1996). Nas rochas ígneas, as do tipo ultrabásica, básica e granito têm teores de cobre que variam de 10-40, 90-100 e $10\text{-}13\text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. Nas sedimentares, a do tipo arenito tem, em média, 35 mg kg^{-1} e a do tipo calcário, 5,5 a 15 mg kg^{-1} (Malavolta, 1994). O cobre está predominantemente associado à fase sólida do solo. As formas

solúveis e trocáveis representam menos que 10% do teor total em solos; nestes, normalmente, são encontrados teores entre 1 e 3% (Sposito et al., 1982). Na litosfera, o teor médio total é de 70 mg kg^{-1} (Goldschmidt, 1958), e no solo varia de 2 a 100 mg kg^{-1} ; o teor solúvel no solo varia de 1 a 8 mg kg^{-1} (Pinta, 1975).

As principais fontes antropogênicas de cobre no solo são a mineração e o beneficiamento de seus produtos; a queima de combustíveis fósseis; a aplicação de defensivos, de corretivos e de fertilizantes agrícolas, de lodos de esgotos (urbanos ou industriais), de águas residuais e de resíduos de indústrias. Se uma ou várias dessas fontes são utilizadas de modo continuado para fins agrícolas podem causar o acúmulo do elemento no solo (Martins, 2005).

As principais formas do cobre nos solos são sucintamente descritas a seguir (Alloway, 1995; Martins, 2005):

- a) íons livres ou complexados na solução do solo;
- b) íons trocáveis no material orgânico ou inorgânico de troca ativa;
- c) íons mais fortemente retidos aos complexos de troca;
- d) íons quelatos em complexos orgânicos ou organominerais;
- e) íons adsorvidos em óxidos precipitados como sais insolúveis;
- f) incorporadas nos microorganismos e nos seus resíduos biológicos e;
- e) retidas nas estruturas cristalinas dos minerais primários ou secundários.

A distribuição das suas formas é influenciada pelas seguintes propriedades do solo: pH, potencial redox, textura, composição mineral (conteúdo e tipos de argilas e de óxidos de Fe, Al e Mn), CTC, quantidade e tipo de componentes orgânicos no solo e na solução, presença de outros metais pesados, temperatura do solo, conteúdo de água e outros fatores que afetam a atividade microbiana. Estes fatores também influenciam a solubilidade, mobilidade e a disponibilidade de cobre para as plantas (Adriano, 1986).

O átomo de cobre tem na camada eletrônica mais externa um elétron desemparelhado e na camada imediatamente abaixo, 18 elétrons. Esta característica proporciona a este elemento maior capacidade de compartilhamento de elétrons com grupos funcionais com insuficiência

eletrônica (Canellas et al., 1999) presentes principalmente nos grupos funcionais carboxila e OH fenólicos de substâncias húmicas e no grupo OH da caulinita e de óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al. Esta particularidade pode promover a formação de ligações covalentes, indicando a formação de complexos estáveis do tipo esfera interna (Araújo et al., 2002).

Os três principais modos de retenção do cobre no solo são: adsorção nas superfícies das partículas minerais, complexação por substâncias húmicas em partículas orgânicas e reações de precipitação (Khan & Scullion, 2000).

A adsorção é provavelmente o processo mais importante na química deste metal no solo e pode ser definida como o acúmulo do elemento na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente (Sposito, 1989). A adsorção não-específica ocorre quando os íons são retidos por forças físicas (van der Waals), isto é, quando a interação entre os íons e as superfícies das partículas do solo é de natureza eletrostática (Ji & Li, 1997; Meurer, 2006). Estes íons estão em equilíbrio com o sistema aquoso e podem se tornar disponíveis para as plantas (Sposito, 1989). Na adsorção específica, os íons adsorvidos por ligações covalentes ou iônicas são mais fortemente retidos. Isto ocorre quando o cobre forma complexos (CuOH^+) de alta energia de ligação, em superfícies que contêm grupos hidroxilas, especialmente óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al (Alloway & Ayres, 1997).

A matéria orgânica (MO) possui grande superfície específica, carga líquida negativa dependente do pH do meio e capacidade de formar quelatos orgânicos; por este motivo, nos solos em que seus teores são altos, o cobre é complexado em formas orgânicas insolúveis, permanecendo indisponível ou não causando toxidez para as plantas (Bertoncini & Mattiazzo-Prezotto, 1999; Simão & Siqueira, 2001). Os ácidos húmicos e fúlvicos são os principais responsáveis pela ligação do cobre com a MO, formando complexos estáveis. A habilidade destes ácidos em formar complexos estáveis com íons metálicos pode ser atribuída ao seu alto conteúdo de grupos funcionais contendo oxigênio — COOH, OH fenólicos, alcoólicos e enólicos e C=O (Stevenson, 1995). A força de ligação do cobre com os ácidos húmicos diminui com o aumento da concentração de cobre no solo (Goodman & Cheshire, 1976), com

o aumento do grau de humificação (Stevenson & Fitch, 1981) e com a diminuição do pH do meio (Yonebayashi et al., 1994).

Em solo com alta contaminação de cobre, cultivado com videiras, na França, verificou-se que a maior parte do cobre estava na fração orgânica (Parat et al., 2002). Também em solos do RS, cultivados há mais de 15 anos com videira tratada com fungicida cúprico, verificou-se que mais de 70% do cobre estava associado à MO (Nogueirol et al., 2004). Os solos orgânicos, apesar de algumas vezes possuírem altos teores totais de cobre, podem apresentar deficiência deste elemento pela formação de complexos muito estáveis com a MO, diminuindo sua disponibilidade para as plantas (Martins, 2005).

O cobre pode ser também encontrado na forma de precipitado com os ânions sulfato, carbonato ou hidróxido, ou ainda co-precipitado com componentes pouco solúveis de Mg, Fe e Al (Adriano, 1986).

A fração de cobre mais importante para as plantas é denominada disponível, ou seja, a forma catiônica livre (Cu^{2+}). A concentração de cobre nesta forma na solução do solo é muito baixa devido ao valor do pH do solo e à afinidade do elemento pelos compostos orgânicos. A disponibilidade do cobre diminui com o aumento do pH do solo. É provável que o cobre forme hidróxidos e estes precipitem quando o pH do solo for maior que 7 (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Portanto, o pH e a MO são os principais fatores que afetam, direta e indiretamente, a disponibilidade de cobre no solo (Rodrigues-Rubio et al., 2003; Yin et al., 2002). Em Latossolo Roxo, o efeito tóxico pela aplicação de 200 mg kg^{-1} de cobre em plantas de cafeeiro foi total ou parcialmente neutralizado pela calagem ou pela calagem e adição de MO, na forma de esterco de curral (Andrade et al., 1975).

O detalhamento da dinâmica do cobre no solo, em geral, é feito pela técnica do fracionamento ou da extração sequencial. Assim, é possível identificar as formas em que o elemento adicionado se encontra no solo (Candelária & Chang, 1997). Essas informações permitem entender melhor a dinâmica do cobre no solo e sua absorção pelas plantas. Os reagentes, o tempo de extração e a relação entre o solo e as soluções utilizadas na extração sequencial são selecionados com o objetivo de solubilizar frações específicas da fase sólida, minimizando a interferência das demais frações. Entretanto, não

existe uma padronização das técnicas de fracionamento, e cada pesquisador utiliza uma técnica específica ou uma modificação de um modelo já desenvolvido (Shumann, 1985; McBride, 1998; Kabala & Singh, 2001; Silveira, 2002). Os métodos atualmente utilizados baseiam-se na técnica proposta por Tessier et al. (1979). Este método utiliza diferentes soluções para separar e quantificar os metais na solução; os ligados à fração trocável, aos carbonatos, aos óxidos de Fe, de Al e de Mn, à MO e, por último, à fração residual.

Além do detalhamento da dinâmica do cobre nos solos através das frações, é importante estudar o comportamento adsorptivo dele pelos solos, sendo fundamental prever os impactos ambientais causados pelos mesmos, pois os efeitos desfavoráveis de altas concentrações no ambiente estão relacionados à habilidade dos solos de adsorver tais substâncias (Jordão et al., 2000). Uma das maneiras de se estudar o fenômeno de adsorção, inclusive do cobre, é o uso de isotermas de adsorção, como a de Langmuir, que, além da capacidade máxima de adsorção do metal pelos solos, fornece também o coeficiente relacionado à energia de ligação desse íon em tais solos.

1.1.5. Efeito do cobre nas plantas

O cobre é um mineral essencial para o crescimento das plantas, participa da síntese de proteínas, do metabolismo de carboidratos e da fixação simbiótica de N_2 (Marschner, 1995). É absorvido pelas plantas como íon Cu^{2+} ou cobre quelato. Embora pouco móvel na planta, pode ser translocado das folhas velhas para as novas. Sua concentração nas plantas é, em geral, pequena, variando entre 2 e 20 $mg\ kg^{-1}$ na matéria seca (MS). Concentrações entre 20 e 100 $mg\ kg^{-1}$ na MS da parte aérea são consideradas tóxicas para algumas espécies (citros, leguminosas, entre outras) (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). A toxidez é manifestada pelo menor desenvolvimento das raízes, diminuindo a absorção de água e de nutrientes (Mengel & Kirkby, 1987).

O acúmulo de cobre no solo pode causar fitotoxidez às plantas, dependendo da espécie cultivada e, principalmente, das propriedades do solo, que determinam a sua dinâmica. A toxidez do cobre é observada principalmente nas plantas cultivadas em solos ácidos e com baixa CTC (Brun

et al., 1998). Segundo Reilly & Reilly (1973), a maior tolerância das plantas ao excesso de cobre está associada ao acúmulo deste nas raízes e a uma restrição do seu transporte para a parte aérea.

As plantas podem alterar a mobilidade química e a disponibilidade do cobre próximo às suas raízes, na rizosfera (Marschner, 1995; Hinsinger, 1998; McLaughlin et al., 1998; Hinsinger, 2000). A liberação de cátions ácidos pela raiz pode diminuir o pH na rizosfera em até duas unidades, o que propicia a solubilização de compostos com cobre e o aumento de sua disponibilidade (Mench, 1990). No entanto, raízes de algumas espécies de plantas podem liberar compostos orgânicos na rizosfera capazes de complexar o cobre, impedindo sua absorção e a toxidez às plantas (Mench et al., 1988; Treeby et al., 1989; Mench, 1990).

Em algumas espécies, foi observado o efeito tóxico do cobre sobre o crescimento das raízes, sendo este considerado o seu principal dano (Alva et al., 2000; Faust & Christians, 2000; Panou-Filotheou et al., 2001), pois a má formação dos tecidos radiculares altera o crescimento e o desenvolvimento de outras partes da planta, como o da parte aérea. O excesso de cobre nas células da parte aérea das plantas afeta importantes processos, como, por exemplo, o transporte de elétrons na fotossíntese (Yruela, 2005). De acordo com Panou-Filotheou et al. (2001), a redução em clorofila e, conseqüentemente, na fotossíntese, devido ao excesso de cobre, está relacionada, principalmente, com a redução do número e volume dos cloroplastos, cujas organelas são responsáveis pela atividade fotossintética nas plantas.

Sintomas de efeito fitotóxico do cobre sobre a translocação de Fe têm sido observados por Schmidt et al. (1997) em espécies de *Plantago*, e por Soares et al. (2000), em *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus urophylla*. Conforme Malavolta (1980), são sintomas resultantes do deslocamento do Fe dos citocromos, ferredoxina e peroxidase pelo cobre. No entanto, ainda não é conhecido o mecanismo responsável pela redução do teor de Fe nos cloroplastos, podendo o cobre inibir o transporte de Fe e elétrons em plastídios e proteínas, respectivamente (Woolhouse, 1983).

O acúmulo de cobre em diferentes partes das plantas está sempre associado a diversas alterações celulares, que muitas vezes contribuem para a

tolerância das plantas ao metal, como a ligação às substâncias pécticas nas paredes de células do córtex da raiz (Megel & Kirkby, 1987).

A sensibilidade de diversas plantas à toxicidade do cobre varia muito. Porém, a avaliação da fitotoxicidade deste elemento é difícil, por se acumular, na maioria das espécies, nas raízes, danificando primeiramente esta parte da planta, que não é diretamente visível (McBride, 2001).

O teor de cobre no solo pode afetar a fisiologia das plantas de diversas formas, pois o cobre é um micronutriente essencial, componente de várias enzimas, principalmente daquelas que atuam no fluxo de elétrons. Quando em excesso, pode interferir em vários processos fisiológicos. A toxidez de cobre também pode causar estresse oxidativo, por meio da geração de espécies reativas de oxigênio, como $O_2^{\cdot-}$, H_2O_2 e OH^{\cdot} . Em condições de toxidez, podem ser ativados alguns mecanismos protetores, como o aumento da atividade de enzimas antioxidantes, entre as quais, a catalase e a superóxido dismutase, que aumentam a tolerância da planta ao estresse (Salisbury & Ross, 1992).

O mecanismo de tolerância das plantas ao cobre não envolve apenas a atividade enzimática, mas também pode estar relacionado à complexação do cobre com outras substâncias.

1.1.6. Contaminação por cobre no ambiente: solo e água

O solo desempenha um papel fundamental na sustentabilidade do ecossistema terrestre, por servir de habitat para diversos organismos e por possibilitar o crescimento das plantas, a degradação e a reciclagem da biomassa microbiana (Alloway, 1995). A contaminação do solo deve ser evitada, pois este integra o ambiente natural (solo, água, ar, fauna e vegetação); se contaminado, pode causar problemas de saúde pública.

O uso prolongado de alguns defensivos agrícolas, tais como os fungicidas, inseticidas e herbicidas com princípio ativo à base de sulfato de cobre, hidróxido de cobre, oxicloreto de cobre e outros, pode promover o acúmulo deste metal no solo (López–Mosquera et al., 2000), além de

contaminar a cadeia trófica e reduzir a produtividade de culturas agrícolas (Obrador et al., 1997).

De acordo com McBride (1994), solo contaminado é aquele que apresenta concentrações de determinado elemento maiores do que as esperadas em condições naturais. No caso das áreas cultivadas com videira, o solo da camada superficial atua como filtro e retentor do cobre, diminuindo a possibilidade de contaminação das camadas subsuperficiais e da água, em virtude das reações que ocorrem entre este elemento e os constituintes do solo.

A aplicação de calda bordalesa em viticultura é feita há muitos anos, sendo uma das principais práticas fitossanitárias adotadas neste cultivo; entretanto, esta prática está se constituindo num problema ambiental, contaminando o solo e a água. No solo, o teor total de cobre varia de 2 a 100 mg kg⁻¹ (Pinta, 1975) e nas águas superficiais as concentrações são menores que 0,020 mg L⁻¹ (CETESB, 2006). Na França, o uso intensivo por mais de 100 anos da calda bordalesa para o controle de míldio em videiras acumulou quantidades entre 200 e 3000 kg ha⁻¹ de cobre (Drouineau & Mazoyer, 1962; Delas, 1963; Deluisa et al., 1996; Flores-Velez et al., 1996). Na região da Serra Gaúcha, em Neossolo Litólico e Cambissolo Húmico, o uso intensivo de calda bordalesa por mais de 15 anos (dez aplicações por ano) pode acumular entre 30 a 65 kg ha⁻¹ por ano (Nogueirol et al., 2005).

Grande parte do cobre adicionado anualmente nas folhas das videiras atinge o solo e permanece complexado na camada superficial ligado principalmente à MO (Merry et al., 1983; Deluisa et al., 1996; Flores-Velez et al., 1996, Brun et al., 1998). Em solos com textura arenosa e elevada acidez, pode facilmente ocorrer a movimentação do cobre para as camadas mais profundas (Arias et al., 2004), com contaminação de águas subterrâneas. Em áreas com grande declividade, sem o cultivo de plantas de cobertura e sem a adoção de práticas de conservação do solo, a enxurrada pode propiciar o transporte de sedimentos para áreas mais baixas e para os rios, aumentando o risco da poluição do ambiente, principalmente da água (Ballif, 1995).

A concentração excessiva de cobre no solo ou na água pode provocar toxidez às plantas, aos animais e ao homem. Nas plantas, concentrações excessivas de cobre causam manchas aquosas, evoluindo para

necrose das folhas, desfolhamento precoce, diminuição do crescimento e da ramificação (Grassi Filho, 2005). Estes sintomas estão diretamente relacionados com a redução das raízes e com a conseqüente diminuição da capacidade de absorção de água e de nutrientes (Panou-Filothou et al., 2001). Para a maioria dos animais, a ingestão continuada de cobre em quantidades maiores que a necessidade nutricional, conduz a um acúmulo gradativo do elemento em vários tecidos, principalmente no fígado, e pode causar intoxicação. A capacidade de acumular cobre nos tecidos varia muito com a espécie animal e, inclusive, com as raças dentro da mesma espécie. Para o homem, a ingestão de doses excessivamente altas de cobre pode causar intoxicações com lesões no fígado, como também irritação e corrosão das mucosas, danos capilares generalizados, problemas hepáticos e renais e irritação do sistema nervoso central, seguido de depressão.

1.1.7. O problema

A viticultura no Estado do Rio Grande do Sul, principalmente na Serra Gaúcha, é economicamente viável e socialmente necessária, devido às características de clima, relevo, área das propriedades e condições sócio-culturais da região. No entanto, são utilizadas nesta cultura grandes quantidades de calda bordalesa para o controle das doenças, e ao mesmo tempo, é recomendado o cultivo de espécies de cobertura do solo, para minimizar a erosão e, conseqüentemente, a contaminação da água.

O cobre se acumula na camada superficial do solo devido à interação desse metal com a MO e com a argila (Epstein e Bassei, 2001). A grande concentração de cobre disponível na camada superficial do solo limita o desenvolvimento de muitas espécies cultivadas para a cobertura do solo, aumentando a suscetibilidade do mesmo à erosão; a erosão laminar provoca a redução dos teores de MO, nutrientes no solo e a contaminação da água. Mesmo que os solos predominantes nas regiões vitivinícolas do RS tenham grande capacidade de adsorção de cobre, as aplicações sucessivas de fungicidas cúpricos têm provocado o aumento dos teores de cobre disponível, alcançando valores maiores que os teores aceitáveis. Isso pode provocar a

toxidez de cobre, principalmente nas plantas de cobertura, diminuindo o seu desenvolvimento e a proteção do solo.

A quantificação do teor total de cobre no solo pode ser importante, para monitorar o aumento da quantidade disponível do mesmo na água e nos alimentos e sua toxidez aos homens, animais e plantas. Entretanto, a determinação do cobre total pode não refletir a sua real disponibilidade, pois este elemento pode estar adsorvido nos componentes do solo com diferentes graus de energia. Desta forma, o conhecimento da distribuição do cobre no perfil nas diversas formas retidas pelo solo possibilitaria avaliar sua disponibilidade devido ao seu potencial de toxidez às plantas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Introdução

Para a realização dessa pesquisa foram conduzidos cinco estudos, inclusive os de laboratório e de casa-de-vegetação. No estudo um, **“Caracterização dos solos e das formas de cobre no solo pela técnica de extração seqüencial”**, foram utilizados dois solos coletados em área cultivada por mais de 40 anos com videira, nessa pesquisa considerados contaminados, e um solo coletado próximo, sob mata nativa, considerado referência, em relação à contaminação por cobre. A coleta dos três solos foi feita por camadas de 0-5, 5-10 e 10-20 cm a partir da superfície. Após a coleta, os solos foram homogeneizados e uma subamostra de cada uma das diferentes camadas foi retirada para a caracterização físico-química.

O estudo dois, **“Desenvolvimento de diferentes espécies de plantas em solos da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul sem e sob cultivo de videira com aplicação de fungicida à base de cobre”**, foi conduzido em casa-de-vegetação, utilizando-se os mesmos solos do primeiro estudo, com e sem a adição de cama de aviário, com cinco culturas diferentes na seguinte sequência de cultivo: aveia (*Avena strigosa*), milho (*Zea mays*), videira (*Vitis vinifera*), cenoura (*Daucus carota*) e nabo forrageiro (*Brassica rapa*). Para todas as culturas, foi feita a avaliação da massa seca da parte aérea e do teor de nutrientes no tecido vegetal. Nos cultivos da aveia e da videira, determinou-se também a taxa de fotossíntese, e para a aveia foram avaliados os parâmetros morfológicos das raízes das plantas cultivadas na camada superficial do solo (0-5 cm).

O estudo três, **“Adsorção e energia livre da reação de adsorção de cobre em solos da região vitícola do Rio Grande do Sul”**, foi realizado em laboratório utilizando-se dois tipos de solos coletados em dois locais

diferentes, totalizando quatro solos. A coleta foi feita em camadas de 0-5, 5-10 e 10-20 cm a partir da superfície.

No estudo quatro, "**Cultivo de milho (*Zea mays L.*) em solo com adição de cobre e aplicação foliar de ferro e manganês**", foi avaliado o efeito da adição de doses crescentes de cobre na forma de sal no desenvolvimento de plantas de milho e o efeito da aplicação de Mn e Fe foliar na diminuição da toxicidade por cobre. Para este estudo, foi utilizado um solo arenoso, coletado na camada 0-20 cm de profundidade. Na massa seca das plantas e das raízes, foi feita a avaliação química pela determinação de macro e micronutrientes.

O estudo cinco, "**Atividade enzimática e acúmulo de cobre em videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre**", foi conduzido num solo calcário arenoso (Calcaric Arenosols) com adição de doses crescentes de cobre e cultivo de videira (*Vitis vinifera*) como planta teste. Foi feita a coleta da parte aérea e das raízes. Estas foram divididas em raízes brancas e raízes marrons. Na parte aérea e nas raízes marrons foram avaliados a massa seca e o teor de nutrientes, e nas raízes brancas foram determinados o cobre presente na região apoplástica (Cu-apoplasto) e simplástica (Cu-simplasto) e a atividade enzimática das raízes.

Os primeiros quatro estudos foram conduzidos no Departamento de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em Porto Alegre, RS, no período de março de 2006 a novembro de 2008. Três deles em casa-de-vegetação e um (o terceiro estudo) em laboratório. O quinto estudo foi conduzido na Estação Experimental da Faculdade de Agronomia da Universidade de Bolonha, Itália, no período de abril a agosto de 2008.

2.2. Estudo 1

Coleta e caracterização dos solos

Os solos do primeiro e segundo estudos, localizados na área experimental da Embrapa Uva e Vinho (Latitude 29° 09' 44" S e Longitude 51° 31' 50" W) em Bento Gonçalves, RS, foram coletados das camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 0-20 cm. Dois são provenientes de área com cultivo de videira em modo latada há mais de 40 anos (cultivar Isabel), com aplicações frequentes (2

- 4 vezes por ano) de calda bordalesa [$\text{CuSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$], sendo considerados nessa pesquisa solos contaminados com cobre. Esses solos são classificados como: Neossolo Litólico distrófico típico (RLd) (vinhedo superior) e Cambissolo Húmico alumínico típico (CHa) (vinhedo inferior) (Embrapa, 2006). Foi utilizado, como referência, nessa pesquisa considerado não contaminado em relação a cobre, um solo mantido sob mata nativa, classificado como Cambissolo Húmico alumínico típico (CHa), localizado próximo (50 metros) aos vinhedos.

Determinação dos atributos físico-químicos

Após a coleta, os solos foram secos ao ar e tamizados em peneiras de 4 mm de diâmetro e homogeneizados. Uma amostra de aproximadamente 500 g foi retirada e moída até passar completamente por peneira de 2 mm de diâmetro. Nesta amostra foram determinados o teor de argila; pH em água; fósforo (P) e potássio (K) disponíveis; matéria orgânica (MO); alumínio (Al), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e manganês (Mn) trocáveis; e zinco (Zn), enxofre (S) e boro (B) extraíveis conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995).

O cobre total foi extraído com solução de $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ (método 3050 - USEPA, 1986) e determinado por espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). O cobre disponível no solo foi extraído com a solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, conforme metodologia apresentada por Tedesco et al. (1995) e determinado por espectrometria de absorção atômica.

Técnica da extração sequencial

O fracionamento químico, ou extração seqüencial, foi feito nas amostras de solos moídas em gral de ágata, tamizadas em peneira com malha de 1 mm de diâmetro, e o método empregado para a extração foi adaptado de Chang et al. (1984), Shuman (1985) e Ahnstrom & Parker (1999).

O fracionamento consistiu de cinco extrações em seqüência, sendo a primeira com água destilada-deionizada, para extrair o cobre ligado à fração

solúvel. Esta fração é a de maior mobilidade e disponibilidade, constituída por íons de Cu livres e/ou cobre em complexos solúveis com ânions inorgânicos ou orgânicos. Após a extração com água deionizada, a mesma porção de solo foi extraída com solução de nitrato de magnésio $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Esta fração contém o cobre trocável retido por forças eletrostáticas nas cargas negativas presentes na matéria orgânica ou nos minerais (Shuman, 1985). A terceira extração foi feita com hipoclorito de sódio (NaOCl); neste procedimento, obtém-se, por reações de oxidação, o cobre ligado à matéria orgânica na forma de complexos (Silveira, 2002). A quarta extração foi feita com a solução de oxalato de amônio $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)$ + ácido oxálico $((\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ + ácido L-ascórbico $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$. Neste procedimento é extraído o cobre ligado à fração dos óxidos (Shuman, 1985). A quinta e última extração, sempre na mesma amostra, foi feita com $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ (método 3050 proposto por USEPA (1986). Neste procedimento, é extraído o cobre residual não extraído nas frações anteriores.

Procedimento

O fracionamento foi feito nos três solos coletados, utilizando-se duas replicatas com amostras de 1 g de solo de cada camada, em tubos de polietileno de 50 mL. Em todos os extratos o cobre foi determinado por espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

Fração 1 - Cobre na fração solúvel

A fração solúvel de cobre foi extraída adicionando-se 20 mL de água destilada-deionizada aos tubos com solo e agitando-se por 2 h na velocidade de 120 oscilações por minuto em agitador horizontal. Após este período, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 15 minutos, sendo o sobrenadante filtrado em papel de filtro Whatman 42 e armazenado à temperatura de 4 °C para posterior determinação de cobre.

Fração 2 - Cobre na fração trocável

Nos tubos de polietileno contendo o solo utilizado na extração anterior foram adicionados 20 mL de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os frascos foram agitados por 2 h na velocidade de 120 oscilações por minuto em agitador horizontal. Após este período, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 15 minutos, sendo o sobrenadante filtrado em papel de filtro Whatman 42 e armazenado à temperatura de $4 \text{ }^\circ\text{C}$ para posterior determinação de cobre.

Fração 3 - Cobre na fração orgânica

Nos tubos de polietileno contendo as amostras usadas da extração anterior, adicionaram-se 20 mL da solução de NaOCl 5% a pH 8,5. Após, os frascos foram colocados em banho-maria à temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min e agitados aleatória e intermitentemente. Em seguida, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 15 minutos, sendo o sobrenadante filtrado em papel de filtro Whatman 42 e armazenado à temperatura de $4 \text{ }^\circ\text{C}$ para posterior determinação de cobre. O procedimento foi repetido três vezes.

Fração 4 - Cobre na fração óxidos

Nos tubos de polietileno contendo as amostras usadas na extração anterior, adicionaram-se 40 mL da solução de oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido oxálico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido ascórbico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com pH ajustado a 3. Os frascos foram agitados por 2 h na velocidade de 120 oscilações por minuto em agitador horizontal. Após este período, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 15 minutos, sendo o sobrenadante filtrado em papel de filtro Whatman 42 e armazenado à temperatura de $4 \text{ }^\circ\text{C}$ para posterior determinação de cobre.

Fração 5 - Cobre na fração residual

Os tubos de polietileno contendo as amostras usadas na extração anterior foram colocados para secar em estufa a 65°C durante três dias até a completa secagem. Após este período, as amostras foram pesadas,

transferidas para copos de becker de 150 mL e o cobre residual foi extraído pelo método EPA 3050 (USEPA, 1986).

2.3. Estudo 2

Neste estudo, foi avaliado o crescimento de cinco espécies de plantas cultivadas em sequência, a saber:

- Aveia (*Avena strigosa*)
- Milho (*Zea mays*)
- Videira (*Vitis vinifera*)
- Cenoura (*Daucus carota*)
- Nabo forrageiro (*Brassica rapa*)

Cultura da Aveia

Delineamento experimental

Neste experimento, conduzido em delineamento inteiramente casualizado, foram utilizados três solos, sendo dois contaminados com cobre [Neossolo Litólico distrófico típico (RLd) e Cambissolo Húmico alumínico típico (CHa)] e um não contaminado proveniente de mata nativa [Cambissolo Húmico alumínico típico (CHa)]. As camadas de solo, num total de cinco para cada solo [0-5, 5-10 e 10-20 cm; 0-20 (mistura das 3 camadas); e uma acondicionada na mesma sequência do campo, 0-5-10-20 cm] constituíram as unidades experimentais. Cada uma das camadas foi conduzida com e sem aplicação de cama-de-aviário. O experimento foi conduzido com três repetições, num total de 90 unidades experimentais.

Instalação e condução do experimento

As amostras de solo foram secas ao ar e passadas em peneira com abertura de malha de 4 mm. Nos tratamentos com cama de aviário, foi misturado ao solo o equivalente a 5 t ha⁻¹, e os atributos físico-químicos da cama-de-aviário foram determinados conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995) para resíduos. Todas as unidades experimentais foram constituídas por vasos com 4 kg de solo. Corrigiu-se o teor dos nutrientes NPK,

nos diferentes tipos de solos e camadas, para atingir as quantidades recomendadas para a cultura da aveia (CQFS-RS/SC, 2004). O período de cultivo da aveia foi de 60 dias.

Os atributos avaliados no experimento foram:

- fotossíntese líquida, condutância estomática e taxa transpiratória em cada unidade experimental no dia da colheita;
- produção de massa seca da parte aérea e raiz;
- comprimento, área total e o diâmetro médio de raízes no tratamento da camada 0-5 cm;
- teores de Cu, Zn, Fe, Mn, P, K, Ca e Mg na parte aérea e nas raízes.

Cultura do milho

Delineamento experimental

O experimento foi conduzido com três solos em delineamento inteiramente casualizado: dois solos [Neossolo Litólico distrófico típico (RLd) e Cambissolo Húmico alumínico típico (CHa)], contaminados com cobre, e um solo não contaminado proveniente de mata nativa [Cambissolo Húmico alumínico típico (CHa)]. As camadas de solo, num total de cinco para cada solo [0-5, 5-10 e 10-20 cm; 0-20 (mistura das 3 camadas); e uma acondicionada na mesma sequência do campo, 0-5-10-20 cm] constituíram as unidades experimentais. O experimento foi conduzido com três repetições, num total de 45 unidades experimentais.

Instalação e condução do experimento

As amostras de solo foram secas ao ar e passadas em peneira com abertura de malha de 4 mm. Todas as unidades experimentais foram constituídas por vasos com 4 kg de solo. Corrigiu-se o teor dos nutrientes NPK nos diferentes tipos de solos e camadas para atingir as quantidades recomendadas para a cultura do milho (CQFS-RS/SC, 2004). Os solos foram deixados acondicionados nos vasos por seis meses. Após este período foi cultivado milho por 60 dias.

Os atributos avaliados no experimento foram:

- produção de massa seca da parte aérea e raiz;
- teor de Cu, Zn, Fe, Mn, P, K, Ca e Mg na parte aérea e nas raízes.

Culturas da videira, da cenoura e do nabo

Delineamento experimental

O experimento foi conduzido com três solos em delineamento inteiramente casualizado: dois solos [Neossolo Litólico distrófico típico (RLd) e Cambissolo Húmico alumínico típico (CHa)], contaminados com cobre, e um solo não contaminado proveniente de mata nativa [Cambissolo Húmico alumínico típico (CHa)]. As camadas de solo, num total de cinco para cada solo [0-5, 5-10 e 10-20 cm; 0-20 (mistura das 3 camadas); e uma acondicionada na mesma sequência do campo, 0-5-10-20 cm] constituíram as unidades experimentais. O experimento foi conduzido com três repetições, num total de 45 unidades experimentais.

Instalação e condução do experimento

As amostras de solo foram secas ao ar e passadas em peneira com abertura de malha de 4 mm. Todas as unidades experimentais foram constituídas por vasos com 8 kg de solo. Corrigiu-se o teor dos nutrientes NPK, nos diferentes tipos de solos e camadas, para atingir as quantidades recomendadas para a cultura da videira, após para a de cenoura e para a cultura do nabo (CQFS-RS/SC, 2004). O período de cultivo da videira foi de 90 dias, sendo após cultivada a cenoura por 90 dias e, em seguida, o nabo por 60 dias.

Os atributos avaliados no experimento foram:

- fotossíntese líquida, condutância estomática e taxa transpiratória em cada unidade experimental no dia da colheita na videira (os resultados são apresentados no Apêndice 22, porém não foram discutidos no texto);
- comprimento do ramo e área foliar da videira;
- produção de massa seca da parte aérea nas três culturas; na videira foram separados, para cada unidade experimental, os ramos e a estaca;

- produção de massa seca da raiz da videira e da cenoura (mg/vaso);
- teores de Cu, Zn, Fe, Mn, P, K, Ca e Mg da parte aérea e das raízes nas três culturas;
- teor de Cu-apoplasto e simplasto nas raízes de nabo forrageiro.

2.4. Estudo 3

Solos

Para o terceiro estudo foram coletados dois tipos de solos, um Neossolo Litólico distrófico típico (RLd) e um Cambissolo Húmico alumínico típico (CHa) (Embrapa, 2006), localizados na área experimental da Embrapa Uva e Vinho e no Centro de Educação Federal Tecnológica (CEFET), em Bento Gonçalves, RS. Embora os tipos de solo utilizados fossem apenas dois, para efeitos de pesquisa serão considerados quatro solos (RLd-1, RLd-2, CHa-1 e CHa-2), devido terem sido coletados em dois locais diferentes. A coleta foi feita nas camadas 0-5, 5-10 e 10-20 cm de profundidade, de locais não-contaminados por cobre.

Isotermas de adsorção

Para a construção das isotermas de adsorção, foram pesados em tubos de polietileno com capacidade de 50 mL, 2,5 g de cada camada de todos os solos adicionando-se 25 mL de solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (relação 1:10) contendo concentrações iniciais de 0, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400, 600 e 800 mg L^{-1} de Cu ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$). As determinações foram feitas em duplicatas. O nitrato foi escolhido como eletrólito suporte, devido a sua menor capacidade de complexar cátions metálicos (Msaky & Calvet, 1990; Silveira, 1999).

As amostras foram agitadas por 24 horas em agitador horizontal e, em seguida, centrifugadas a 3000 rpm durante 20 minutos. Após, foram filtradas em papel de filtro qualitativo, para a remoção de impurezas que pudessem interferir na determinação de cobre na solução de equilíbrio por ICP.

A massa de Cu adsorvido ao solo foi avaliada utilizando-se a expressão:

$$C_{\text{ads}} = C_0 - C_{\text{eq}}$$

em que C_{ads} é a quantidade de metal pesado retido pela fase sólida, C_0 é a concentração de metal da solução colocada em contato com o solo, C_{eq} é a concentração de metal determinado na solução após a agitação.

A partir dos dados obtidos experimentalmente foram construídas isotermas de adsorção, plotando-se a quantidade de Cu adsorvido na ordenada e a concentração da solução de equilíbrio na abscissa.

Modelo de Langmuir

A equação de Langmuir é expressa por:

$$x/m = K C b / 1 + KC$$

onde:

x/m = quantidade do íon adsorvido na fase sólida;

C = concentração do íon na solução de equilíbrio com a fase sólida;

K = constante;

b = capacidade máxima (quantidade máxima) que a fase sólida pode adsorver do íon em estudo.

A equação de Langmuir pode também ser expressa na forma linear, neste caso, a equação fica:

$$C/(x/m) = (1/Kb) + c/b$$

Em gráfico de $C/(x/m)$ versus C resulta numa linha reta, com declividade igual a $1/b$, da qual se pode estimar a capacidade máxima de adsorção (b) e o parâmetro $1/Kb$ (intercepto) do solo em estudo.

Energia livre (ΔG_0)

De posse dos resultados das isotermas de adsorção, foi calculada a energia livre molar do sistema, utilizando-se a equação termodinâmica (Alleoni & Camargo, 1998; Silveira, 1999):

$$\Delta G_0 = RT(\ln [\text{Cu}] \text{ em equilíbrio} - \ln [\text{Cu}] \text{ adicionado})$$

sendo R, a constante dos gases perfeitos, igual a $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e T a temperatura absoluta igual a 298 K.

2.5. Estudo 4

Delineamento experimental

Para o quarto estudo foi coletado um Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd), à margem da rodovia BR 386, km 365, no município de Montenegro - RS, sob vegetação nativa. A coleta foi feita na camada de 0-20 cm.

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado. Os tratamentos consistiram de doses crescentes de cobre na forma de sulfato de cobre (0, 50, 100, 200 e 300 mg kg^{-1} de Cu). Cada dose foi constituída com e sem aplicação foliar de Fe e de Mn, com três repetições, perfazendo um total de 45 unidades experimentais.

Instalação e condução do experimento

A coleta do solo foi feita na camada de 0-20 cm. Após a secagem ao ar, o solo foi tamisado em peneira com orifícios de 5 mm de diâmetro. O experimento foi conduzido em casa-de-vegetação, em vasos com 4 kg de solo por unidade experimental. Foram adicionadas as quantidades de nutrientes NPK ao solo conforme as recomendações de adubação para a cultura do milho, e a calagem foi feita para elevar o pH do solo a 6,0 (CQFS-RS/SC, 2004).

Os atributos avaliados no experimento foram:

- produção de massa seca da parte aérea e das raízes;
- teor de Cu, Zn, Fe, Mn, P, K, Ca e Mg na parte aérea e nas raízes.

2.6. Estudo 5

Delineamento experimental

Para o quinto estudo foi coletado um solo Calcaric Arenosols, da camada 3-40 cm em uma floresta de planície com mais ou menos 10 anos, no litoral de Ferrara – Itália.

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado. Os tratamentos consistiram de doses crescentes de cobre na forma de sulfato de cobre (0, 100, 200, 400, 800, 1.600 mg kg⁻¹ de Cu), com seis repetições, perfazendo um total de 36 unidades experimentais.

Instalação e condução do experimento

O solo utilizado foi coletado na camada 3-40 cm de profundidade em uma floresta de planície com mais ou menos 10 anos, no litoral de Ferrara – Itália. Os tratamentos consistiram de sulfato de cobre (CuSO₄.5H₂O) misturado de modo homogêneo com o solo. O plantio da videira (*Vitis vinifera* L.) (*Vitis berlandieri* x *Vitis riparia*) clone 420 A foi realizado no dia 04 de março de 2008 em vasos de 6 L com uma planta por vaso. A adubação nitrogenada foi efetuada em duas épocas: um mês e três meses após o plantio (0,5 g de N por planta em cada época).

A retirada das plantas para análise foi realizada em duas épocas (2 meses e 4 meses após o plantio) com a retirada de 3 plantas em cada época.

Os atributos avaliados no experimento foram:

- produção de massa seca da parte aérea e das raízes;
- teores de Cu, Zn, Fe, Mn, P, K, Ca e Mg na parte aérea;
- teores de Cu, Zn, Fe, Mn, P, K, Ca, Mg e S na raiz;
- teores de Cu-apoplasto e Cu-simplasto nas raízes brancas;
- atividade das enzimas catalase e superóxido dismutase nas raízes brancas.

Análise Estatística

Os dados obtidos no segundo, quarto e quinto experimento foram submetidos à análise de variância com comparação entre médias pelo teste de Tukey (5%) com o auxílio do programa SANEST (Zonta & Machado, 1991).

As equações de regressão e as correlações do terceiro experimento foram obtidas com auxílio do programa SigmaPlot 11.0, assim como as equações do quinto experimento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação do item Resultados e discussão é feita, por opção, em 5 estudos. Cada estudo foi escrito na forma de trabalho completo, contendo título, introdução, material e métodos, resultados e discussão e conclusão. Em alguns casos, quando importantes e/ou necessários, foram repetidos alguns conceitos no ítem introdução e alguns procedimentos no ítem material e métodos. Abaixo estão os estudos com os respectivos títulos.

ESTUDO I

CONCENTRAÇÃO E FORMA DE COBRE EM SOLOS CULTIVADOS COM VINHEDOS E SOB MATA NATIVA NA ENCOSTA SUPERIOR DO NOROESTE - RIO GRANDE DO SUL.

ESTUDO II

DESENVOLVIMENTO DE DIFERENTES ESPÉCIES DE PLANTAS EM SOLOS DA ENCOSTA SUPERIOR DO NOROESTE DO RS CULTIVADOS OU NÃO COM VIDEIRA COM APLICAÇÃO DE FUNGICIDA À BASE DE COBRE.

ESTUDO III

ADSORÇÃO E ENERGIA LIVRE DA REAÇÃO DE ADSORÇÃO DE COBRE EM SOLOS DA REGIÃO VITÍCOLA DO RIO GRANDE DO SUL.

ESTUDO IV

CULTIVO DE MILHO (*Zea mays L.*) EM SOLO COM ADIÇÃO DE COBRE E APLICAÇÃO FOLIAR DE FERRO E MANGANÊS.

ESTUDO V

ATIVIDADE ENZIMÁTICA E ACÚMULO DE COBRE EM VIDEIRA CULTIVADA EM SOLO CALCÁRIO COM DOSES CRESCENTES DE COBRE.

3.1. ESTUDO I

Concentração e forma de cobre em solos cultivados com vinhedos e sob mata nativa na Encosta Superior do Nordeste - Rio Grande do Sul.

3.1.1. Introdução

O elemento cobre (Cu), embora um metal pesado, é um micronutriente essencial para as plantas, por atender aos critérios de essencialidade. A concentração média de cobre total nos solos está em torno de 20 mg kg^{-1} , variando de 6 a 80 mg kg^{-1} (Tavares & Carvalho, 1992), porém podendo ultrapassar 500 mg kg^{-1} quando ocorrer contaminação do solo pela adição de resíduos industriais ou por tratamentos fitossanitários. Mirlean et al. (2007), para a região da Serra Gaúcha, obtiveram valores de até 3.200 mg kg^{-1} .

Em cultivos vitícolas, os produtos fitossanitários mais utilizados são os que contêm cobre em sua composição. Entre eles, o mais utilizado é a calda bordalesa [$\text{CuSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$], cujo uso continuado favorece o acúmulo de cobre na superfície do solo (Giovannini, 1997; Brun et al., 1998; Lopes-Mosquera et al., 2000). Esse acúmulo ocorre, em parte, porque o fungicida aplicado nas folhas atinge o solo, via deriva, permanecendo na superfície e favorecendo as reações de sorção com as frações orgânica e mineral. Assim, com o passar do tempo, o cobre se acumula em grande quantidade no solo. Outra forma de aporte se dá pela queda das folhas após a senescência, as quais são decompostas pela atividade microbiana, favorecendo também o acúmulo de cobre na superfície do solo.

A dinâmica do cobre no solo é bastante complexa e afetada por inúmeros fatores do meio, como a composição química, física e mineralógica, a quantidade de matéria orgânica e o pH (McBride et al., 1997). Sua solubilidade é dependente do conjunto de reações químicas que ocorrem na superfície dos colóides (Mattigod & Page, 1983). Essas compreendem fenômenos de sorção, precipitação e complexação. Os óxidos de alumínio, ferro e manganês e os grupos funcionais ácidos da matéria orgânica compreendem as superfícies reativas mais representativas, por apresentarem as maiores superfícies específicas e, portanto, os maiores pontos de contatos com a solução do solo. O grau de adsorção dependerá da eletronegatividade das partículas do solo e do potencial de ionização dos íons adsorvidos. Mesmo presentes no solo em baixas porcentagens, os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio proporcionam adsorção de cobre, pela afinidade com a superfície reativa desses componentes.

No solo, o cobre está em diversas formas e sua adsorção ocorre em diferentes graus de energia. O elemento pode estar como íon livre, como complexo organo-mineral solúvel ou adsorvido às partículas do solo. A distribuição do cobre adsorvido em partículas reativas do solo pode ser usada para avaliar o grau de contaminação do ambiente. Uma das técnicas utilizadas para avaliar tanto o cobre no solo, assim como outros metais, é a extração seqüencial, cujo objetivo é obter, seletivamente, a distribuição destes em solos e sedimentos (Shannon & White, 1991). Com essa técnica, é possível determinar a quantidade do elemento presente nas diferentes frações e associá-la, por estudos de correlação, às quantidades extraídas pelos extratores químicos comumente utilizados para determinar sua disponibilidade para as plantas (Shuman, 1986).

O objetivo deste estudo foi avaliar a distribuição do cobre, tanto em concentração quanto nas formas, em solos representativos da região vitivinícola do Estado do Rio Grande do Sul, que receberam cobre através de tratamento fitossanitário da videira com sulfato de cobre por mais de 40 anos, comparando-a com solo de mesma classificação sob mata nativa.

3.1.2. Material e Métodos

O estudo foi conduzido em solos cultivados com videira e sob mata nativa da região da Serra Gaúcha, localizados na área pertencente à Embrapa Uva e Vinho, (Latitude 29° 09' 44" S e Longitude 51° 31' 50" W) em Bento Gonçalves, RS. Aqueles provenientes de área com cultivo de videira em modo latada há mais de 40 anos (cultivar Isabel), com aplicações frequentes (2 - 4 vezes por ano) de calda bordalesa [CuSO₄ + Ca(OH)₂], sendo considerados nessa pesquisa solos contaminados com cobre. Foi utilizado, como referência, nessa pesquisa considerado não contaminado em relação a cobre, um solo mantido sob mata nativa, localizado próximo (50 metros) aos vinhedos. Os solos cultivados com vinhedos são classificados como Neossolo Litólico distrófico típico (RLd-videira) e Cambissolo Húmico alumínico típico (CHa-videira) e o sob mata nativa, Cambissolo Húmico alumínico típico (CHa-mata). (Embrapa, 2006). A coleta foi feita, nos três solos, nas camadas 0-5 cm, 5-10 cm, 10-20 cm e 0-20 cm de profundidade.

Após a coleta, os solos foram secos ao ar e tamizados em peneiras de 4 mm de diâmetro e homogeneizados. Uma amostra de aproximadamente 500 g foi retirada e moída até passar completamente por peneira de 2 mm de diâmetro. Para caracterização de cada camada de solo coletada, foram determinados, no laboratório do Departamento de Solos da UFRGS, em Porto Alegre, RS, em 2006, o teor de argila; pH em água; fósforo (P) e potássio (K) disponíveis; matéria orgânica (MO); alumínio (Al), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e manganês (Mn) trocáveis; e zinco (Zn), enxofre (S) e boro (B) extraíveis conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995) (Tabela 1). O cobre do solo, considerado disponível às plantas, foi extraído com a solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, conforme metodologia apresentada por Tedesco et al. (1995) e determinado por espectrometria de absorção atômica. O cobre total foi extraído com uma solução de HNO₃ – H₂O₂ (método EPA 3050 – USEPA,1986) e determinado por espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

A determinação das formas de Cu no solo (extração sequencial) foi feita nas amostras de solos moídas em gral de ágata e tamizadas em peneira com malha de 1 mm de diâmetro. As formas extraídas de Cu e determinadas

foram: Cu-solúvel, Cu-trocável, Cu-MO (ligado à matéria orgânica), Cu-Ox (ligado a óxidos) e Cu-residual.

O procedimento analítico foi executado pesando-se, em tubos de polietileno de 50 mL, 1,0 g de solo, em duplicata, para cada uma das camadas dos três solos. O método empregado foi adaptado de Chang et al. (1984), Shuman (1985) e Ahnstrom & Parker (1999), conforme descrito a seguir. A fração solúvel (Cu-solúvel) foi extraída com água destilada-deionizada. A fração trocável (Cu-trocável) foi extraída com nitrato de magnésio $[Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$. A fração ligada à matéria orgânica (Cu-MO) foi extraída com hipoclorito de sódio (NaOCl). A fração ligada aos óxidos (Cu-Ox) foi extraída com oxalato de amônio $((NH_4)_2C_2O_4)$ + ácido oxálico $((COOH)_2 \cdot 2H_2O)$ + ácido L-ascórbico ($C_6H_8O_6$) e a fração residual (Cu-Residual) foi extraída com solução de $HNO_3 - H_2O_2$ (método EPA 3050 – USEPA, 1986).

A concentração de cobre nos extratos de cada fração foi determinada por espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

3.1.3. Resultados e Discussão

O solo utilizado como referência neste trabalho, coletado de área sob mata nativa próximo à área cultivada com videira, é classificado como Cambissolo. Contudo, difere significativamente quanto às suas propriedades físico-químicas do mesmo tipo de solo cultivado com videira por mais de um século. O teor de argila dos três solos estudados aumenta em profundidade, enquanto o teor de matéria orgânica diminui (Tabela 1). Na camada de 0-5 cm do solo CHa-mata, foi observado o maior teor de matéria orgânica (9,0 %) entre camadas e entre solos. Quando comparado aos demais solos na camada mais profunda (10-20 cm) também apresenta um teor de MO elevado. Nos solos RLd-videira e CHa-videira, o teor de matéria orgânica na camada 0-5 cm é de 3,0 e 4,5 % e na camada de 10-20 cm é de 1,3 e 2,3 %, respectivamente. Nos três solos, na camada intermediária 5-10 cm, os teores de matéria orgânica são intermediários aos das camadas 0-5 e 10-20 cm. Para a camada 0-20 cm

(camada homogeneizada), foi obtido um valor médio das três camadas individuais (Tabela 1).

A camada superficial da maioria dos solos apresenta maior concentração de cátions em relação às subsuperficiais. Nos três solos estudados, os teores de K disponível e de Ca e Mg trocáveis são considerados altos a muito altos (CQFS-RS/SC, 2004). Mesmo na camada mais profunda (10-20 cm), os valores são ainda altos. Para o fósforo disponível, no entanto, os valores são muito baixos no solo CHa-mata, em todas as camadas, pois esse solo nunca recebeu fertilizantes, e nas camadas 5-10 e 10-20 cm do solo CHa-videira. Para o RLd-videira, o fósforo das camadas 0-5 e 5-10 é alto e o da camada 10-20 cm muito baixo. No entanto, na média (camada 0-20 homogeneizada), o teor de P tanto para este como para o CHa-videira é alto (Tabela 1). Possivelmente, o fósforo da camada superficial seja proveniente de adubação fosfatada realizada com aplicação sobre a superfície do solo de fertilizantes. A concentração de fósforo nas camadas mais profundas do solo RLd-videira, em relação ao solo CHa-videira pode ser devido ao menor teor de argila (153 g kg^{-1} em comparação com 293 g kg^{-1} do CHa) e conseqüentemente menor teor de óxidos para reter o fósforo.

TABELA 1. Tipos, uso e características físico-químicas dos solos utilizados da região da Encosta Superior do Nordeste no Rio Grande do Sul

Solo	Uso	Camadas	Argila	pH água	MO	P	K	CTC _t	Ca	Mg
		Cm	g kg^{-1}	1:1	%	mg dm^{-3}		---- $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ----		
Cambissolo	Mata nativa	0 a 5	153	6,0	9,0	3,3	172	27	19,6	2,2
Húmico		5 a 10	203	6,1	5,2	1,2	146	17	12,3	1,2
alumínico		10 a 20	283	5,7	3,3	1,0	68	13	7,2	0,8
típico		0 a 20	233	5,7	4,8	1,1	99	16	9,8	1,1
Cambissolo	Videira	0 a 5	267	6,4	4,5	47,2	193	17	10,5	3,5
Húmico		5 a 10	337	6,5	2,7	3,4	113	13	7,4	2,7
alumínico		10 a 20	330	6,3	2,3	1,3	71	12	6,4	2,5
típico		0 a 20	293	6,4	3,4	22,1	122	15	8,7	2,7
Neossolo	Videira	0 a 5	130	6,5	3,0	41,4	321	16	9,7	3,4
Litólico		5 a 10	157	6,5	2,4	35,2	275	16	9,7	3,3
distrófico		10 a 20	180	6,5	1,3	7,0	254	16	9,1	3,4
típico		0 a 20	153	6,5	2,7	34,8	225	17	10,6	3,5

O pH no RLd-videira e CHa-videira é semelhante para todas as camadas avaliadas, o que não ocorreu com o solo CHa-mata, no qual o pH diminuiu nas camadas mais profundas (5,7 na camada 10-20 cm) (Tabela 1).

Os teores de cobre são distintos para os três solos e nas diferentes camadas dependendo do uso e do tipo de solo. No solo CHa-mata é baixo em todas as camadas. Nos solos RLd-videira e CHa-videira é alto, principalmente nos primeiros 5 cm do perfil (Figura 1 e 2), indicando que o uso de fungicidas cúpricos no controle de doenças da videira, por vários anos, proporcionou o acúmulo do cobre na superfície do solo.

No CHa-videira, o teor de Cu-extraível diminuiu muito em profundidade (Figura 1). Nas camadas 0-5 cm (271 mg kg^{-1}) e 5-10 cm (94 mg kg^{-1}), a concentração de cobre representa 94% do Cu-extraível presente nas três camadas. No solo RLd-videira, embora as duas camadas juntas indiquem o mesmo percentual do solo CHa, a camada 0-5 cm tem 60% (380 mg kg^{-1}) e a camada 5-10 cm 34% (212 mg kg^{-1}). Esta diferença provavelmente esteja relacionada à textura arenosa ao longo do perfil no RLd-videira e ao menor teor de MO deste solo. A matéria orgânica e o teor de óxidos (diretamente proporcional ao teor de argila) são os fatores mais importantes na retenção de cobre no solo. Como o maior teor de MO ocorre na camada de 0-5 cm (Tabela 1), espera-se sempre uma concentração de cobre maior nesta camada. Em geral, o maior teor de MO é benéfico para a retenção do cobre no solo, no entanto este também é complexado por compostos orgânicos dissolvidos (COD), o que aumenta os riscos de lixiviação do metal no perfil do solo (Moolenaar & Beltrami, 1998), principalmente no RLd-videira.

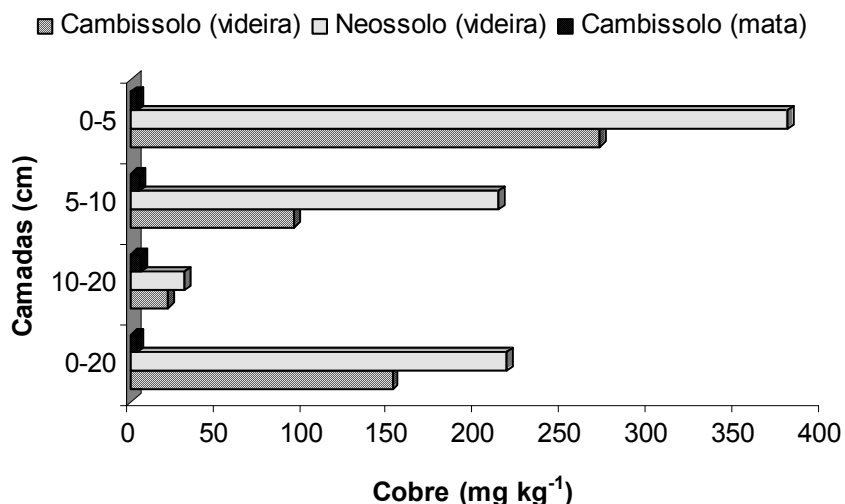


FIGURA 1. Distribuição em profundidade do teor de Cu-extraível com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ de um Cambissolo e um Neossolo cultivados com videira e um Cambissolo sob mata nativa, da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul.

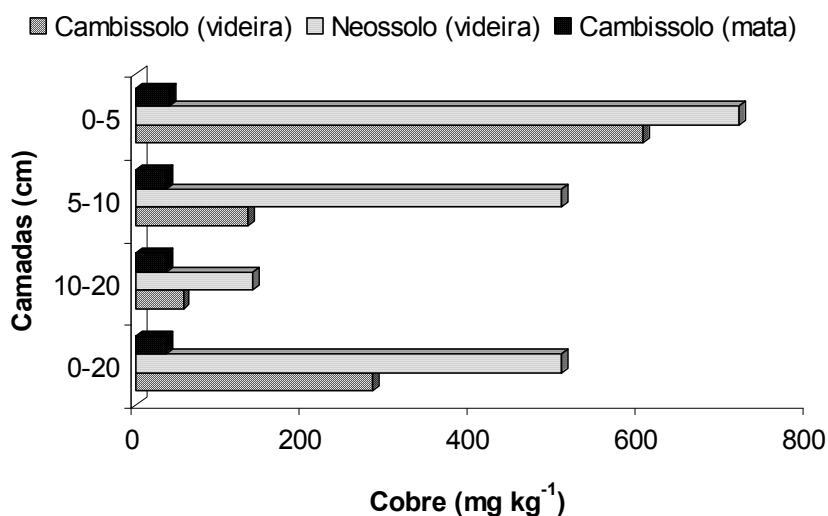


FIGURA 2. Distribuição em profundidade do teor de Cu-total extraído com solução HNO₃ – H₂O₂ (EPA 3050) de um Cambissolo e um Neossolo cultivados com videira e de um Cambissolo sob mata nativa, da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul.

Na camada de 0-20 cm, dos solos RLd-videira e CHa-videira, o teor de Cu disponível foi 217 e 151mg kg⁻¹ respectivamente; no entanto, a maior parte do Cu está localizada na camada superficial do solo (0-5 cm), como discutido anteriormente. Por estes dados, se observa a importância de avaliar

as concentrações de cobre no perfil do solo para observar o grau de contaminação. A distribuição do Cu no perfil do solo depende do manejo do parreiral e das características químicas, físicas e biológicas do solo (Brun et al., 1998), como também das atividades antrópicas que podem contribuir para redistribuição do Cu, pela erosão, lixiviação e revolvimento do solo (Yingming & Corey, 1993).

A Figura 2 apresenta o teor de Cu-total determinados nas diferentes profundidades pelo método USEPA 3050 (USEPA, 1986). Para os três solos verificou-se correlação positiva ($R^2 = 0,95$ $p > 0,01$) entre os teores de cobre extraível com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e de Cu-total extraído pela solução do método EPA 3050 nos solos contaminados. Em média, o teor de Cu do RLD-videira e do CHA-videira é 2,0 vezes mais alto na camada de 0-5 cm, 1,9 vezes na camada de 5-10 cm e 3,6 vezes na camada 10-20 para o Cu-total em relação ao Cu-extraível (Tabela 1).

O Cu-total obtido nas frações pela extração seqüencial e o obtido pela extração com EPA 3050 são diferentes em valores absolutos, mas apresentam alta relação (Tabela 2). Mesmo que os resultados do fracionamento não correspondam exatamente aos valores reais da quantidade nas diferentes frações, estes apresentam coerência em termos relativos, tendo em vista os possíveis erros a que estas metodologias estão sujeitas.

TABELA 2. Distribuição em profundidade de Cu-extraível em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, Cu-total com solução* de HNO₃ – H₂O₂ e Cu-fração** de dois solos cultivados com videira e um solo de mata nativa, da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul.

Prof. cm	CHA-videira			RLD-videira			CHA-mata		
	extraível	total	fração	extraível	total	fração	extraível	total	fração
	Cu (mg kg ⁻¹)								
0-5	271	605	671	380	718	895	3,0	40	44
5-10	94	133	146	212	507	625	4,0	35	35
10-20	21	58	72	31	138	149	5,4	35	39
0-20	151	281	347	217	507	561	3,9	35	47

*(EPA 3050 – USEPA, 1986);

** (Soma do Cu das frações da extração seqüencial).

O teor de Cu-total no CHA-mata variou entre 35 e 40 mg kg⁻¹ e na soma das frações entre 35 e 47 mg kg⁻¹ nas diferentes camadas (Tabela 2). É

possível concluir que esta faixa de valores representa os teores naturais deste elemento nestes solos. No entanto, nos solos CHa-videira e RLd-videira, as sucessivas aplicações de fungicidas à base de cobre aumentaram o teor deste, principalmente na camada superficial, a valores de 605 e 718 mg kg⁻¹ de Cu-total, respectivamente. Esses valores são semelhantes aos obtidos por Brun et al. (1998) e Parat et al. (2002).

O teor total de cobre da camada 10-20 cm do CHa-videira (58 mg kg⁻¹) é 1,6 vezes maior que o teor do CHa-mata, porém no solo RLd-videira, nesta mesma camada, é aproximadamente 4 vezes maior (138 mg kg⁻¹). Considerando que os solos com vinhedos não são, normalmente, revolvidos e que o cobre possui baixa mobilidade no solo, esse maior teor encontrado na camada 10-20 cm do solo RLd-videira pode ser explicado, em parte, por suas diferentes características físico-químicas. Contém metade do teor de argila e a concentração de cobre nas duas camadas acima é elevada, indicando a possibilidade de ter recebido uma quantidade maior de cobre do que o CHa-videira, conseqüentemente se deslocado para camadas mais profundas.

Nos três solos e em todas as camadas, o cobre nas frações solúvel e trocável é baixo (Figuras 3, 4 e 5), concordando com os resultados de Sposito et al. (1982) e Silveira (2002), que obtiveram em seus estudos valores de cobre, associados a estas duas frações inferiores a 5% do cobre total. No entanto, praticamente em todas as camadas, a quantidade de cobre solúvel é maior que a trocável. Em parte, isto pode ser devido a fração solúvel conter metais na forma de associação de precipitado metálico ou na água retida nos poros e sua extração baseia-se na liberação do metal na solução do solo. Na fração trocável, a extração é por mecanismo de troca iônica (metal adsorvido nos sítios por forças eletrostáticas) (Barra, 2005). Segundo Costa (2005), a fração solúvel pode incluir, em maior ou menor quantidade, espécies de metais complexadas tanto por ligantes orgânicos ou inorgânicos e não somente os metais na sua forma livre (hidratada).

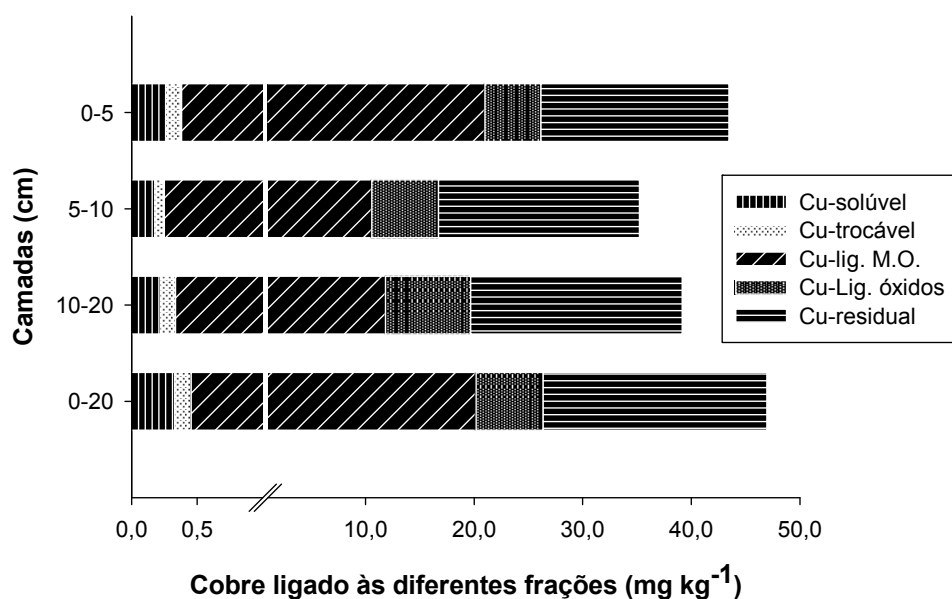


FIGURA 3. Cobre ligado às diferentes frações das camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 0-20 cm de um Cambissolo sob mata nativa, na região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul.

No solo CHa-mata, a maior quantidade de cobre foi obtida nas frações orgânica e residual (Figura 3). Na camada 0-5 cm, a maior quantidade foi obtida na fração orgânica, enquanto nas camadas mais profundas (5-10 e 10-20 cm) e na camada 0-20 cm foi obtida (aproximadamente 50%) na fração residual. Isso se deve, em parte, ao maior teor de matéria orgânica na camada 0-5 cm em relação às camadas mais profundas (Tabela 1) e também pela baixa quantidade de Cu neste solo. A quantidade de cobre ligado aos óxidos foi menor que 20% e o Cu-solúvel e o Cu-trocável inferior a 1% em todas as camadas desse solo. A maior parte do cobre neste solo, sob mata nativa, possivelmente é proveniente ainda da rocha matriz. Devido a isso, os maiores teores foram obtidos na fração residual.

Nos solos CHa-videira e RLD-videira, os maiores teores de Cu foram encontrados na fração óxidos e, em sequência, na fração matéria orgânica até 10 cm de profundidade e na residual na camada mais profunda analisada (Figuras 4 e 5). Estes resultados diferem dos obtidos por Nachtigall et al. (2007), utilizando os mesmos tipos de solos, no entanto, o teor de matéria orgânica das amostras utilizadas pelos autores citados é muito maior (85 e 94 g kg⁻¹ na camada 0-10 cm) do que o teor dos solos utilizados no presente estudo (30 e 45 g kg⁻¹ na camada 0-5 cm respectivamente). Isso explica, em parte, a

diferença, pois quanto maior a quantidade de matéria orgânica nos solos, maior a adsorção de cobre nesta fração. No entanto, quando a quantidade de cobre aumenta muito no solo, pode ocorrer a saturação dos grupos funcionais da MO, e esse ser adsorvido em outras frações. Segundo Barry et al. (1995), além da matéria orgânica, os óxi-hidróxidos de Fe e Al e os minerais de argila também são componentes que influenciam muito as reações de adsorção dos metais no solo.

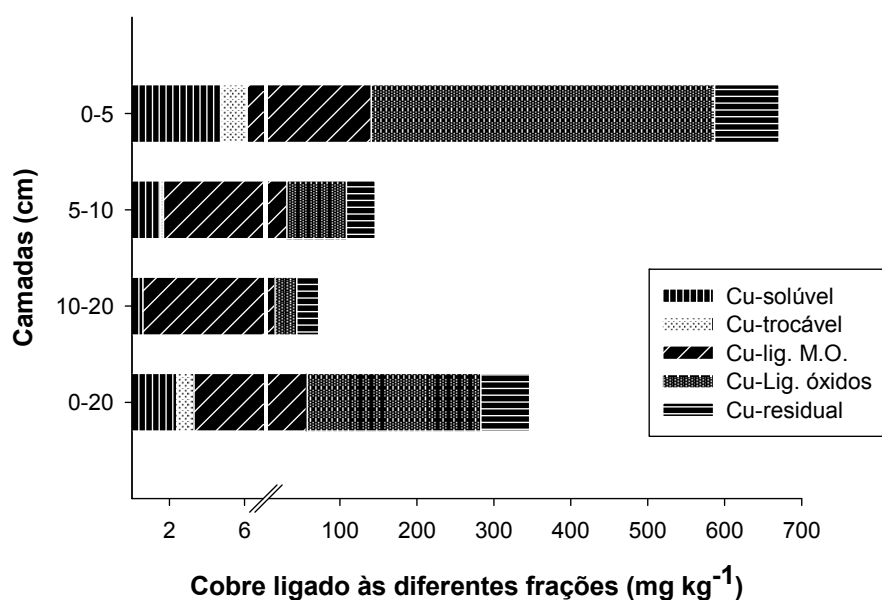


FIGURA 4. Cobre nas diferentes frações das camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 0-20 cm de um Cambissolo cultivado com videira, na região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul.

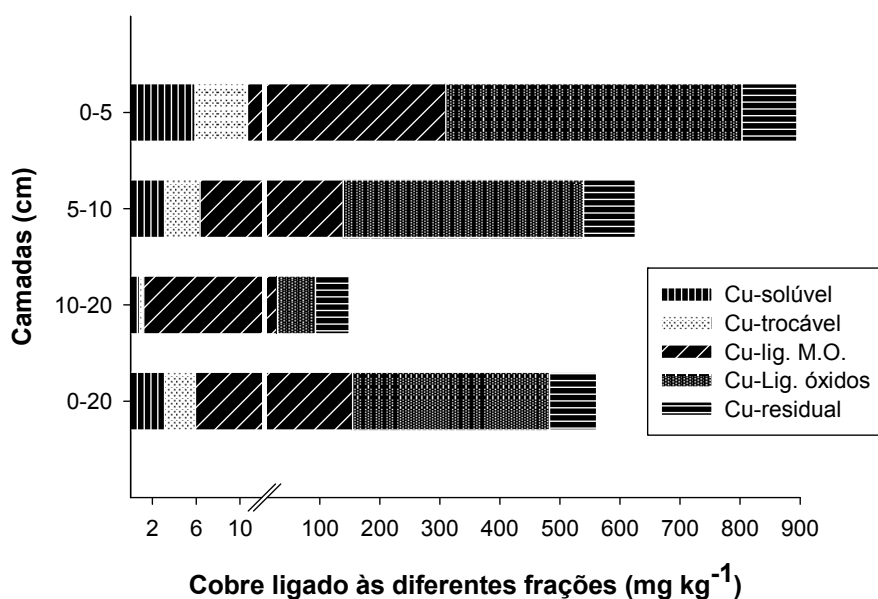


FIGURA 5. Cobre nas diferentes frações das camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 0-20 cm de um Neossolo cultivado com videira na região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul.

3.1.4. Conclusões

A aplicação de fungicida à base de cobre (sulfato de cobre) em videiras aumenta o teor de cobre no solo, e sua distribuição no perfil depende do tipo de solo e da magnitude das características presentes com capacidade de sorção;

A amostragem de solo na profundidade de 0 a 20 cm, pelos dados apresentados, pode não informar corretamente se um solo está, ou não, contaminado e tende a subestimar o teor das camadas superficiais e superestimar o das camadas mais profundas.

Observou-se um alto grau de relação entre a quantidade extraída de Cu com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e a extraída com solução de HNO₃ – H₂O₂ (EPA 3050).

A maior proporção do cobre do solo sob mata nativa está na fração residual, entretanto, em solos sob cultivo de videira que receberam altas doses de cobre via tratamentos fúngicos, está ligado, principalmente, aos óxidos e hidróxidos.

3.2. ESTUDO II

Desenvolvimento de diferentes espécies de plantas em solos da Encosta Superior do Nordeste do RS cultivados ou não com videira com aplicação de fungicida à base de cobre

3.2.1. Introdução

A contaminação dos solos por metais pesados ocorre, em geral, pela disposição de resíduos industriais ou urbanos e é evidente quando há um efeito negativo sobre o desenvolvimento das plantas ou quando os mananciais são contaminados, o que pode ocorrer pela lixiviação no perfil do solo ou pelo escorimento superficial da água. Em geral, não ocorre contaminação quando são adicionados ao solo os nutrientes de plantas, pois estes são essenciais e, devido ao custo, são aplicados em quantidades apenas necessárias. No entanto, em situações em que são adicionados esterco, lodo de esgoto tratado ou produtos fitossanitários, é possível que ocorra a aplicação, principalmente de Zn e Cu, em altas quantidades.

Em áreas vitícolas do Rio Grande do Sul, pela disponibilidade, facilidade de aplicação e custo baixo, os fungicidas à base de cobre têm sido utilizados por décadas. A consequência disso é que a maioria dos solos cultivados com videiras na região da Serra gaúcha apresenta altas quantidades de cobre (Giovannini, 1997; Brun et al., 1998; López – Mosquera et al., 2000). Em geral os teores naturais de cobre nos solos brasileiros são baixos (Abreu et al., 2001). Em solos cultivados sem aporte do metal, variam entre 5 e 40 mg kg⁻¹ (Jackson, 1964). Valores entre 60 e 125 mg kg⁻¹ de cobre total podem ser

considerados excessivos para muitas espécies vegetais (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

O cobre é um nutriente essencial para o crescimento e o desenvolvimento das plantas; quando em níveis adequados desempenha importante papel na nutrição mineral, bioquímica e fisiológica dessas. Sua mobilidade dentro das plantas é limitada e dependente do estado nutricional em relação à sua disponibilidade e a de outros nutrientes no solo. Na maioria das plantas, a translocação das raízes para a parte aérea jovem é lenta, devido à alta energia de ligação do cobre com as paredes celulares.

O acúmulo de cobre nos solos pode causar fitotoxicidade em plantas quando acima do limite tolerável, no entanto depende tanto da espécie vegetal quanto das propriedades do solo. A própria planta pode modificar a mobilidade química do elemento pela alteração da biodisponibilidade do metal (Marschner, 1995; Hinsinger, 1998; McLaughlin et al., 1998 e Hinsinger, 2000) e/ou da eficiência de absorção de cobre pelas raízes (Nambiar, 1976).

A maioria dos estudos de avaliação da contaminação com cobre em solos é feita pela determinação deste presente na parte aérea das plantas. No entanto, na maior parte das plantas, o conteúdo de Cu na parte aérea é muito baixo (Haq et al., 1980; Gupta & Aten, 1993 e Lebourg et al., 1996), e o conhecimento dos mecanismos de transferência de Cu das raízes para a parte aérea das plantas ainda é insipiente (Pitch & Scholz, 1996). A translocação é provavelmente controlada pelo metabolismo do nitrogênio, e os transportadores de Cu no xilema são possivelmente aminoácidos com os quais o cobre seria quelatado (Loue, 1993 e Marschner, 1995). Em solos contaminados, há a tendência do cobre se acumular nas raízes sem ser translocado para a parte aérea (Lepp et al., 1984; Balsberg Pahlson, 1989). A avaliação do efeito de altas concentrações de cobre no solo sobre as plantas pode ser feita pelo desenvolvimento radicular e pela interferência na absorção de outros nutrientes pela raiz (Alva et al., 1993).

A concentração de cobre nas raízes pode, no entanto, ser considerada um bom indicador da capacidade da disponibilidade de cobre do solo para as plantas. Em termos de fitotoxicidade para as plantas, o acúmulo de Cu na raiz pode ser relevante e mais sensível do que o acúmulo na parte aérea. Na raiz, a concentração não é necessariamente homogênea em toda a

massa seca. Para alguns elementos, pode ocorrer acúmulo na região da parede celular (apoplasto) e/ou no interior das células (simplasto). A parede celular das raízes é local importante de retenção de metais pesados nas plantas devido à quantidade pequena de íons ligantes (Hayens, 1980; Leita et al., 1996). No entanto, embora a grande afinidade pelas cargas negativas divalentes dos componentes da parede celular da raiz, grande proporção do cobre pode ser adsorvida pelas raízes na região do apoplasto (Fitter, 1997). Segundo Wissenmier et al. (1987), as células das raízes podem produzir secreções que formam calosidades com a capacidade de quelar o cobre na parede celular (apoplasto) quando este está em altas concentrações.

Sintomas de toxidez nas plantas, tanto nas raízes quanto nas folhas, podem ser observados em solos com altas concentrações de cobre. Porém a magnitude depende do tipo de planta e de solo. Nas folhas se pode observar clorose intervenal (clorose induzida por Fe), como observado por Michaud et al. (2007) em trigo cultivado em solos calcários contaminados por cobre. As plantas com sintomas apresentaram maiores concentrações de Cu e menor de Fe nas raízes em relação às plantas que não apresentaram sintomas, sugerindo que a fitotoxicidade de Cu pode ter prejudicado a absorção de Fe, induzindo à sua deficiência. Nas raízes, os sintomas de toxidez são, em geral, nanismo, ramificação anormal, espessamento, coloração escura e redução do alongamento (Marschner 1995; Llugany et al., 2003; Sheldon & Menzies, 2005; Kopittke & Menzies, 2006) e sintomas semelhantes aos da toxidez por alumínio (Marschner, 1995; Parker, 1995; Kinraide et al., 2004).

A adição de matéria orgânica (dejetos de animais) ao solo pode ser uma das alternativas para se reduzir os impactos da toxidez de cobre. Este pode ser complexado pela matéria orgânica que, em grande quantidade, pode diminuir a presença de íon cobre livre, considerado o mais fitotóxico. O efeito, no caso de adição de dejetos pode ser interativo pela diminuição do dano causado por cobre e pelo fornecimento de nitrogênio com favorecendo o desenvolvimento das plantas.

Os materiais orgânicos, quando aplicados ao solo, podem contribuir para o complexo de cargas elétricas, elevando a capacidade de troca catiônica (CTC) do mesmo. Isso foi observado por Rodella et al. (1995) em que a incorporação de esterco de galinha ao solo elevou sua CTC e isso pode

influenciar nos mecanismos de adsorção específica e não específica com íons metálicos. Alleoni et al. (2003) verificaram que a adição de cama-de-aves a dois solos com alta concentração de cobre aumentou o teor de carbono orgânico, porém não diminuiu a disponibilidade de cobre. De acordo com os autores, houve ao mesmo tempo uma contribuição da cama-de-aves no fornecimento de cobre e uma redução de disponibilidade, à taxa semelhante, de modo a não alterar a disponibilidade líquida.

Os objetivos deste trabalho foram: a) avaliar a capacidade de cinco espécies vegetais de se desenvolverem em dois solos contaminados com cobre e um solo sob mata nativa; b) avaliar o efeito da aplicação de cama-de-aves na disponibilidade e absorção do cobre por plantas de aveia.

3.2.2. Material e Métodos

Os experimentos foram conduzidos nas dependências do Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia - UFRGS, em Porto Alegre, RS. Foram utilizados três solos, sendo dois contaminados com cobre [Neossolo Litólico distrófico típico (RLd) e Cambissolo Húmico alumínico típico (CHa)] e um não contaminado proveniente de mata nativa [Cambissolo Húmico alumínico típico (CHa)]. As unidades experimentais foram constituídas por três camadas de solo de 0-5, 5-10 e 10-20 cm colocadas individualmente em vasos; uma unidade experimental composta pela camada 0-20 cm (homogeneizada) e outra composta pelas três camadas anteriores sobrepostas no vaso na sequência idêntica à do campo (0-5; 5-10; 10-20 cm). Foram conduzidos três experimentos, um para o cultivo da aveia (*Avena strigosa*) e um para o do milho (*Zea mays*) utilizando vasos com capacidade de 5 L preenchidos com 4 kg de solos; e um para o cultivo da videira (*Vitis vinifera*) (porta enxerto Pausen 1103) com sucessão de cenoura (*Daucus carota*) e de nabo (*Brassica rapa*) em vasos com capacidade de 9 litros, preenchidos com 8 kg de solo. No cultivo da cenoura e do nabo, o tratamento que simulava o campo no experimento com videira (0-5-10-20 cm) foi revolvido misturando-se as camadas. Isso ocorreu devido à retirada das raízes da videira para a avaliação. Antes de cada semeadura ou plantio, os nutrientes NPK foram adicionados no dobro da

quantidade recomendada para cada cultura pela CQFS (CQFS-RS/SC, 2004), sendo o N aplicado parte na semeadura ou plantio das culturas, e parte parcelada em duas vezes, em cobertura, para aveia e milho e uma vez para videira, cenoura e o nabo. O delineamento experimental utilizado foi completamente casualizado com três repetições.

No cultivo da aveia, foi incluído um tratamento com cama-de-aves nos três tipos de solos e em cada profundidade. A caracterização físico-química da cama-de-aves foi feita conforme metodologia descrita em Tedesco et al. (1995) para resíduos (Apêndice 5). Foi aplicado o equivalente a 5 t ha^{-1} em base seca correspondendo a 10 g de cama-de-aves por unidade experimental. A aveia, o milho e o nabo foram cultivados pelo período de 60 dias; a videira e a cenoura, por 90 dias. Na colheita, a parte aérea das plantas foi cortada e secada em estufa a $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ até atingir o peso constante, para determinação da massa seca.

As raízes de aveia, milho e videira foram coletadas, lavadas e secas em estufa de ar forçado à temperatura de $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para determinação da massa seca. Nas raízes de aveia do tratamento da camada 0-5 cm, antes de serem secas em estufa, foram retiradas três sub-amostras por unidade experimental para determinação do comprimento e área total de raízes. A determinação do comprimento e área total de raízes foi realizada com o programa SIARCS 3.0-EMBRAPA (Jorge & Crestana, 1994), e o diâmetro médio, por cálculo. Os tubérculos da cenoura foram cuidadosamente lavados para a retirada de qualquer resíduo de solo e, após, foi retirada uma porção externa de 2 mm de espessura considerada casca. Esta fração (casca) e a parte interna foram secas em estufa de ar forçado à temperatura de $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para posterior análise. As raízes de nabo, após serem lavadas, foram armazenados a $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, para posterior determinação do cobre nas regiões apoplástica e simplástica.

Após o período de secagem, a parte aérea de todas as espécies e as raízes da aveia, do milho, da videira e da cenoura foram quantificadas, moídas e analisadas para os nutrientes Cu, Zn, Fe, Mn, P, K, Ca e Mg, conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995). Nas raízes do nabo, foi feita a determinação do Cu-apoplasto e Cu-simplasto, conforme a metodologia descrita por Chaignon & Hinsinger (2003).

3.2.3. Resultados e Discussão

O crescimento e o desenvolvimento das plantas variaram, para as diferentes espécies, em função da quantidade de cobre em cada solo e respectiva camada avaliada. Clorose internerval das folhas, com intensidade progressiva no tempo, foi observada principalmente nas gramíneas, com consequente redução do crescimento. Nos casos com maior intensidade (nos dois tratamentos com maior teor de cobre no solo), por exemplo, o nabo, não foi possível obter material para análise, devido à necrose e morte das folhas.

TABELA 3. Massa seca da parte aérea de quatro espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas	Cu solo	Aveia	Milho	Videira	Cenoura	Nabo
Espessura (cm)	mg kg ⁻¹	----- mg kg ⁻¹ -----				
CHA- videira						
0-20	151	8,6 ab	4,4*	11,4*	6,2*	4,2*
0-5;5-10;10-20	232;65;14	11,0 a	5,8	10,3	5,6	5,3
0-5	232	7,4 b	5,4	12,6	7,7	2,9
5-10	65	8,5 b	3,8	8,9	5,3	5,4
10-20	14	7,5 b	3,4	9,8	4,6	4,3
Média		8,6	4,6 b	10,6 b	5,9	4,4 b
RLd-videira						
0-20	202	5,1 c	4,2*	11,9*	10,6*	1,7 b
0-5;5-10;10-20	252;212;31	10,5 a	5,4	9,2	6,9	5,1 a
0-5	252	3,9 c	4,9	13,0	5,5	-
5-10	212	7,7 b	7,9	14,3	7,7	-
10-20	31	8,2 ab	7,6	12,7	9,1	4,9 a
Média		7,1	6,0 b	12,2 b	8,0	3,9 b
Cha-mata						
0-20	0,4	9,5 b	7,3 ab	18,5 ab	10,3 ab	9,1*
0-5;5-10;10-20	0,4;0,4;0,4	12,3 a	11,5 a	19,4 a	6,3 ab	8,9
0-5	0,4	13,5 a	10,5 a	23,2 a	14,9 a	9,6
5-10	0,4	9,1 b	8,8 ab	17,7 b	6,9 ab	9,6
10-20	0,4	7,3 b	5,6 b	12,3 b	1,6 b	8,7
Média		10,3	8,8 a	18,2 a	8,0	9,2 a

¹Cambissolo (Cha-videira) e Neossolo (RLd-videira) cultivados com videira e Cambissolo (Cha-mata) sob mata nativa;

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05);

* Não tem diferenças significativas;

- Sem desenvolvimento de plantas.

As plantas de milho, de videira e de nabo apresentaram redução no crescimento e no desenvolvimento nos solos com histórico de cultivo de videira (CHa-videira e RLd-videira). Na Tabela 3, observa-se o efeito da concentração do cobre no rendimento de massa seca (MS) da parte aérea das plantas. Na média dos solos, a redução da MS nas raízes foi observada somente no solo CHa-videira e apenas nas plantas de milho e de videira (Tabela 4).

As diferenças observadas no rendimento de massa seca da parte aérea e das raízes em relação ao tipo de solo e à camada avaliada foram significativas na aveia para os três solos estudados; no milho, videira e cenoura houve diferenças para o solo CHa-mata; no nabo foi observada diferença na massa seca das folhas, e na cenoura, somente na massa seca das raízes no solo RLd-videira (Tabelas 3 e 4). Nos solos CHa-videira e RLd-videira e para as culturas que apresentaram diferenças significativas, o maior rendimento de MS foi obtido na camada que representou o campo (0-5-10-20 cm; Tabelas 3 e 4). Nesse tratamento, as raízes se desenvolvem na primeira camada (0-5 cm) numa primeira fase. Logo a seguir, atingem a camada 5-10 cm e posteriormente 10-20 cm. Assim, a parte das raízes que se desenvolve nas camadas mais profundas absorve nutrientes em quantidades suficientes para o bom desenvolvimento das plantas e não apresentam sintomas de toxidez de Cu ou deficiência nutricional (ou esta não é perceptível pelas técnicas de avaliação utilizadas). No solo CHa-mata, o menor rendimento de MS da parte aérea e de raízes, em todas as espécies estudadas, foi obtido no tratamento da camada 10-20 cm (Tabelas 3 e 4); possivelmente devido ao menor teor de matéria orgânica, pH mais baixo e à menor quantidade de nutrientes no solo em relação aos outros tratamentos.

TABELA 4. Massa seca de raízes de quatro espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas	Cu solo	Aveia	Milho	Videira	Cenoura
Espessura (cm)	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹			
		CHA- videira			
0-20	151	2,5 ab	2,2*	13,8*	13,4*
0-5;5-10;10-20	232;65;14	2,8 ab	3,1	11,6	15,9
0-5	232	3,4 a	2,8	15,8	19,3
5-10	65	2,2 b	2,0	10,9	20,8
10-20	14	2,4 ab	2,0	10,9	14,6
Média		2,6	2,4 b	12,6 b	16,8
		RLd-videira			
0-20	202	2,2 b	2,7*	16,1*	13,4 ab
0-5;5-10;10-20	252;212;31	3,2 a	3,3	11,3	25,5 a
0-5	252	2,1 b	2,4	17,7	2,9 b
5-10	212	3,1 ab	4,4	17,9	13,6 ab
10-20	31	2,9 ab	3,9	16,7	21,8 ab
Média		2,7	3,3 a	16,0 a	15,4
		Cha-mata			
0-20	0,4	2,8 b	3,9 ab	17,6 ab	21,7 a
0-5;5-10;10-20	0,4;0,4;0,4	2,5 b	4,1 ab	16,1 ab	21,9 a
0-5	0,4	4,6 a	4,8 a	21,2 a	25,3 a
5-10	0,4	2,5 b	4,1 ab	17,6 ab	14,6 ab
10-20	0,4	2,6 b	2,8 b	10,9 b	1,2 b
Média		3,0	3,9 a	16,7 a	16,9 a

¹Cambissolo (Cha-videira) e Neossolo (RLd-videira) cultivados com videira e Cambissolo (CHa-mata) sob mata nativa;

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$);

* Não tem diferenças significativas

O teor de cobre na MS da parte aérea das plantas foi significativamente diferente nos solos CHa-videira e RLd-videira entre as espécies estudadas e nos tratamentos para cada espécie (Tabela 5). Na comparação entre solos, observa-se que nesses o teor de cobre na MS da parte aérea do milho e do nabo, em média, foi maior, porém os valores não diferiram estatisticamente entre si. Na aveia, o maior teor de cobre foi observado no solo CHa-videira; na cenoura, no solo RLd-videira; e na videira, no solo CHa-mata.

TABELA 5. Teor de cobre na massa seca da parte aérea de cinco espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Cu solo mg kg ⁻¹	Aveia	Milho	Videira	Cenoura	Nabo
----- mg kg ⁻¹ -----						
CHA- videira						
0-20	151	10,1 bB	16,5 abB	4,1 abB	12,1 abB	55,5 aA
0-5;5-10;10-20	232;65;14	6,9 bcAB	12,1 bAB	3,7 bB	11,8 abAB	21,8 abA
0-5	232	16,8 aB	22,0 aB	5,6 aB	21,1 aB	64,5 aA
5-10	65	6,6 cB	15,9 bAB	3,7 bB	10,3 bB	32,2 abA
10-20	14	5,2 cA	11,9 bA	3,5 bA	6,3 bA	7,4 bA
Média		14,9 a	15,7 a	4,1 b	12,3 b	36,2 a
RLd-videira						
0-20	202	14,3 bB	18,1 aB	5,0 aB	15,9 bcB	72,6 aA
0-5;5-10;10-20	252;212;31	8,9 cdB	14,5 aB	3,9 abB	12,7 bcB	32,9 abA
0-5	252	24,4 aA	19,2 aAB	5,6 aB	33,8 aA	-
5-10	212	10,1 cB	14,9 aB	4,5 abB	19,9 bA	-
10-20	31	6,3 dA	13,7 aA	3,1 bA	8,0 cA	9,3 bA
Média		11,1 b	16,1 a	4,4 b	18,1 a	38,3 a
Cha-mata						
0-20	0,4	7,4*	8,7*	6,0*	6,3*	4,7*
0-5;5-10;10-20	0,4;0,4;0,4	7,2	9,1	6,9	6,8	4,7
0-5	0,4	7,7	8,4	5,7	9,4	4,9
5-10	0,4	7,8	7,8	7,4	6,5	4,3
10-20	0,4	6,7	7,5	5,5	7,8	3,7
Média		7,0 c	8,3 b	6,3 a	7,3 c	4,5 b

¹Cambissolo (CHA-videira) e Neossolo (RLd-videira) cultivados com videira e Cambissolo (CHA-mata) sob mata nativa;

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05);

* Não tem diferenças significativas.

- Sem desenvolvimento de plantas.

No solo CHA-videira, o nabo foi a espécie que maior quantidade de cobre acumulou na massa seca da parte aérea, entre as cinco estudadas. As diferenças entre as espécies de plantas não foram significativas somente no tratamento 10-20 cm (Tabela 5), possivelmente devido ao teor mais baixo de cobre nessa camada em relação aos outros tratamentos desse solo. No solo RLd-videira, as maiores concentrações de cobre na massa seca da parte aérea foram observadas nas plantas de nabo (72,6 e 32,9 mg kg⁻¹, respectivamente) para os tratamentos 0-20 e o 0-5-10-20 cm. Na camada 0-5 cm, a maior concentração de cobre ocorreu na aveia e na cenoura (24,4 e 33,8 mg kg⁻¹, respectivamente) e na camada 5-10 cm, na cenoura (19,9 mg kg⁻¹). No

tratamento 10-20 cm do solo RLd-videira, e em todos os tratamentos do CHa-mata, não se observaram diferenças no teor de cobre na massa seca da parte aérea entre as espécies estudadas (Tabela 5).

Em cada espécie de planta, na comparação entre os tratamentos, o teor de cobre da parte aérea foi maior naqueles que apresentam maior quantidade de cobre no solo. O tratamento da camada 0-5 cm dos solos CHa-videira e RLd-videira foi o que apresentou maior teor de cobre na MS da parte aérea de todas as espécies. A cultura nabo não se desenvolveu nas camadas 0-5 e 5-10 cm do solo RLd-videira devido à excessiva quantidade de cobre. Os teores mais elevados deste nutriente foram obtidos na camada 0-20 cm ($72,6 \text{ mg kg}^{-1}$). Em geral, o teor de cobre considerado normal na MS da parte aérea das plantas não ultrapassa 20 mg kg^{-1} (Bowen, 1979) podendo variar entre 20 e 100 mg kg^{-1} segundo Kabata-Pendias & Pendias (2001). Acima desses valores, são concentrações consideradas críticas, podendo ocorrer toxidez em várias espécies. Na Suíça (Saefl, 1998), consideram-se tóxicos os níveis que reduzem em 25% o crescimento de plantas; já nos Estados Unidos (King, 1996), a USEPA considera fitotóxico quando a concentração do elemento causar uma diminuição de 50% no crescimento das plantas.

No solo CHa-mata, cujo teor de cobre é baixo em todas as camadas avaliadas, não houve diferenças significativas de concentração de cobre na MS da parte aérea entre os tratamentos e nem entre as espécies (Tabela 6). Para aveia, milho, videira, cenoura e nabo, os teores médios obtidos nas diferentes camadas do CHa-mata 7,0; 8,3; 6,3; 7,3 e $4,5 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente, são considerados teores normais. Nos solos CHa-videira e RLd-videira, os valores nas folhas das espécies avaliadas foram maiores e em alguns tratamentos ultrapassaram 20 mg kg^{-1} , podendo ou não serem considerados fitotóxicos.

O teor de cobre nas raízes variou significativamente, sendo maior para os solos contaminados do que no solo natural (Tabela 6). Na média dos três solos estudados, o teor de cobre nas raízes para todas as espécies cultivadas foi maior no RLd-videira. Os menores valores foram observados no solo CHa-mata (Tabela 6). Os valores obtidos são considerados normais para essas espécies de plantas quando cultivadas em solos não contaminados por cobre.

TABELA 6. Teor de cobre na massa seca de raízes de cinco espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas	Cu solo	Aveia	Milho	Videira	Cenoura	Nabo
Espessura (cm)	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹				
CHA- videira						
0-20	151	203 bA	239 bA	54 abB	16 B	30 abB
0-5;5-10;10-20	232;65;14	115 cAB	193 bA	29 bBC	19 C	22 abBC
0-5	232	291 aB	457 aA	93 aC	18 C	78 aC
5-10	65	74 cAB	127 bA	30 bB	15 B	21 bB
10-20	14	31 cA	50 bA	14 bA	8 A	9 bA
Média		143 b	213 b	44 b	15 b	32 a
RLd-videira						
0-20	202	403 bB	502 aA	97 aC	19 bcC	48 aC
0-5;5-10;10-20	252;212;31	229 cdA	157 bA	41 bcB	19 bcB	36 aB
0-5	252	512 aA	578 aA	131 aB	34 aC	-
5-10	212	263 cA	253 bA	82 abB	29 abB	-
10-20	31	149 dA	136 bA	20 cB	10 cB	11 bB
Média		311 a	325 a	74 a	22 a	32 a
Cha-mata						
0-20	0,4	31*	21*	15	12	6
0-5;5-10;10-20	0,4;0,4;0,4	33	17	17	11	6
0-5	0,4	37	20	16	11	6
5-10	0,4	27	21	25	11	7
10-20	0,4	27	20	24	8	6
Média		31 c	20 c	19 c	10 c	6 b

¹Cambissolo (CHA-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHA-mata); Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05);

* Não tem diferenças significativas;

- Sem desenvolvimento de plantas.

Os resultados mostram que a concentração de cobre na massa seca das raízes nas espécies milho e aveia é muito maior que nas demais. Isso ocorre principalmente quando há grande disponibilidade de cobre no solo, como nos solos CHA-videira e RLd-videira. Os maiores valores de cobre na MS de raiz foram observados na cultura do milho, nos solos CHA-videira e RLd-videira em todos os tratamentos, e os menores foram observados na cenoura nesses mesmos solos. No tratamento 10-20 cm do solo CHA-videira, os teores de cobre não diferiram entre as espécies e foram relativamente menores que os demais tratamentos por ser baixa a concentração de cobre nessa camada (21 mg kg⁻¹). No RLd-videira, nesse tratamento, foram observadas diferenças

entre as espécies com os maiores teores na aveia e no milho, cujos resultados não diferiram entre si.

Os resultados mostram que os maiores teores de cobre foram obtidos na MS das raízes da aveia e do milho, principalmente nos solos com maior disponibilidade de cobre (CHa-videira e RLd-videira). Na videira, o teor foi baixo e menor ainda nas culturas cenoura e nabo. Essas diferenças podem estar relacionadas à morfologia das raízes. As raízes das gramíneas, mais finas e em maior quantidade, têm a capacidade de absorver mais cobre e, conseqüentemente acumular no tecido. A videira tem raízes mais grossas, conseqüentemente menor área de contato com o solo. A cenoura e o nabo, sendo raízes mais grossas, têm a menor área de contato com o solo entre as espécies estudadas. Conseqüentemente, menor quantidade de cobre é absorvido pelas raízes em relação às raízes de gramíneas.

O cobre não é retido de modo semelhante nas raízes das diferentes espécies (Antosiewicz, 1992) e a reação destas ao excesso de cobre é diferenciada em função do tipo de solo. Segundo McBride (1994), metais absorvidos na forma catiônica, como Zn, Cu, Pb e Mn, translocam-se pouco para a parte aérea. Isso pode ser correto para muitas espécies vegetais. No entanto, a maior translocação de cobre para a parte aérea ocorreu nas culturas nabo e cenoura, principalmente nos solos com alta disponibilidade de cobre (CHa-videira e RLd-videira). Essa maior translocação não foi observada quando o nabo foi cultivado no solo CHa-mata. Verifica-se, portanto, que a translocação depende da espécie vegetal, da concentração de cobre e possivelmente do tipo de solo.

As espécies com capacidade de acumular o cobre nas raízes, sem translocá-lo para a parte aérea, têm mecanismos de tolerância e podem subsistir melhor em meio adverso com altas concentrações de cobre do que aquelas cuja translocação é maior (Baker, 1981). A maior sensibilidade ao cobre da cultura nabo pode ser verificada nos tratamentos 0-5 e 0-10 cm do solo RLd-videira, em que não houve qualquer desenvolvimento da planta.

Os resultados da Tabela 7 mostram que o teor de cobre na MS da parte aérea da aveia foi maior, em geral, para os tratamentos com cama-de-aves, nos solos com alta disponibilidade de cobre (CHa-videira e RLd-videira). Isso não ocorreu no solo CHa-mata, cujos resultados foram semelhantes em

ambos os tratamentos. No tratamento de 0-5 cm, com maior quantidade de cobre no solo, o teor deste na MS da parte aérea e de raízes não diferiu significativamente com a adição de cama-de-aves nos dois solos contaminados. Entretanto, para os outros tratamentos foram observados maiores teores de cobre quando se adicionou a cama-de-aves. Neste caso, há também um efeito indireto, pois a fertilidade da camada 0-5 cm é maior do que a das outras camadas. Assim, com maior desenvolvimento radicular houve também maior absorção.

TABELA 7. Efeito da cama-de-aves no teor de cobre da massa seca da parte aérea e de raízes de aveia cultivada em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas Espessura (cm)	Cama-de-aves					
	Sem		Com		Sem	
	CHa-videira		RLd-videira		CHa-mata	
	----- Cobre na MS da parte aérea (mg kg ⁻¹) -----					
0-20	10,1 B	16,0 A	14,3 B	23,1 A	7,4*	7,1
0-5-10-20	6,9 B	11,6 A	8,9 B	12,2 A	7,2	6,3
0-5	16,8 A	19,1 A	24,4 A	24,2 A	7,7	6,9
5-10	6,6 B	10,8 A	10,1 B	16,9 A	7,8	6,6
10-20	5,2 B	7,8 A	6,3 B	8,9 A	6,7	6,6
	----- Cobre na MS de raízes (mg kg ⁻¹) -----					
0-20	203 *	181	403 A	345 A	31*	36
0-5-10-20	115	94	229 A	224 A	33	33
0-5	291	245	512 A	481 A	37	56
5-10	74	80	263 B	363 A	27	38
10-20	31	36	149 A	123 A	27	32

¹Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata); Médias seguidas de mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Na Tabela 8 são mostrados os resultados de comprimento, área e diâmetro médio de raízes com e sem a adição de cama-de-aves. Nos solos com alta disponibilidade de cobre, esses parâmetros não diferiram estatisticamente entre si. No solo CHa-mata, houve diferença significativa para os três parâmetros avaliados.

TABELA 8. Efeito de cama-de-aves no comprimento, área e diâmetro de raízes de aveia cultivada na camada 0-5 cm de espessura de solos contaminados e não contaminados com cobre

Solos	Sem cama-de-aves	Com cama-de-aves
	Comprimento de raízes por vaso (m)	
Cambissolo	324 ab A	397 b A
Neossolo	261 b A	353 b A
Mata	435 a B	534 a A
	Área de raízes por vaso (cm ²)	
Cambissolo	1394 b A	1860 b A
Neossolo	1137 b A	1521 b A
Mata	2237 a B	2823 a A
	Diâmetro de raízes (mm)	
Cambissolo	1,03 ab A	1,26 b A
Neossolo	0,83 b A	1,12 b A
Mata	1,39 a B	1,70 a A

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Na Tabela 9 são mostrados os dados de teor de cobre na região apoplástica e simplástica de raízes de nabo. Tanto o teor de Cu-apoplasto como o de Cu-simplasto foram maiores nos solos contaminados que no natural. No solo CHa-videira, o teor de Cu-apoplasto e simplasto foi maior no tratamento 0-5 cm do que nos outros tratamentos. No solo RLd-videira, o tratamento 10-20 cm foi menor e no CHa-mata não teve diferenças. Entre os solos, os teores de Cu-apoplasto e Cu-simplasto foram diferentes no tratamento 0-5 cm, com maior teor no CHa-videira (16,8 e 61,2 mg kg⁻¹, respectivamente) e menor teor no CHa-mata (2,2 e 4,2 mg kg⁻¹, respectivamente).

A porcentagem do Cu-simplasto foi maior em relação ao Cu-apoplasto em todos os tratamentos, nos três solos estudados (Tabela 10). As diferenças são maiores no solo CHa-videira seguido do RLd-videira, enquanto no solo CHa-mata alguns tratamentos se aproximam de 50% em cada parte. Segundo Iwasaki et al. (1990), a maior parte do cobre da raiz está ligada à parede celular das raízes (apoplasto), o que contradiz os resultados obtidos neste estudo.

TABELA 9. Teor de cobre nas regiões apoplástica e simplástica de raízes de nabo cultivado em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas	Cambissolo (videira)	Neossolo (videira)	Cambissolo (mata)
Espeçura (cm)	----- mg kg ⁻¹ -----		
	Cu-apoplasto		
0-20	4,2 abA	9,9 aA	3,0 aA
0-5-10-20	3,9 abA	7,7 aA	2,2 aA
0-5	16,8 aA	-	2,2 aB
5-10	3,7 abA	-	2,7 aA
10-20	2,2 bA	2,7 bA	2,1 aA
Média	6,1 A	6,8 AB	2,4 B
	Cu-simplasto		
0-20	25,8 abA	38,4 aA	3,4 aA
0-5-10-20	18,4 abA	27,9 aA	3,5 aA
0-5	61,2 aA	-	4,2 aB
5-10	17,1 bA	-	4,1 aA
10-20	6,3 bA	8,3 bA	4,0 aA
Média	25,8 A	24,8 A	3,8 B

¹Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata);
Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05);
- Sem desenvolvimento de plantas.

TABELA 10. Distribuição de cobre na região apoplástica e simplástica de raízes de nabo cultivado em diferentes camadas de 3 solos da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas	Cambissolo (videira)		Neossolo (videira)		Cambissolo (mata)	
	----- % -----					
(cm)	Apop.	Simp.	Apop.	Simp.	Apop.	Simp.
0-20	14	86	21	79	47	53
0-5-10-20	17	83	22	78	38	62
0-5	21	79	Ns	Ns	34	66
5-10	18	82	Ns	Ns	40	60
10-20	26	74	24	76	35	65

3.2.4. Conclusões

A resposta das plantas às diferentes concentrações de cobre no solo depende da espécie utilizada e do tipo de solo. As gramíneas tendem a acumular maior quantidade de cobre nas raízes com menor translocação para a parte aérea.

A translocação de cobre das raízes para a parte aérea é baixa na cultura da videira. Das espécies estudadas, a cenoura e o nabo são as que mais translocaram cobre para a parte aérea.

A adição de cama de aviário aumentou o teor de cobre nas folhas de aveia cultivadas nos CHa-videira e RLd-videira, com exceto na camada 0-5 cm.

Nas raízes de nabo, o cobre foi retido em maior quantidade na região simplástica.

3.3. ESTUDO III

Adsorção e energia livre da reação de adsorção de cobre em solos da região vitícola do Rio Grande do Sul

3.3.1. Introdução

O elemento cobre (Cu), por atender aos critérios de essencialidade para as plantas, é classificado como micronutriente, porém quando presente em altas concentrações no solo pode apresentar caráter tóxico. Práticas agrícolas tradicionais, entre elas, o uso de fertilizantes minerais, de defensivos e mesmo de adubos orgânicos, contribuem para aumentar o cobre nos solos. Nas áreas com produção de videira, o uso de fungicida à base de cobre é utilizado há muito tempo para o controle de doenças. As sucessivas aplicações têm elevado os teores de cobre do solo a níveis preocupantes.

Entender a dinâmica do cobre nos solos, assim como o comportamento adsorptivo, é fundamental para prever os impactos ambientais causados por este elemento. Os efeitos desfavoráveis de altas concentrações de metais no meio ambiente estão relacionados, em geral, à capacidade dos solos de adsorver tais substâncias (Jordão et al., 2000). No solo, a dinâmica do cobre é bastante complexa e altamente afetada por inúmeros fatores do meio, principalmente a composição química, física e mineralógica, a quantidade de matéria orgânica (MO), a CTC e o pH do solo (McBride et al., 1997).

As reações entre elementos contaminantes e partículas do solo envolvem fenômenos de sorção, dessorção, precipitação, complexação, oxi-

redução e dissolução e são determinantes do seu destino e mobilidade. Dentre os processos químicos que afetam o comportamento e a biodisponibilidade de metais pesados no solo, a adsorção, ou o acúmulo de elementos químicos na interface solo-solução, destaca-se pela sua grande importância (Alloway, 1990). Essa é influenciada principalmente pelos componentes do solo, tais como a matéria orgânica, os óxi-hidróxidos de Fe e Al e os minerais de argila (Barry et al., 1995).

A quantidade de um elemento adsorvido, em razão da concentração remanescente na solução de equilíbrio, é frequentemente representada por isotermas de adsorção (McBride, 1994). Estas são equações matemáticas usadas para descrever a adsorção sem, no entanto, fornecer informações sobre o mecanismo das reações envolvidas. As equações têm a vantagem de fornecer parâmetros que podem ser relacionados com propriedades dos solos (Nascimento & Fontes, 2004).

Há duas razões para se utilizar modelos que descrevem a adsorção em solos. A primeira é a possibilidade de expressão matemática de alguma propriedade do solo; a segunda é o melhor entendimento da natureza dos processos de adsorção (Barrow, 1978). Entre as equações usadas, a de Langmuir é adequada para descrever a adsorção de íons no solo, fornecendo dados pelos quais as propriedades relacionadas aos fenômenos de superfície podem ser interpretadas (Shumam, 1975). A isoterma de Langmuir é de particular utilidade, pois fornece a capacidade máxima de adsorção e o coeficiente relacionado à energia de ligação do íon com o solo (Shumam, 1988).

O objetivo do trabalho foi avaliar a adsorção máxima, caracterizar a adsorção, analisar a influência das propriedades dos solos sobre os parâmetros de adsorção, bem como determinar os valores de energia livre (ΔG_0) de cobre em solos representativos do cultivo de videira no Rio Grande do Sul, através do modelo matemático descrito pela equação de Langmuir.

3.3.2. Material e Métodos

O trabalho foi realizado em laboratório, nas dependências do Departamento de Solos da UFRGS. Os solos foram selecionados, tanto por sua representatividade no cultivo de videira na região da Serra Gaúcha, quanto pela variação nas características físicas e químicas (Tabelas 11 e 12). Solos com igual classificação foram coletados em locais diferentes, por apresentarem características distintas. As áreas selecionadas estavam sem cultivo (floresta regenerada) ou com cultivo anual, portanto sem histórico de cultivo com videira para evitar qualquer contaminação com cobre.

TABELA 11. Solos selecionados para o estudo de adsorção e energia livre da reação de adsorção de cobre em solos da região vitícola do Rio Grande do Sul

Solo	Símbolo	Área	Local
CAMBISSOLO			
Cambissolo Húmico alumínico típico	CHa-1	Cultivo anual	Centro Federal de Educação Tecnológica de Bento Gonçalves (CEFET-BG)
Cambissolo Húmico alumínico típico	CHa-2	Floresta regenerada	Embrapa Uva e Vinho – Bento Gonçalves - RS
NEOSSOLO			
Neossolo Litólico distrófico típico	RLd-1	Floresta regenerada	Centro Federal de Educação Tecnológica de Bento Gonçalves (CEFET-BG)
Neossolo Litólico distrófico típico	RLd-2	Floresta regenerada	Embrapa Uva e Vinho – Bento Gonçalves - RS

As amostras de solo foram coletadas em camadas de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de profundidade. No laboratório, os solos foram secos ao ar e, posteriormente, moídos e tamizados em peneira de malha de dois milímetros de diâmetro de orifícios para a caracterização e determinação das curvas de adsorção.

A caracterização física (argila) e química (pH em H₂O, pH_{KCl}, P, K, matéria orgânica, Al, Ca, Mg, S, Zn, Cu, B e Mn) dos solos nas diferentes

camadas foi feita conforme a metodologia descrita por Tedesco et al. (1995), e é apresentada na Tabela 12. A partir dessas determinações foram calculados:

- $\Delta \text{pH} = \text{pH KCl} - \text{pH H}_2\text{O}$;
- soma de bases (SB) = Ca + Mg + K;
- $\text{CTC}_{\text{efetiva}} (\text{CTC}_e) = \text{SB} + \text{Al}$;
- $\text{CTC}_{\text{total}} (\text{CTC}_t) = \text{SB} + \text{H} + \text{Al}$;
- saturação por bases (V%) = $(\text{SB}/\text{CTC}_{\text{total}}) * 100$;
- saturação por alumínio (m%) = $(\text{Al} * 100)/\text{CTC}_{\text{efetiva}}$;
- retenção de cátions (RC) = $\text{CTC}_e * 100 / \text{teor de argila}$; e
- $\text{H} + \text{Al} = \frac{e^{(10,665 - 1,1483\text{SMP})}}{10}$

Os teores totais de óxidos (Al_2O_3 , SiO_2 , MnO , Fe_2O_3 , TiO_2 e P_2O_5) foram obtidos por ataque sulfúrico (Tabela 16). Com os resultados obtidos foram calculados:

- índice Ki = $(\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3) * 1,7$ (índice de intemperização);
- índice Kr = $(\text{SiO}_2/60) / [(\text{Al}_2\text{O}_3/102) + (\text{Fe}_2\text{O}_3/160)]$.

Isotermas de adsorção

Para a construção das curvas de isotermas de adsorção, foram pesados, em duplicata, em tubos de polietileno de 50 mL, 2,5 g de cada camada dos quatro solos e foram adicionados 25 ml de solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 mol L⁻¹ (relação solo:solução 1:10) contendo concentrações iniciais de 0, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400, 600 e 800 mg L⁻¹ de Cu [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$]. O nitrato de cálcio foi escolhido como eletrólito suporte devido à sua menor capacidade de complexar cátions metálicos (Msaky & Calvet, 1990; Silveira, 1999).

As amostras foram agitadas por 24 horas em agitador horizontal e, em seguida, centrifugadas a 3000 rpm durante 20 minutos. Após este período, a mistura foi filtrada em papel-filtro qualitativo, para a remoção de impurezas que pudessem prejudicar a determinação de cobre na solução de equilíbrio por espectrofotometria de emissão ótica (ICP-OES).

TABELA 12. Atributos físico-químicos em profundidade de quatro solos da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul.

Atributos	Profundidade (cm)					
	0-5	5-10	10-20	0-5	5-10	10-20
	-----CHa-1-----			-----CHa-2-----		
Argila (%)	39	43	44	30	35	36
pH (H ₂ O)	6,0	6,1	6,2	4,8	4,8	4,8
pH (KCl)	5,2	5,1	5,3	4,4	4,0	3,8
Δ pH	-0,8	-1	-1	-0,4	-0,8	-1
P (mg dm ⁻³)	19	14	11	4,2	2,0	1,6
K (mg dm ⁻³)	> 400	245	145	83	62	57
MO (g kg ⁻¹)	34	22	23	38	28	22
Al (cmol _c dm ⁻³)	0,0	0,0	0,0	1,1	1,8	2,1
Ca (cmol _c dm ⁻³)	5,9	6,1	5,9	3,9	2,7	2,1
Mg (cmol _c dm ⁻³)	3,0	2,2	2,3	1,3	1,0	0,7
Al+H (cmol _c dm ⁻³)	2,5	2,8	2,2	9,7	8,7	8,7
SB (cmol _c dm ⁻³)	9,9	8,9	8,6	5,4	3,9	2,9
CTC _t (cmol _c dm ⁻³)	12,4	11,7	10,8	15,1	12,6	11,6
CTC _e (cmol _c dm ⁻³)	9,9	8,9	8,6	6,5	5,7	5,0
V (%)	80	76	80	36	31	25
m (%)	0	0	0	17	32	42
S (mg dm ⁻³)	13	6,9	6,2	7,7	7,5	8,0
Zn (mg dm ⁻³)	12	9,6	9,6	6,9	4,8	4,0
Cu (mg dm ⁻³)	3,3	3,9	4,0	7,1	8,1	8,0
B (mg dm ⁻³)	0,4	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5
Mn (mg dm ⁻³)	25	13	11	78	56	47
	-----RLd-1-----			-----RLd-2-----		
Argila (%)	14	19	22	25	27	28
pH (H ₂ O)	6,1	5,6	5,3	6,4	6,2	6,1
pH (KCl)	5,9	5,1	4,7	5,5	5,0	4,9
Δ pH	-0,2	-0,5	-0,6	-0,9	-1,2	-1,2
P (mg dm ⁻³)	9,7	4,9	3,2	14	8,4	4,0
K (mg dm ⁻³)	> 400	307	289	> 400	> 400	> 400
MO (g kg ⁻¹)	72	46	40	78	58	37
Al (cmol _c dm ⁻³)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ca (cmol _c dm ⁻³)	12,1	8,3	8,3	20,6	14,7	13,5
Mg (cmol _c dm ⁻³)	3,0	2,0	1,8	4,0	3,3	3,0
Al+H (cmol _c dm ⁻³)	2,0	6,2	6,2	2,5	2,2	3,1
SB (cmol _c dm ⁻³)	16,1	11,1	10,8	25,6	19,0	17,5
CTC _t (cmol _c dm ⁻³)	18,1	17,3	17,0	28,1	21,2	20,6
CTC _e (cmol _c dm ⁻³)	16,1	11,1	10,8	25,6	19,0	17,5
V (%)	89	64	64	91	90	85
m (%)	0	0	0	0	0	0
S (mg dm ⁻³)	10	6,0	6,8	9,4	8,4	8,3
Zn (mg dm ⁻³)	13	8,7	7,8	11	6,9	3,3
Cu (mg dm ⁻³)	0,7	1,2	1,4	0,6	1,0	1,3
B (mg dm ⁻³)	0,4	0,5	0,6	0,5	0,4	0,5
Mn (mg dm ⁻³)	28	48	87	11	17	13

A massa de Cu adsorvido ao solo foi avaliada utilizando-se a expressão:

$$C_{\text{ads}} = C_0 - C_{\text{eq}}$$

em que C_{ads} é a quantidade de cobre retido pela fase sólida, C_0 é a concentração de metal da solução colocada em contato com o solo, C_{eq} é a concentração de metal determinada na solução após a agitação.

A partir dos dados obtidos experimentalmente, foram construídas as isotermas de adsorção, plotando-se a quantidade de Cu adsorvido na ordenada e a concentração na solução de equilíbrio na abscissa.

Modelo de Langmuir

A equação de Langmuir é expressa por:

$$x/m = K C b / 1 + KC$$

onde:

x/m = quantidade do íon adsorvido na fase sólida;

C = concentração do íon na solução de equilíbrio com a fase sólida;

K = constante;

b = capacidade máxima (quantidade máxima) que a fase sólida pode adsorver do íon em estudo.

A equação de Langmuir pode, também ser expressa na forma linear, neste caso, a equação fica:

$$C/(x/m) = (1/Kb) + c/b$$

Em gráfico de $C/(x/m)$ versus C resulta numa linha reta, com declividade igual a $1/b$, da qual se pode estimar a capacidade máxima de adsorção (b) e o parâmetro $1/Kb$ (intercepto) do solo em estudo.

Energia livre (ΔG_o)

De posse dos resultados das isotermas de adsorção, foi calculada a energia livre molar do sistema, utilizando-se a equação termodinâmica (Alleoni & Camargo, 1998; Silveira, 1999):

$$\Delta G_o = RT[\ln [\text{Cu}] \text{ em equilíbrio} - \ln [\text{Cu}] \text{ adicionado}]$$

em que **R** é a constante dos gases perfeitos, igual a $8,30 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, e **T** é a temperatura absoluta igual a 298 K.

3.3.3. Resultados e Discussão

Atributos do solo

O teor de argila dos solos CHa-1 e CHa-2 (cambissolos) é médio e o dos solos RLd-1 e RLd-2 (neossolos) é baixo (Tabela 12). Em todos eles, aumenta em profundidade, porém entre as camadas 5-10 e 10-20 cm esse aumento é insignificante.

A faixa de pH em água variou de muito baixo a alto nos solos estudados (pH entre 4,8 e 6,4). No CHa-1 e CHa-2, os valores de pH foram semelhantes nas camadas. Para os solos RLd-1 e RLd-2, observa-se uma diminuição em profundidade, sendo maior no RLd-1.

As características dos solos estudados conferem a estes o predomínio de cargas variáveis dependentes de pH. Estas, também denominadas cargas dependentes de pH, são função da atividade dos íons H^+ e OH^- na solução do solo, ou seja, da variação do pH. Conforme a composição mineralógica do solo, este pode apresentar, simultaneamente, cargas elétricas positivas e negativas (Meurer, 2006). Em solos com cargas elétricas dependentes de pH, pode-se avaliar o predomínio de cargas positivas ou negativas pelo índice ΔpH . Quando este for positivo, a carga líquida na superfície é positiva; quando for negativo, a carga líquida das partículas será também negativa.

Os valores de ΔpH determinados nos solos, nas diferentes profundidades, indicam um balanço de carga negativa ($\text{pH}_{\text{KCl}} < \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$), o que favorece a adsorção de cátions metálicos ao solo. Isto se deve, em parte, à matéria orgânica, que pode se ligar aos argilominerais presente no solo, como também à caulinita e aos óxidos de ferro, diminuindo as cargas positivas.

Os maiores teores de matéria orgânica (MO) foram observados nos solos RLd-1 e RLd-2, decrescendo nas camadas mais profundas. A fixação de metais no solo é influenciada pela quantidade de matéria orgânica, entretanto deve-se considerar não somente o teor desta, mas o tipo, a solubilidade e a quantidade de grupos funcionais (Alloway, 1995).

A quantidade de cátions retida à fase sólida por mecanismo troca de íons, sob condições específicas de temperatura, de força iônica e de pH (também denominada CTC), depende do tipo de cátion envolvido (Sposito, 1989). Quanto maior a CTC do solo, maior a sorção e imobilização do metal (Lasat, 2000). Logo, a força de retenção dos íons na interface solo-solução é consequência do tipo de interação entre os íons e a superfície das partículas do solo.

Os maiores valores de CTC_t e CTC_e foram encontrados nos solos RLd-2 e RLd-1, mesmo com teores baixos de argila. Os valores de CTC dos solos CHa-1 e CHa-2 (cambissolos) são menores do que os dos solos RLd-2 e RLd-1. Em todos os solos, o valor da CTC diminui com a profundidade. Os maiores valores de CTC_t e CTC_e obtidos nos solos RL-1 e RLd-2 podem estar relacionados aos maiores teores de matéria orgânica nestes solos, uma vez que a matéria orgânica humificada do solo possui uma elevada capacidade de troca de cátions pela natureza de seus grupos funcionais de superfície.

O índice K_i , demonstrativo da composição quantitativa média dos principais elementos constituintes dos minerais secundários da fração argila, é geralmente utilizado para caracterizar o horizonte diagnóstico de solo, mas seu conhecimento nos solos em diferentes camadas pode fornecer indícios sobre a proporção global de tais elementos, para inferência do grau de intemperismo do solo. O maior valor de K_i foi obtido no RLd-1 (Tabela 16), evidenciando seu menor grau de intemperismo. O mesmo pode ser dito a respeito do índice K_r , que permite classificar o solo a partir da relação molecular $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$, como sesquioxídico ou não (Moreira, 2004).

Isotermas de adsorção de cobre

Para melhor observar as quantidades de cobre adsorvidas em função das doses aplicadas, optou-se por analisar os dados de porcentagem de adsorção, obtida pela relação entre quantidade adsorvida e a quantidade adicionada. Os resultados são apresentados na Tabela 13.

A quantidade de cobre adsorvida variou com a dose inicial adicionada, o tipo e a profundidade do solo (Figura 6). Os maiores valores percentuais de cobre adsorvido, em relação ao adicionado, foram observados no solo RLd-2 (Figura 6). Neste, o percentual de adsorção variou pouco com a profundidade até a dose de 6.000 mg kg^{-1} . Apenas na dose 8.000 mg kg^{-1} houve uma tendência de diminuição sendo mais acentuada na camada 10-20 cm. Nos demais solos, a adsorção diminuiu com a profundidade, sendo mais intensa nos solos CHa-1 de CHa-2 (Figura 6 e Tabela 13). A diferença entre a capacidade de adsorção do solo CHa-2 e RLd-2 é grande. No primeiro, o percentual médio das camadas é de 26 % e no segundo, de 75,4 %. Para o ambiente, em teoria, o solo RLd-2 é mais seguro, pois neste há menor possibilidade de movimentação do cobre para outros locais, o que diminui a possibilidade de contaminação. No entanto, a maior quantidade retida na camada 0-20 cm, e mais especificamente na camada 0-5 cm, pode prejudicar o desenvolvimento das algumas culturas.

A adsorção de cobre foi influenciada pelos diferentes valores de pH, teor de matéria orgânica dos solos e profundidades. A maior porcentagem de adsorção em todos os solos ocorreu na camada 0-5 cm para todas as doses adicionadas: na média de todas as doses, foi de 86 e 74% para os solos CHa-1 e CHa-2 e 90 e 91% para os solos RLd-1 e RLd-2, respectivamente. A menor porcentagem de adsorção, na média de todas as doses, ocorreu no CHa-2 na camada de 10-20 cm e foi de 49%. Esta diferença na porcentagem de adsorção do solo RLd-2 na profundidade de 0-5 cm, em relação ao CHa-2 na profundidade 10-20 cm, está relacionada às diferenças no pH do solo (6,4 e 4,8), na MO (78 e 22 g kg^{-1}), na CTC_t (28,1 e $11,6 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e na retenção de cátions (10,25 e 1,4), respectivamente.

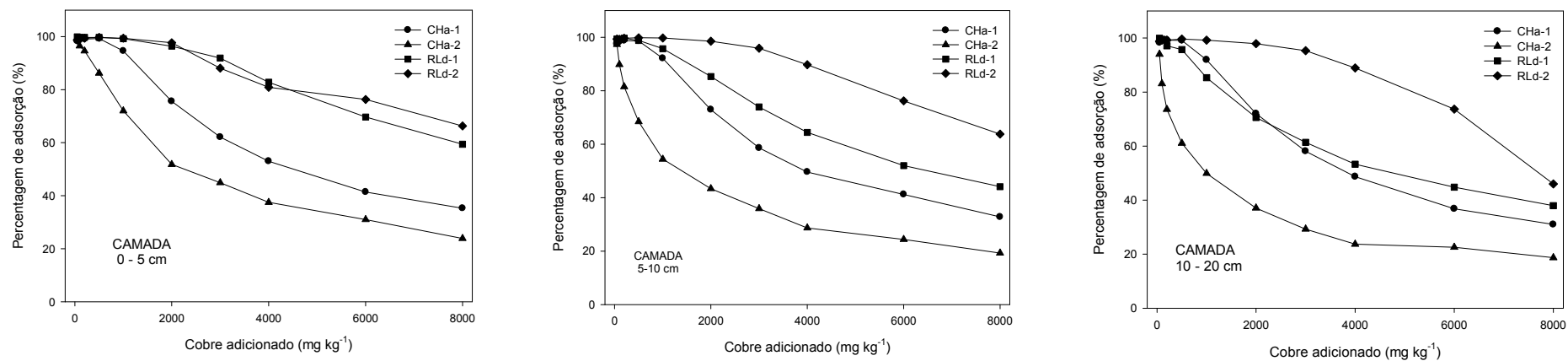


FIGURA 6. Proporção de adsorção de cobre em diferentes solos em função da profundidade e de doses aplicadas.

TABELA 13. Proporção de cobre adsorvido nas diferentes camadas de solo, em função das doses de cobre adicionado

Doses de Cu aplicadas mg dm ⁻³	Camadas					
	0-5 cm	5-10 cm	10-20 cm	0-5 cm	5-10 cm	10-20 cm
	-----%-----					
	----- CHa-1 -----			----- CHa-2 -----		
50	98,3	97,5	98,3	99,1	97,3	94,0
100	98,9	98,2	98,9	96,5	89,8	83,1
200	99,1	98,7	99,2	94,6	81,5	73,6
500	99,3	98,6	99,1	86,2	68,4	61,1
1000	94,6	92,1	91,9	72,0	54,4	49,9
2000	75,6	72,9	72,0	51,8	43,4	37,1
3000	62,1	58,6	58,1	44,9	35,9	29,3
4000	53,0	49,6	48,7	37,5	28,7	23,7
6000	41,4	41,2	36,8	31,0	24,4	22,6
8000	35,3	32,8	31,0	23,9	19,3	18,7
Média	76	74	73	64	54	49
	----- RLd-1 -----			----- RLd-2 -----		
50	99,9	99,3	99,9	98,7	99,3	98,8
100	99,7	99,2	99,5	98,9	99,2	99,2
200	99,7	99,6	97,1	99,4	99,6	99,2
500	99,7	98,8	95,7	99,7	99,8	99,6
1000	99,2	95,7	85,3	99,4	99,7	99,2
2000	96,4	85,3	70,6	97,7	98,5	97,9
3000	91,9	73,9	61,4	88,1	95,9	95,3
4000	82,8	64,4	53,3	80,9	89,7	88,9
6000	69,7	52,0	44,8	76,3	76,2	73,7
8000	59,4	44,1	38,0	66,3	63,8	46,0
Média	90	81	75	91	92	90

Os resultados referentes à adsorção de cobre são mostrados nas Figuras 7 e 8. Os valores experimentais que originaram as isotermas de adsorção encontram-se nos apêndices E, F, G e H.

Para os quatro solos estudados nas diferentes profundidades, a quantidade de cobre adsorvido aumentou com o aumento das doses adicionadas. As menores concentrações do cobre em solução foram obtidas nas menores doses adicionadas. Com doses maiores aplicadas, a taxa de adsorção diminuiu, provavelmente, devido à saturação dos sítios de adsorção (Ross, 1994).

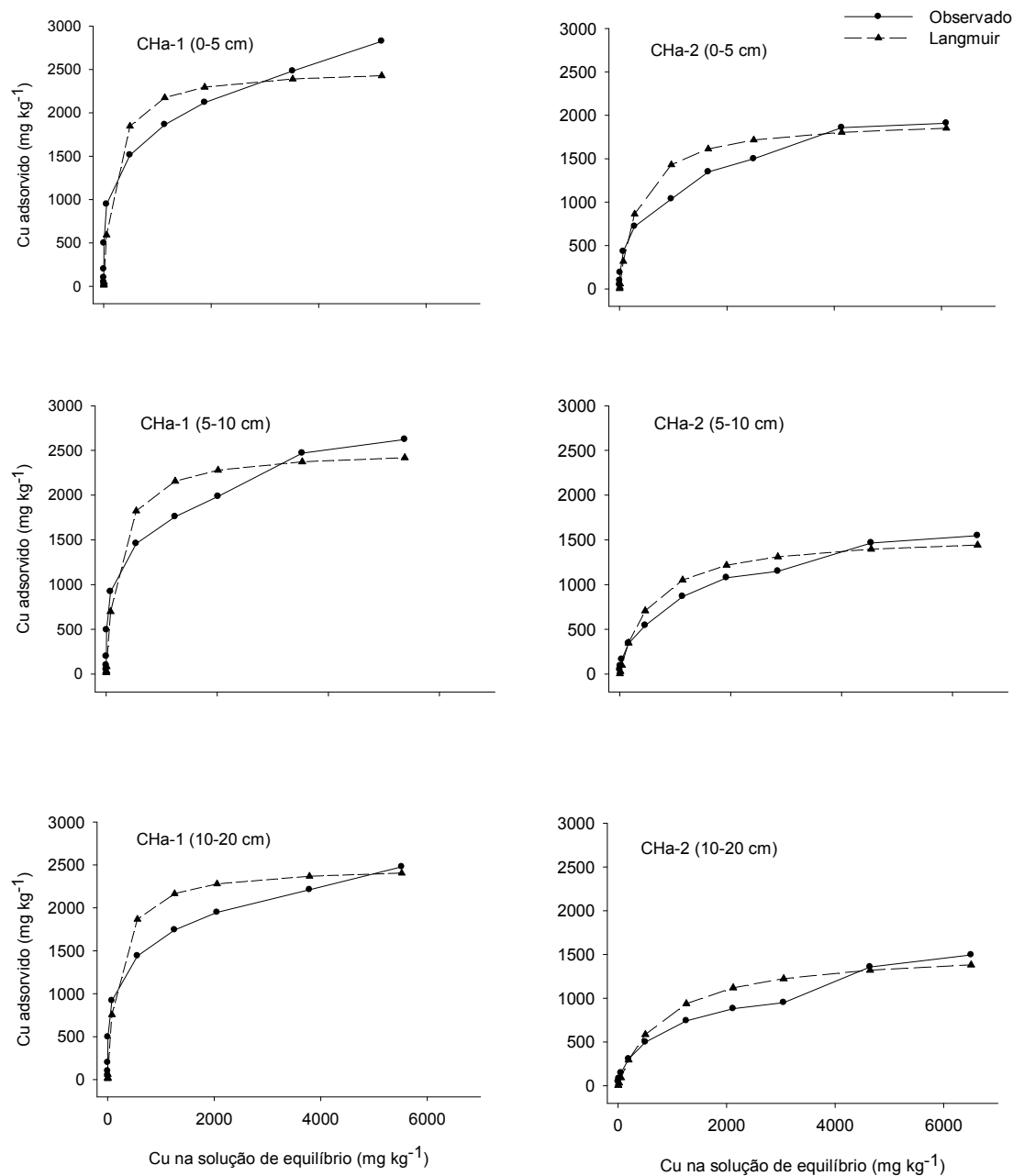


FIGURA 7. Isothermas de adsorção calculadas pelo modelo de Langmuir e seus dados obtidos experimentalmente, para os solos CHa-1 e CHa-2 (Cambissolo Húmico alumínico típico) nas camadas de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de profundidade.

Aplicação do modelo Langmuir nas isothermas de adsorção

As variáveis para o ajuste das isothermas de adsorção são apresentadas na Tabela 14. Com base nos coeficientes de determinação (R^2)

obtidos para a equação de Langmuir (0,93 a 0,99), verificou-se que a equação foi capaz de descrever a adsorção de cobre nos solos estudados e nas diferentes profundidades, o que é também comprovado pelos estudos de Araujo et al. (2002), Silveira (1999) e Yuan e Lavkulich (1997). Os valores de b (capacidade máxima de adsorção) e K (energia de ligação) variaram conforme o tipo e a profundidade do solo. Os valores de b da equação de Langmuir variaram de 1527 a 5236, sendo os maiores observados na camada 0-5 cm decrescendo em profundidade.

O solo RLd-2 apresentou os maiores valores de adsorção máxima, devido, provavelmente, aos maiores teores de matéria orgânica e de CTC. Valores altos do parâmetro b da equação de Langmuir também foram obtidos por Echeverria et al. (1998), Hooda & Alloway (1994), Gray et al. (1998) e Dias (1999), em solos com altos teores de MO. Na comparação entre solos, a capacidade de adsorção (valor b) teve a seguinte ordem: RLd-2, RLd-1, CHa-1 e CHa-2, respectivamente, dos valores de maior para menor capacidade de adsorção.

TABELA 14. Ajuste da equação de Langmuir e coeficientes obtidos para descrição da adsorção de cobre nos solos.

Solo	Prof. (cm)	Equação	K (mg L ⁻¹)	b (mg kg ⁻¹)	R ²
CHa-1	0-5	$y=14,31x/(1+0,0057x)$	0,0057	2.740	0,98
	5-10	$y=12,30x/(1+0,0049x)$	0,0049	2.604	0,98
	10-20	$y=13,42x/(1+0,0054x)$	0,0054	2.415	0,99
CHa-2	0-5	$y=5,49x/(1+0,0028x)$	0,0028	1.946	0,98
	5-10	$y=2,82x/(1+0,0018x)$	0,0018	1.603	0,97
	10-20	$y=1,87x/(1+0,0012x)$	0,0012	1.527	0,93
RLd-1	0-5	$y=58,82x/(1+0,0126x)$	0,0126	4.673	0,99
	5-10	$y=20,62x/(1+0,0060x)$	0,0060	3.460	0,98
	10-20	$y=9,80x/(1+0,0033x)$	0,0033	3.003	0,97
RLd-2	0-5	$y=41,67x/(1+0,0080x)$	0,0080	5.236	0,97
	5-10	$y=87,72x/(1+0,0173x)$	0,0173	5.076	0,99
	10-20	$y=337,8x/(1+0,090x)$	0,090	3.759	0,99

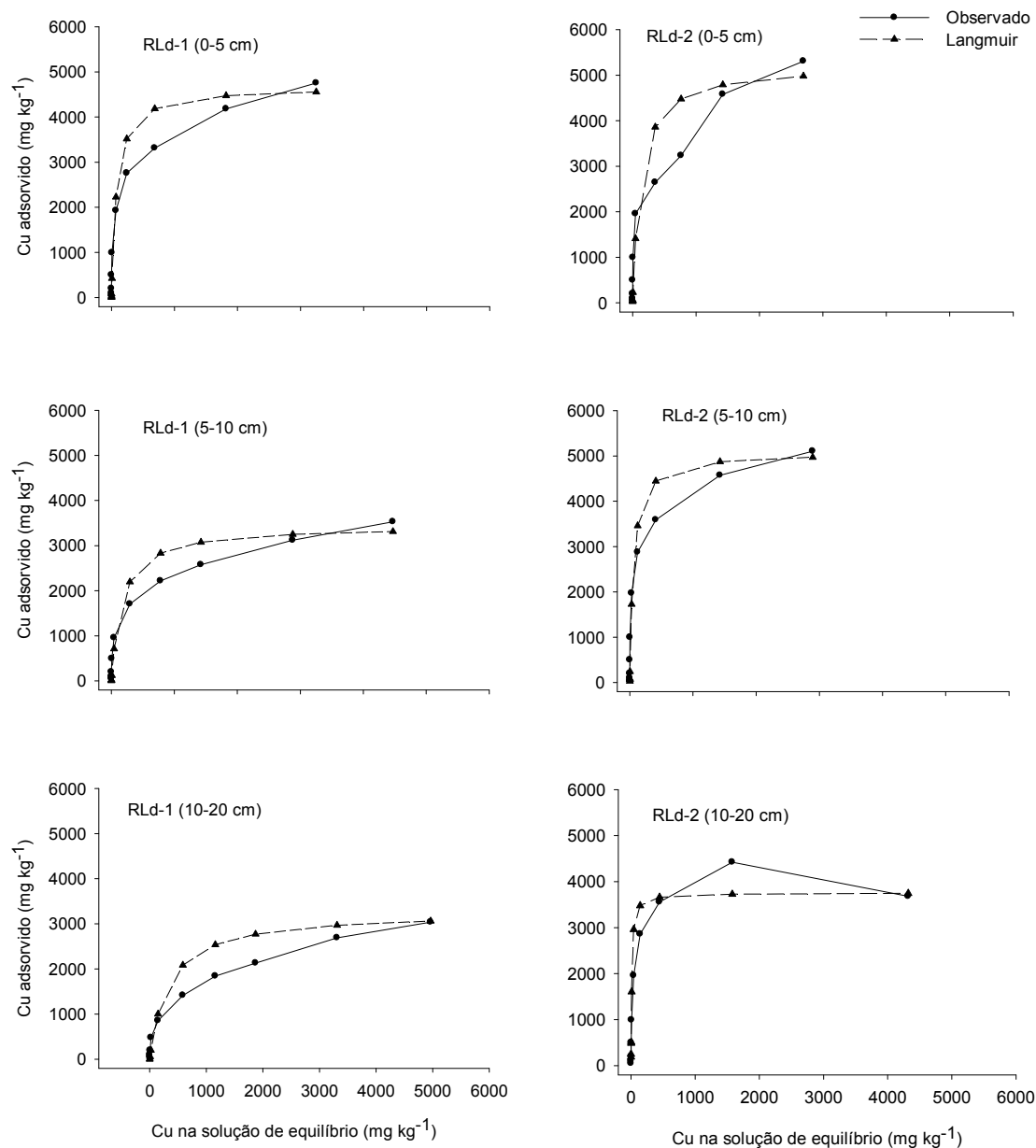


FIGURA 8. Isothermas de adsorção calculadas pelo modelo de Langmuir e seus dados obtidos experimentalmente, para os solos RLD-1 e RLD-2 (Neossolo Litólico distrófico típico) nas camadas de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de profundidade.

O valor de K também seguiu a mesma ordem de grandeza para os diferentes solos, no entanto o decréscimo em profundidade ocorreu apenas nos solos CHa-2 e RLD-1. No solo CHa-1, a ordem de grandeza foi: camada 0-5 > 10-20 > 5-10 cm, e no solo RLD-2 foi: camada 5-10 > 10-20 > 0-5 cm (Tabela 14). Além dos altos valores de matéria orgânica e de CTC nos solos RLD-2 e RLD-1, outra importante característica, que provavelmente influenciou a reatividade do elemento no solo, foi o pH. Isso explica, em parte, a maior

adsorção de cobre nestes dois solos mais arenosos em relação aos solos com maiores teores de argila (CHa-1 e CHa-2). O efeito do pH na adsorção de cátions metálicos é resultado, principalmente, das mudanças na carga protônica líquida das partículas do solo. Quando esse aumenta, a carga protônica líquida diminui para valores mais negativos, ocorrendo um aumento na atração eletrostática do adsorvente pelo íon metálico.

Correlação entre os parâmetros do modelo de Langmuir e atributos do solo

Os parâmetros estimados pelas equações de Langmuir foram correlacionados com alguns atributos do solo e os coeficientes de correlação linear simples são apresentados na Tabela 15. Estes foram significativos, indicando que o modelo de Langmuir, para cobre, é adequado para os diversos tipos de solo e concentrações. Resultados semelhantes podem ser observados nos estudos realizados por Silveira & Alleoni (2003) e Nascimento & Fontes (2004).

TABELA 15. Coeficientes de correlação simples entre os atributos dos solos e os parâmetros de adsorção dos modelos de Langmuir para cobre.

Atributos dos solos	b	K
Argila	-0,62*	-0,27
pH	0,73*	0,32
Matéria orgânica	0,88*	0,06
CTC _t	0,86*	0,36
CTC _e	0,96*	0,40
SB	0,95*	0,40
V%	0,82*	0,36
RC	0,92*	0,34
Ki	0,40	-0,13
Kr	0,34	-0,17

*Significativo a 5% de probabilidade.

Os coeficientes de correlação entre o parâmetro K de Langmuir (K) e o pH, a MO, a CTC_t, a CTC_e, a SB, o valor V% e a RC foram positivos, porém não significativos; foram também não significativos entre K e a argila, e entre os índices Ki e Kr, porém neste caso negativos.

A adsorção máxima de cobre, parâmetro b da equação de Langmuir, correlacionou-se positiva e significativamente com pH, teor de MO, CTC_t ($r = 0,86$), CTC_e ($r = 0,96$), SB ($r = 0,95$), V% ($r = 0,82$), e RC ($r = 0,92$) e não significativamente com K_i e K_r . Com o teor de argila, a correlação foi negativa, significativa (Tabela 15).

Segundo Guilherme & Anderson (1998), os fenômenos de adsorção de cobre envolvem reações de adsorção específica, porém as reações de troca iônica podem ocorrer concomitantemente. Isso indica que a retenção de cátions é importante em ambos os processos. Embora os coeficientes de correlação variem em função dos tipos de solos e das condições experimentais, em muitos estudos os resultados mostram que a relação entre adsorção de cobre e CTC é mais fácil de ocorrer (Moreira, 2004).

A matéria orgânica é um dos componentes do solo importante na retenção do cobre (Sauve et al., 2000), o que pode ser observado neste trabalho pelo alto coeficiente de correlação obtido entre a MO e a adsorção máxima de cobre ($r = 0,88$). O alto grau de seletividade entre esta e o cobre se deve à formação de complexos de esfera interna resultantes da adsorção específica. Martins (2005) e Mellis (2006) em estudos com adsorção de cobre também obtiveram correlações significativas entre o teor de MO e a adsorção máxima (b) estimada pela equação de Langmuir.

A correlação negativa significativa entre argila e os valores (b) indica que a adsorção de cobre nos solos argilosos foi menor do que nos arenosos, ao contrário do, normalmente, indicado na literatura.

Energia livre (ΔG_o) das reações de cobre

Os resultados de energia livre são apresentados nas Figuras 9 e 10. Observa-se que com o aumento na concentração de cobre na solução houve decréscimo na energia livre da reação de adsorção, indicando que quanto mais cobre permanece na solução, menor a força de retenção. Esses resultados concordam com as informações de literatura, segundo os quais o cobre, em baixas concentrações, forma ligações de alta estabilidade com a superfície dos

colóides (Sparks, 1995). Porém, à medida que os sítios de adsorção são ocupados, diminui a afinidade do solo pelo metal (Petruzzelli et al., 1985).

Para todas as concentrações de cobre e nos quatro solos estudados, o sinal da energia livre foi negativo, indicativo de reações termodinamicamente espontâneas. Resultados semelhantes foram obtidos para adsorção de cobre em latossolos ácricos por Silveira et al. (1999) e para boro em solos tropicais por Alleoni & Camargo (1998), que observaram valores negativos de energia livre em todas as concentrações estudadas.

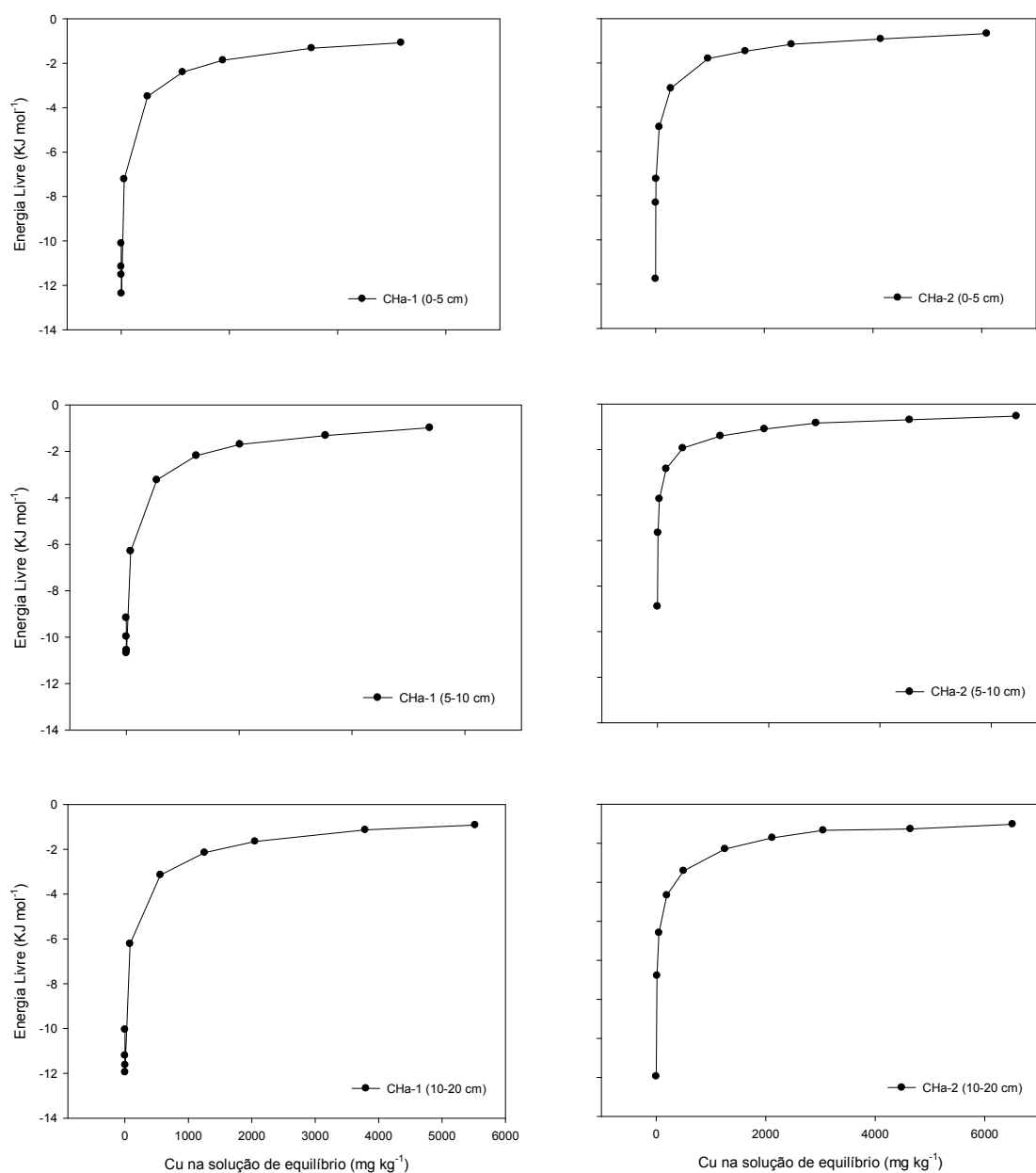


FIGURA 9. Valores de energia livre (em módulo) das reações de adsorção de cobre para os solos CHa-1 e CHa-2 (Cambissolo Húmico aluminoso típico) nas camadas de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de profundidade.

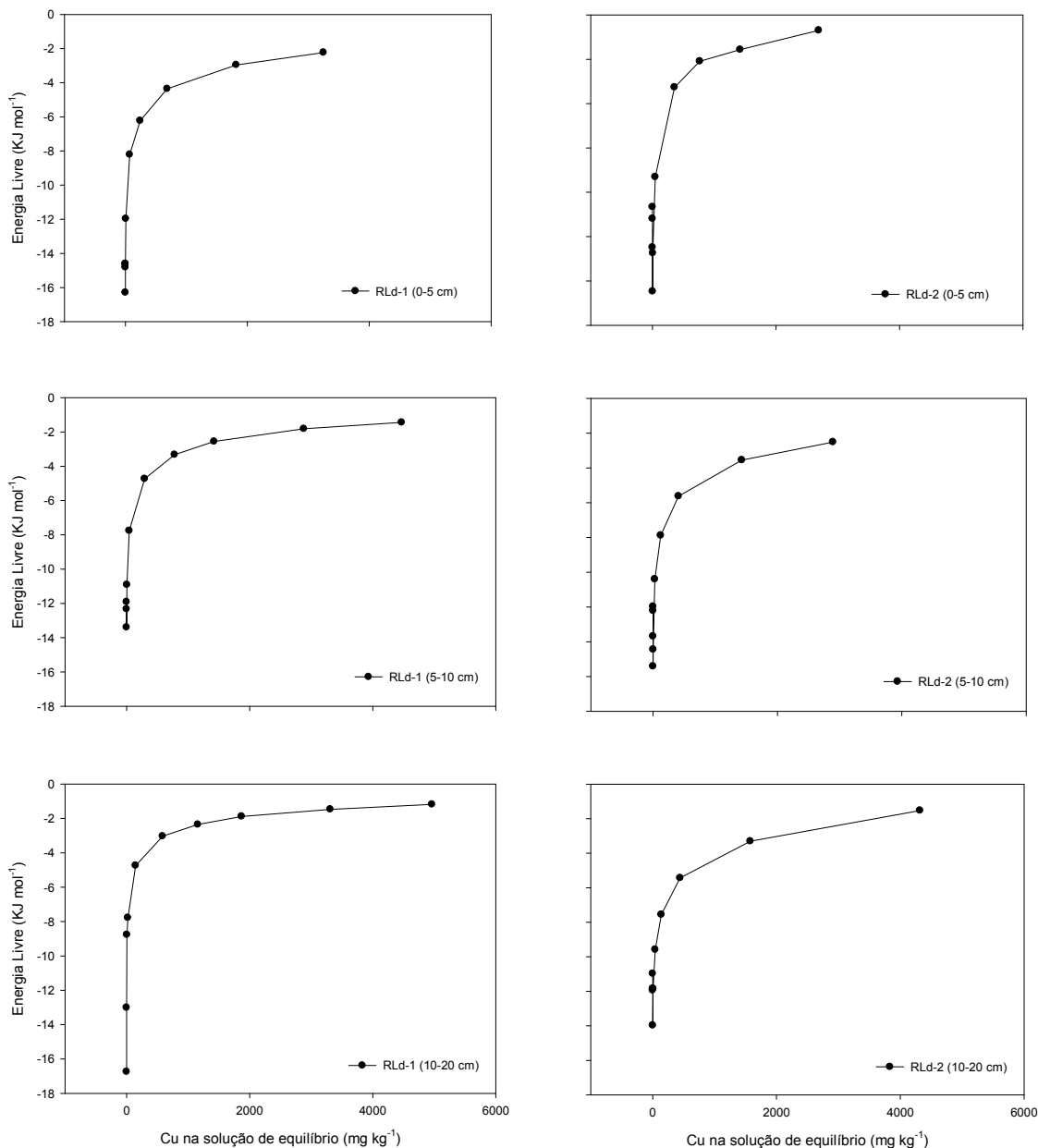


FIGURA 10. Valores de energia livre (em módulo) das reações de adsorção de cobre para os RLd-1 e RLd-2 (Neossolo Litólico distrófico típico) nas camadas de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de profundidade.

Os valores médios de energia livre foram superiores na camada 0-5 cm, possivelmente, devido ao maior teor de matéria orgânica, cuja afinidade pelo cobre é alta (McLaren & Crawford, 1973; Bibak, 1994). O alto grau de seletividade mostrado entre o cobre e a matéria orgânica, nas condições do experimento, provavelmente, se deve à formação de complexos de esfera interna, mecanismo também descrito como adsorção específica (Guilherme & Anderson, 1998). Nas camadas mais profundas (5-10 e 10-20 cm), em que os

teores de matéria orgânica são menores (Tabela 1), houve diminuição proporcional nos valores de energia livre negativo.

Considerando ambas as camadas, em média, a maior energia livre negativa foi observada no solo RLd-2 e, em seguida, nos solos RLd-1, CHa-1 e CHa-2. A diferença na magnitude de cargas entre os solos, expressas pelo valor do ΔpH e CTC superiores no RLd-2 (Tabela 12), podem ter contribuído para a adsorção do metal e, conseqüentemente, para os valores de energia livre das reações. Para estes casos, pode haver adsorção específica, principalmente com os óxidos de ferro e alumínio (Tabela 16).

Os solos RLd-2 e RLd-1 foram os que apresentaram maior energia livre, sendo maior nas camadas mais profundas (Figuras 10). Apesar dos conteúdos de MO serem maiores nos horizontes superficiais destes dois solos, as camadas mais profundas apresentaram maior valor de energia livre, possivelmente devido ao teor de óxidos de ferro e de alumínio ser um pouco maior nessas camadas (Tabela 16).

O teor de argila não influenciou significativamente os valores de energia livre ao longo do perfil, uma vez que os solos RLd-2 e RLd-1, apesar do menor conteúdo de argila, apresentaram valores de energia livre maiores do que os solos CHa-1 e CHa-2. Esses resultados estão de acordo com os encontrados por Sadiq (1981) e Silveira et al. (1999), que estudando solos com diferentes conteúdos de argila não encontraram correlação entre a adsorção de cobre e teor dessa.

TABELA 16. Análises químicas complementares: teores de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, MnO, P₂O₅, índices Ki e Kr, e retenção de cátions (RC).

Solo	Profundidade	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Ki	Kr	RC
	(cm)	-----g kg ⁻¹ -----								
CHa-1	0-5	123	54	90	15,6	3,1	1,7	3,87	4,43	2,55
	5-10	123	55	86	16,0	3,2	1,7	3,81	4,35	1,94
	10-20	117	56	87	16,0	3,2	1,6	3,58	4,13	1,95
CHa-2	0-5	138	67	91	10,8	2,6	1,4	3,53	4,09	2,17
	5-10	149	68	77	13,5	2,4	1,3	3,71	4,19	1,62
	10-20	131	66	77	12,7	2,2	1,2	3,36	3,84	1,40
RLd-1	0-5	158	56	75	12,0	2,4	1,3	4,83	5,29	11,52
	5-10	152	59	78	12,8	2,1	1,0	4,39	4,87	5,84
	10-20	151	59	80	12,5	2,3	1,1	4,34	4,84	4,93
RLd-2	0-5	189	86	68	9,3	1,6	1,8	3,75	4,18	10,25
	5-10	201	94	73	10,1	1,6	1,7	3,65	4,11	7,05
	10-20	201	95	73	10,4	1,5	1,4	3,61	4,06	7,30

3.3.4. Conclusões

A adsorção de cobre nestes solos seguiu o modelo de Langmuir.

As características de solos que mais se correlacionaram positivamente com a capacidade máxima de adsorção de cobre são o teor de matéria orgânica, o pH e a CTC.

A energia livre de adsorção de cobre é maior nas menores concentrações de cobre em equilíbrio e nas camadas cujo teor de matéria orgânica e de CTC é maior.

3.4. ESTUDO IV

Cultivo de milho (*Zea mays L.*) em solo com adição de cobre e aplicação foliar de ferro e manganês

3.4.1. Introdução

O teor de cobre em solos naturais ou em solos cultivados por muito tempo sem a adição de cobre é, em geral, baixo e varia de 5 a 40 mg kg⁻¹ (Jackson, 1964). Aplicações deste elemento como fertilizante não são frequentes; quando feitas, em geral, o são em baixa quantidade. No entanto, quantidades muito superiores ao que é exigido pelas culturas podem ser adicionadas pela aplicação de lodo de esgoto (McBride, 1995), estrume animal (especialmente suínos) (Coppenet et al., 1993) e, em pomares, principalmente vinhedos, como fungicidas na forma de sais de cobre (Merry et al., 1986; Magalhães et al., 1985).

A disponibilidade do cobre é influenciada pelas propriedades do solo e sua absorção depende das espécies vegetais; portanto, o teor de cobre no solo, por si só, não é um indicador adequado do potencial de toxicidade para as plantas. Altas concentrações de cobre nos solos podem ser tóxicas a algumas espécies, em alguns solos, e não serem para outras em solos diferentes. Nos testes e/ou ensaios feitos nos solos com a finalidade de estimar a biodisponibilidade de Cu em plantas, nem sempre há relação entre teor no solo e concentração deste elemento nas folhas (Jarvis & Whitehead, 1981; Logan et al., 1997; Chang et al., 1992). Na maioria das vezes, os íons de Cu são fortemente adsorvidos nas raízes (Minnich et al., 1987; Lexmond & van der

Vorm, 1981), inibindo o desenvolvimento radicular e a absorção de outros nutrientes, especialmente Fe.

O principal efeito tóxico de cobre é observado sobre as raízes no início do desenvolvimento das plantas (Marschner, 1995; Sheldon e Menzies, 2005; Kopittke & Menzies 2006). O cobre tem afinidade pelas cargas negativas divalentes dos componentes da raiz, principalmente da parede celular. A maior proporção, no entanto, é adsorvida no apoplasto (Fitter, 1997). Devido a isso, a translocação de cobre para a parte aérea é restringida, e a absorção de outros elementos pode ser afetada (Michaud et al., 2008).

Sintomas de fitotoxicidade de cobre, como cloroses internervais (clorose induzida por deficiência de Fe), foram observados a campo em cultivo de trigo em vinhedos antigos cultivados em solos calcários na França (Michaud et al., 2007). As plantas que apresentaram tais sintomas tinham maiores concentrações Cu nas raízes e menores de Fe, quando comparadas às plantas sem sintomas. Na prática, não foi observado efeito tóxico de cobre na parte aérea das plantas, mas interferência no mecanismo de absorção de outros nutrientes, principalmente ferro. Esses sintomas de fitotoxidez foram relatados nos cereais trigo e milho, mas não nas espécies girassol e colza cultivadas nos mesmos solos. Em geral, são as gramíneas que apresentam sintomas de deficiência de Fe em solos calcários. Isso se deve, em parte, à baixa disponibilidade de Fe nestes solos, mas também à propensão das raízes de secretar compostos fitosideróforos com capacidade complexante (Marschner et al., 1989; Marschner, 1995; Kraemer et al., 2006; Robin et al., 2008).

Altas concentrações de Cu no solo, como também em solução nutritiva, causam menor mobilização e captação de Fe pelas plantas, presumivelmente devido a uma competição entre Cu e Fe pela complexação de fitosideróforos e/ou pelo efeito inibidor do Cu-fitosideróforo (Zhang et al., 1991; Ma e Nomoto, 1993). Michaud et al. (2008), em experimento com trigo, observaram que o excesso de Cu induziu à diminuição da concentração de Fe na parte aérea, com consequente clorose intervenal. Sintoma semelhante foi observado por McBride (2001) na cultura do milho (*Zea mays* L.). Além desses sintomas nesta espécie, Dhillon et al. (1987) observaram a diminuição do teor de manganês, tanto nas folhas como nas raízes com o surgimento de clorose nas folhas. Ebbs & Kochian (1997), embora tenham observado esse tipo de

clorose em *Brassica*, sugerem ser causada pela deficiência de manganês, em solução nutritiva com altas concentrações de cobre disponível.

O objetivo do presente estudo foi avaliar o efeito de doses crescentes de cobre num solo arenoso sobre a cultura de milho e a possibilidade de eliminar o efeito tóxico deste elemento (clorose internerval por deficiência de Fe e/ou Mn) pela aplicação de manganês e ferro via foliar.

3.4.2. Material e Métodos

O experimento foi conduzido nas dependências do Departamento de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em Porto Alegre, RS. O cultivo do milho (*Zea mays*) foi realizado em solo com a adição de doses crescentes de cobre e aplicação de ferro e manganês foliar. Para isso, foi coletado um Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd), à margem da rodovia BR 386, km 365, no município de Montenegro, RS, sob vegetação nativa. A coleta foi feita na profundidade de 0-20 cm. Após a coleta, o solo foi seco ao ar e tamisado em peneira com orifícios de 5 mm de diâmetro. A caracterização físico-química inicial do solo é dada na Tabela 17, conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995). Foi feita a correção da acidez do solo com mistura de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio na proporção $\text{CaCO}_3:\text{MgCO}_3$ 3:1 para elevar o pH do solo em água a 6,0. Foi adicionado o dobro das quantidades de nutrientes NPK recomendadas para a cultura do milho (CQFS-RS/SC, 2004).

O cobre foi aplicado em doses crescentes (0, 50, 100, 200 e 300 mg kg^{-1} de Cu) na forma de sulfato de cobre; para cada dose houve ou não a aplicação foliar de Fe e de Mn. A aplicação foliar de Mn e Fe foi realizada a partir do estágio fenológico V4, com duas aplicações de 7 em 7 dias na concentração de 134 mg L^{-1} de Fe, na forma de sulfato de ferro, e de 0,93 mg L^{-1} de Mn, na forma de sulfato de manganês. O experimento foi conduzido pelo período de 60 dias, em casa-de-vegetação, em vasos contendo 4 kg de solo. Na colheita, as plantas foram cortadas um centímetro acima do nível do solo; e a parte aérea foi seca em estufa de circulação forçada de ar à temperatura entre 60 °C e 70 °C, por 72 horas, para determinação da massa seca. As

raízes foram retiradas do solo, em seguida lavadas com solução de NaOH 0,05 mol L⁻¹ e colocadas em estufa de circulação forçada de ar (60 °C a 70 °C por 72 horas) para secagem e posterior determinação da massa seca. As diferentes partes das plantas foram quantificadas e moídas em moinho tipo Willey com peneiras de 2 mm de diâmetro de abertura de malha. Os teores de Cu e de nutrientes (P, K, Ca, Mg e S, Zn, Fe e Mn) na MS da parte aérea e de raízes foi obtido por extração nítrico-perclórica, conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995) e a determinação foi feita por espectrofotometria de emissão ótica (ICP-OES).

TABELA 17. Atributos físico-químicos do Argissolo Vermelho distrófico arênico (Pvd) na camada de 0-20 cm utilizado no experimento.

Parâmetro	Valor
pH em água (1:1)	4,5
Índice SMP	6,0
P disponível (mg dm ⁻³)	1,6
K disponível (mg dm ⁻³)	24
Matéria orgânica (g dm ⁻³)	13
Al trocável (cmol _c dm ⁻³)	0,6
Ca trocável (cmol _c dm ⁻³)	0,5
Mg trocável (cmol _c dm ⁻³)	0,2
Al + H (cmol _c dm ⁻³)	3,6
CTC (cmol _c dm ⁻³)	4,4
Saturação por bases (%)	17
Saturação por Al (%)	13,7
S extraível (mg dm ⁻³)	8
Zn extraível (mg dm ⁻³)	0,9
Cu extraível (mg dm ⁻³)	1,0
B extraível (mg dm ⁻³)	0,6
Mn extraível (mg dm ⁻³)	22
Argila (g kg ⁻¹)	130

3.4.3. Resultados e Discussão

Os resultados de massa seca (MS) da parte aérea e de raízes de milho para os tratamentos estudados são apresentados na Figura 11. A produção de MS das folhas e de raízes diminuiu significativamente a partir da dose 200 mg kg⁻¹ de cobre adicionado ao solo. Nas raízes e nas folhas, a maior produção de massa seca foi observada na dose 100 mg kg⁻¹ e a menor nas doses 200 e 300 mg kg⁻¹. A maior produção na dose 100 mg kg⁻¹, em parte pode ser devido ao baixo teor inicial de cobre (1 mg kg⁻¹) nesse solo. Na sua essencialidade, o cobre atua diretamente nos processos de nutrição, bioquímica e fisiologia das plantas (Haque et al., 1993). Para isso, sua concentração no solo, quando adequada, em geral varia entre 2 e 250 mg kg⁻¹. Porém valores de 60 a 125 mg kg⁻¹ já podem ser tóxicos à planta, dependendo da espécie e das condições edafoclimáticas (Alloway, 1990; Kabata-Pendias e Pendias, 2001). A União Européia, com a finalidade de proteger o ambiente quanto ao uso descontrolado de produtos na agricultura, fixou o limite para a concentração de Cu entre 30 e 75 mg kg⁻¹ no solo (CCE, 1986). Contudo, a toxicidade do cobre do solo para as plantas depende mais do conjunto de fatores de solo como pH, teor de argila, conteúdo de matéria orgânica, potencial redox e estado nutricional da planta (Ross, 1994) do que o fator concentração isoladamente.

A maior produção de MS da parte aérea e de raízes na dose 100 mg kg⁻¹ pode também ser devida à adição de sulfato aplicado juntamente com o cobre na fórmula de sulfato de cobre. Mesmo que o teor de sulfato deste solo seja considerado suficiente para a cultura é possível que tenha ocorrido interação positiva entre o efeito do sulfato e ausência do efeito tóxico do cobre. Em tratamento em que foi aplicado gesso para compensar o enxofre adicionado por sulfato de cobre não houve diferença entre a testemunha e o tratamento com gesso (dados não publicados). A partir da dose 200 mg kg⁻¹, o efeito inibidor do cobre foi maior, o que acarretou um decréscimo acentuado na produção de MS tanto da parte aérea como de raízes.

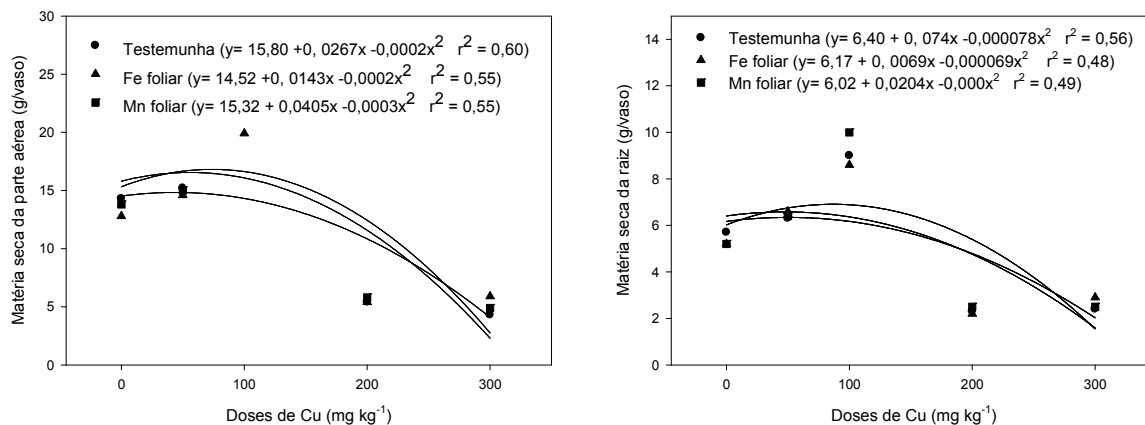


FIGURA 11. Rendimento de matéria seca da parte aérea e da raiz de milho cultivado num Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVD) com aplicação de doses crescentes de cobre e aplicação foliar de ferro e de manganês (média de três repetições).

Nas doses de 200 e 300 mg kg⁻¹ o rendimento de MS diminuiu significativamente, tanto da parte aérea como das raízes, indicando uma possível toxidez na cultura do milho nessas doses e para esse tipo de solo. Se o critério de 50% na redução da produção for utilizado (USEPA, 1996) como nível indicador de fitotoxicidade, com base em cultivos de curto prazo que medem o crescimento vegetativo em vasos, conclui-se que as doses 200 e 300 mg kg⁻¹ foram altamente tóxicas para esta cultura neste tipo de solo.

A produção de matéria seca apresentou diferenças na dose 100 mg kg⁻¹, nos tratamentos com aplicação foliar de Fe e de Mn, e o menor valor foi obtido com a aplicação de Fe foliar tanto em relação à testemunha quanto ao tratamento Mn foliar (Figura 11).

O teor de cobre na MS da parte aérea e de raízes das plantas aumentou com o aumento do cobre no solo. Observa-se, entretanto, que o teor na MS das raízes é aproximadamente 20 vezes maior para os tratamentos com cobre do que na MS da parte aérea (Figura 12). Muitas plantas podem eficientemente restringir a translocação de Cu para a parte aérea; isto pode ser observado em resultados de muitos estudos em que a concentração de cobre nas raízes é bem maior que na parte aérea (Taylor & Foy, 1985; McBride, 2001; Chaignon & Hinsinger, 2003; Chaignon et al., 2003; Kopittke & Menzies, 2006; Michaud et al., 2007; Michaud et al., 2008).

Os teores de cobre na MS da parte aérea, nos tratamentos 200 e 300 mg kg⁻¹, foram superiores aos considerados normais em tecidos vegetais

cuja faixa varia de 5 a 20 mg kg⁻¹. É possível que acima do limite superior, ocorram efeitos tóxicos (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Cottenie et al. (1976) relataram inibição do crescimento com o teor de Cu na MS da parte aérea de 20 mg kg⁻¹. MacNicol & Beckett (1985) também observaram diminuição de 10% no rendimento de milho para um teor na MS da parte aérea de 21 mg kg⁻¹ de Cu; e Borkert et al. (1998) e Mocquot et al. (1996) relataram toxicidade na parte aérea de milho com teores de 20 a 21 mg kg⁻¹ na MS.

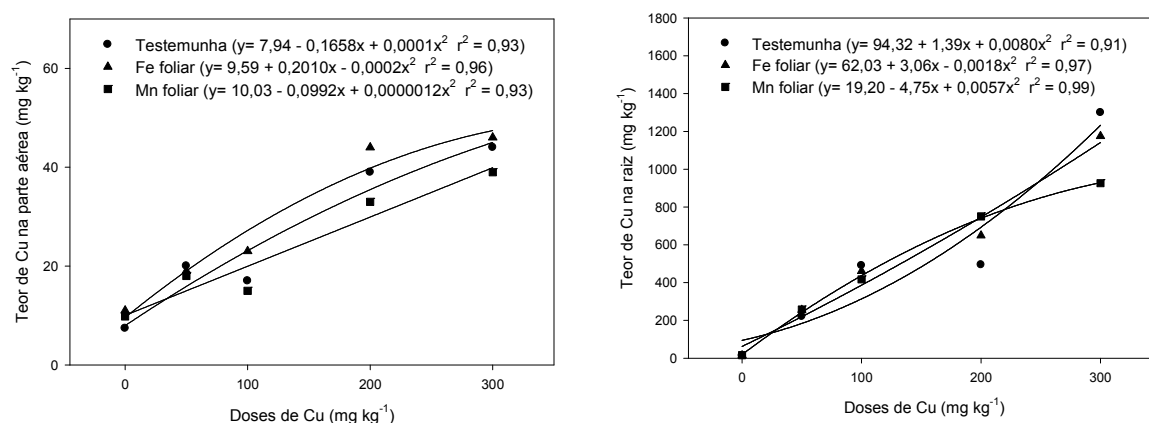


FIGURA 12. Teor de cobre na MS da parte aérea e de raiz de plantas de milho cultivadas num Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVD) com aplicação de doses crescentes de cobre e aplicação foliar de ferro e de manganês (média de três repetições).

Esses dados são coerentes com os obtidos neste trabalho, em que o incremento da produção de MS no tratamento 100 mg kg⁻¹ e Fe foliar foi menor que o obtido para a mesma dose na testemunha e no tratamento com aplicação de Mn foliar. Naquele tratamento, o teor de cobre no tecido é 23 mg kg⁻¹ enquanto que nesses é de 17 e 15 mg kg⁻¹ respectivamente (Figura 12).

Nos tratamentos com aplicação foliar de Fe e de Mn, o teor de Cu na MS da parte aérea foi menor quando houve a aplicação de Mn foliar nas doses 100 e 200 mg kg⁻¹ de Cu no solo, em relação à aplicação de Fe, porém a testemunha não diferiu dos tratamentos com Mn e Fe foliar. Os resultados indicam que a aplicação de Fe induziu a um maior acúmulo de Cu na MS da parte aérea, enquanto no tratamento com Mn foliar houve diminuição do teor de cobre (Tabela 19).

O teor de cobre na MS de raízes é muito alto em relação à parte aérea, possivelmente devido à capacidade das raízes de restringem a translocação de cobre. Como resultado, esse causou alteração no crescimento das raízes e afetou a absorção de outros nutrientes.

Em todos os tratamentos estudados, o maior teor de Cu nas raízes, na comparação entre doses, foi no tratamento 300 mg kg⁻¹. Na média, para rendimentos semelhantes de MS da parte aérea e de raízes (Figura 11), o teor de cobre foi menor com aplicação de Mn foliar (Figura 12). Michaud et al. (2008) observaram que teores de 16-20 mg kg⁻¹ de cobre na MS da parte aérea do trigo e de 250–300 mg kg⁻¹ na de raízes podem ser considerados níveis críticos de fitotoxidez de Cu pelo surgimento de sintomas de clorose e pela considerável redução (50%) do alongamento da raiz. Taylor & Foy (1985) também observaram efeitos semelhantes no trigo (redução de 40% na MS da parte aérea e de 50% na de raízes), porém em solução nutritiva e com dose de 2300 mg L⁻¹ de Cu.

Os dados obtidos no presente estudo indicam que a concentração de cobre na raiz pode chegar a valores de 400 mg kg⁻¹ (Figura 12) sem causar danos nem às raízes nem à parte aérea (Figura 11) das plantas de milho. As variabilidades dos níveis críticos na raiz encontrados em diferentes estudos podem ser devido à variação no delineamento experimental utilizado (por exemplo, forma e concentrações de Cu fornecido, idade da planta, espécies e cultivares).

Entre os tratamentos com aplicação foliar de Fe e de Mn, houve diferenças no teor de cobre na MS de raízes nas doses 200 e 300 mg kg⁻¹. Na dose 200 mg kg⁻¹ (Figura 12) houve diferença significativa da testemunha (com aplicação de cobre, mas sem aplicação de Mn e Fe foliar) apenas para o tratamento com Mn foliar. Já na dose 300 mg kg⁻¹, os maiores teores foram na testemunha e no tratamento Fe foliar (1300 e 1175 mg kg⁻¹, respectivamente) e o menor para o Mn foliar (926 mg kg⁻¹).

O teor de ferro na MS da parte aérea das plantas não diminuiu com o aumento do cobre no solo, mas ocorreu um decréscimo linear na raiz em todos os tratamentos (Figura 13). O efeito tóxico de cobre ocorre com maior frequência em solos calcários, devido ao baixo teor de Fe disponível nesses solos. O solo utilizado neste estudo não se assemelha com solos calcários e

não apresenta deficiência de Fe. No entanto, há uma diminuição significativa na MS da parte aérea entre a testemunha e a dose 100 mg kg⁻¹ de Cu. Embora não seja significativa para a dose 50, observa-se uma diminuição no teor de Fe na MS da parte aérea. Nas doses 200 e 300 mg kg⁻¹ de Cu há um aumento, mas se deve ao efeito de concentração, pois a produção de MS da parte aérea nestes tratamentos é ao redor de 4 vezes menos que a obtida no tratamento 100 mg kg⁻¹ de Cu. Na raiz, se observa o decréscimo acentuado de Fe com o aumento do cobre no solo. Isto comprova que o aumento da concentração de Cu no solo resulta em reduzida mobilização e captação de Fe pelas raízes, possivelmente devido à competição entre Cu e Fe por complexação de fitosideroforos (Zhang et al. 1991; Ma & Nomoto, 1993).

O teor de Fe no tratamento com aplicação de Fe foliar aumentou o Fe na MS da parte aérea, mas não influenciou nos teores da MS de raízes (Figura 13). Segundo Martinez et al. (1999), os teores de Fe considerados adequados para a cultura do milho variam de 20 a 250 mg kg⁻¹. No presente estudo com a aplicação Fe nas folhas, os teores ficaram próximos ao limite superior ou acima deste (Figura 13).

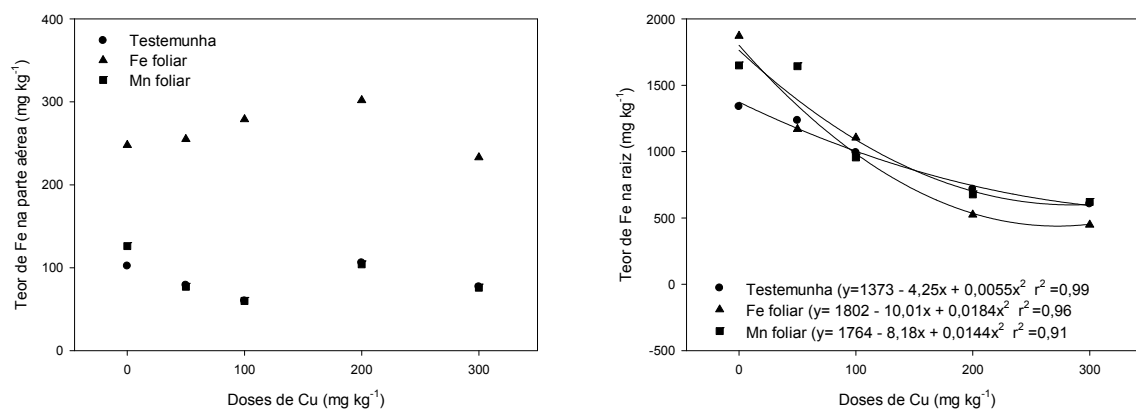


FIGURA 13. Teor de ferro na MS da parte aérea e de raízes de plantas de milho cultivado num Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVD) com doses crescentes de cobre e aplicação foliar de ferro e manganês (média de três repetições).

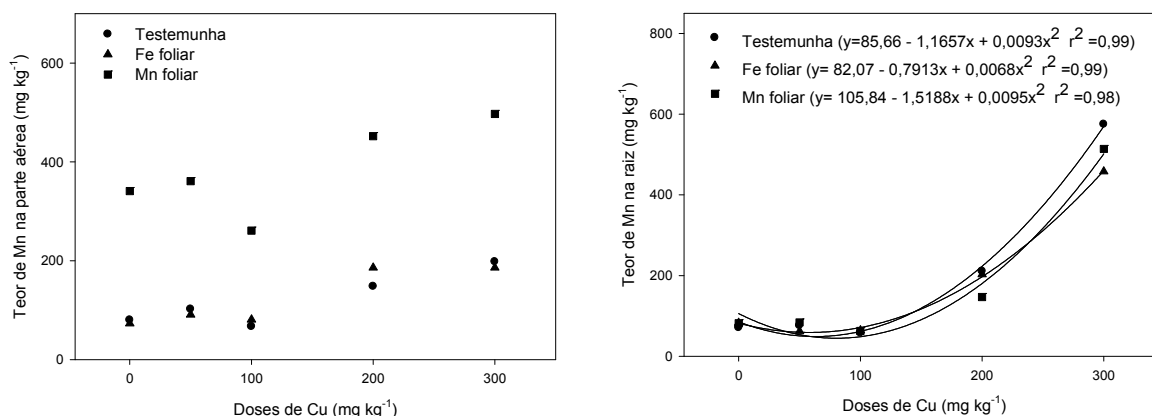


FIGURA 14. Teor de manganês na MS da parte aérea e de raiz de plantas de milho cultivado num Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd) com doses crescentes de cobre e aplicação foliar de ferro e manganês (média de três repetições).

O teor de Mn na MS da parte aérea e de raiz das plantas de milho aumentou com aumento do cobre no solo (Figura 14). Estes valores contradizem o trabalho realizado por Dhillon et al. (1987) com milho e o de Ebbs & Kochian (1997) com *Brassica*, nos quais o aumento do cobre no solo diminuiu o teor de Mn nas folhas e raízes. Os maiores teores do Mn nos tratamentos com 200 e 300 mg kg⁻¹ de Cu se devem à pouca produção de MS da parte aérea e de raízes nestes dois tratamentos (efeito de concentração).

Na MS da parte aérea, os teores de Mn foram mais altos nas doses de 200 e 300 mg kg⁻¹ de Cu no solo (Figura 14). Nestas doses nos tratamentos-testemunha e com aplicação de Fe foliar, os teores foram maiores que os considerados adequados para a cultura do milho (20-150 mg kg⁻¹) (Martinez et al., 1999), como também os teores do tratamento com Mn foliar em todas as doses.

Na MS das raízes, o teor de Mn não foi influenciado pela aplicação de Mn via foliar (Figura 15). Os teores variaram de 71 a 83 mg kg⁻¹ na dose zero e de 458 a 575 mg kg⁻¹ na dose 300 mg kg⁻¹ de Cu no solo.

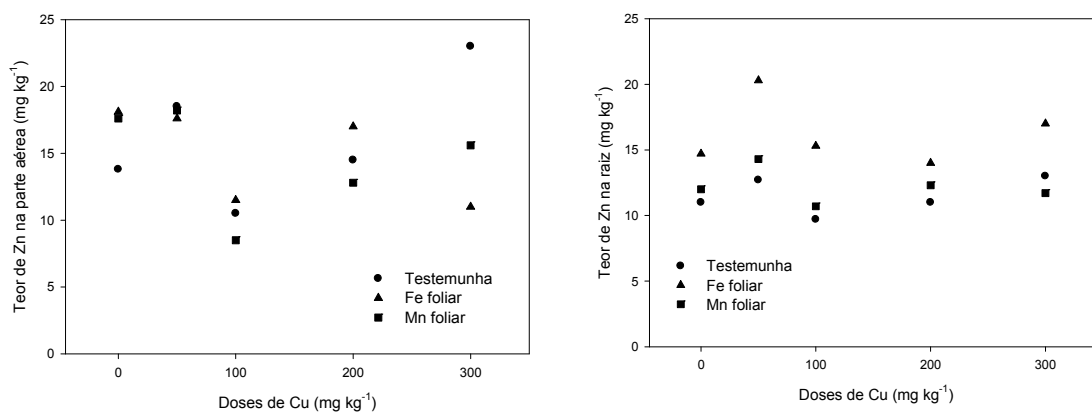


FIGURA 15. Teor de zinco na MS da parte aérea e de raízes de plantas de milho cultivado num Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd) com doses crescentes de cobre e aplicação foliar de ferro e manganês (média de três repetições).

O teor de zinco na MS da parte aérea foi maior na dose 300 mg kg⁻¹ de Cu no solo para o tratamento testemunha (23 mg kg⁻¹), diferindo nesta dose nos tratamentos foliares com Fe e Mn (Figura 15). Os resultados encontrados para Zn na MS da parte aérea no presente trabalho concordam com os do Dhillon et al. (1987) que em tratamentos com Cu não tiveram efeito definido sobre as concentrações de Zn no tecido do milho. Em algumas doses de alguns tratamentos, os teores de Zn foram menores que os teores considerados normais (15 – 50 mg kg⁻¹). A tendência de teores de Zn maiores nas doses 200 e 300 mg kg⁻¹ de Cu pode também ser devida à menor MS produzida.

Na MS de raízes, os teores de Zn foram semelhantes entre as doses na testemunha, no entanto, nos tratamentos foliares a dose de 50 mg kg⁻¹ de Cu no solo apresentou maiores teores (Figura 15). Na dose 100 mg kg⁻¹ de Cu, houve uma diminuição do teor de Zn, provavelmente devido ao efeito diluição, pois é neste tratamento que ocorreu a maior produção de MS da parte aérea. Na MS seca de raízes não se observaram diferenças significativas na concentração de Zn. Isso indica que não houve interferência do cobre na absorção desse elemento pelas plantas de milho.

Os teores de P e K na MS da parte aérea de milho não variaram significativamente com as doses de cobre adicionadas (Figuras 16 e 17). Esses resultados discordam dos obtidos por Ali et al. (2002) na mesma cultura, que obtiveram valores menores tanto na parte aérea como nas raízes.

Os teores de P na MS da parte aérea foram menores que os teores considerados normais para a cultura ($2,5\text{--}3,5\text{ mg kg}^{-1}$) variando de $1,4$ a $1,9\text{ g kg}^{-1}$ nos tratamentos 0 , 50 , e 100 mg kg^{-1} de Cu, com ou sem Fe e Mn foliar.

A maior concentração de P na dose 300 mg kg^{-1} de Cu deveu-se provavelmente ao efeito concentração pela baixa quantidade de MS da parte aérea produzida. O efeito concentração é mais evidente para o potássio nas doses mais altas de Cu (Figura 17). A absorção de K ocorreu no início do desenvolvimento das plantas e foi acumulado no tecido. No caso das doses menores, com o desenvolvimento da parte aérea, ocorreu uma diluição, enquanto nas doses maiores, uma concentração. Nas doses mais baixas, o teor de K nas MS da parte aérea está dentro da faixa adequada para esta cultura.

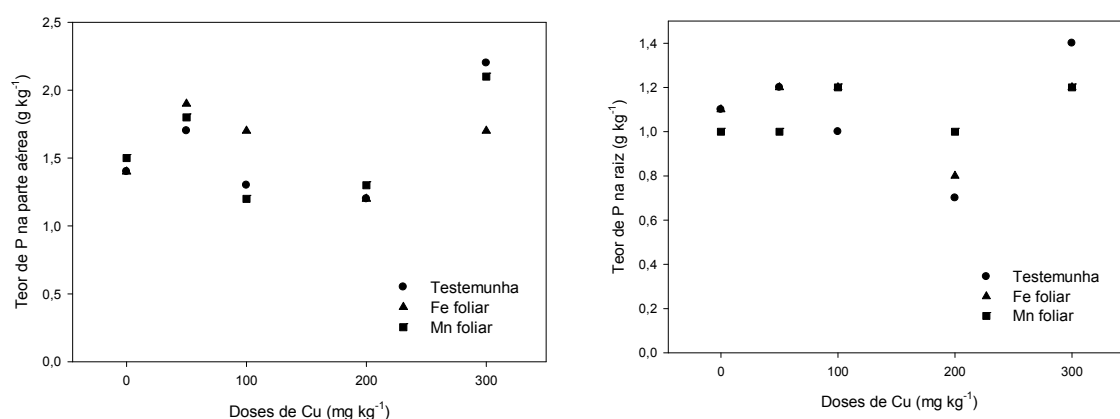


FIGURA 16. Teor de fósforo na MS da parte aérea e de raízes de plantas de milho cultivado num Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVD) com doses crescentes de cobre e aplicação foliar de ferro e manganês (média de três repetições).

Os teores de Ca e Mg na MS da parte aérea das plantas de milho foram maiores que os considerados normais para a cultura ($2,5 - 4,0\text{ mg kg}^{-1}$) e aumentaram com o aumento de cobre; no entanto, nas raízes, apenas o Mg aumentou significativamente com o incremento das doses de cobre no solo (Figuras 18 e 19).

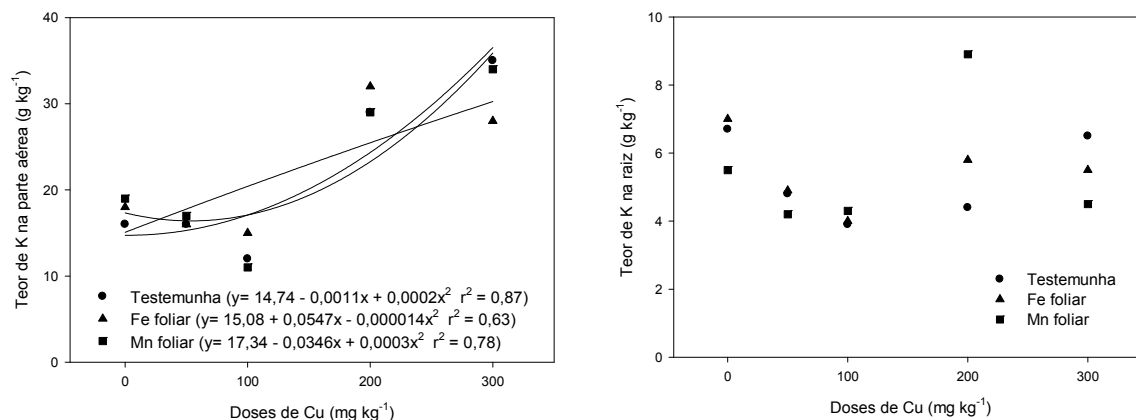


FIGURA 17. Teor de potássio na MS da parte aérea e de raízes de plantas de milho cultivado num Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd) com doses crescentes de cobre e aplicação foliar de ferro e manganês (média de três repetições).

O teor de enxofre na MS da parte aérea e de raízes das plantas de milho aumentou com o aumento do Cu no solo para as doses 200 e 300 mg kg⁻¹ de Cu (Figura 20). Este aumento, em parte, é devido ao sulfato de cobre utilizado na adição de Cu dos tratamentos, e, em parte, à menor produção de massa seca, nas doses de 200 e 300 mg kg⁻¹. Os teores considerados normais para a cultura são 1,5 - 2,1 mg kg⁻¹, mas nos tratamentos das doses 200 e 300 mg kg⁻¹ foram maiores. Na MS da parte aérea na dose 300 mg kg⁻¹ e na raiz na dose 200 mg kg⁻¹, os teores foram maiores na testemunha em relação aos tratamentos com Mn e Fer foliares (Figura 20).

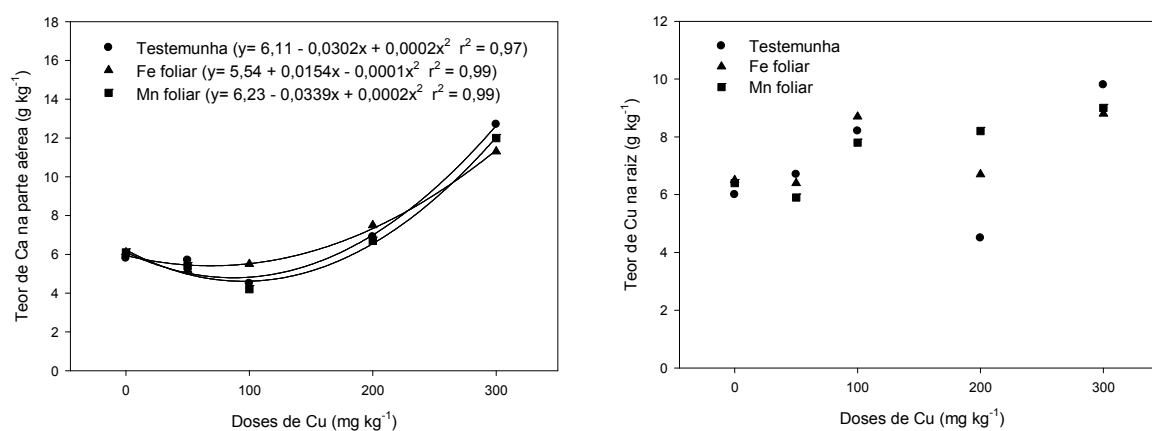


FIGURA 18. Teor de cálcio na MS da parte aérea e de raízes de plantas de milho cultivado num Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd) com doses crescentes de cobre e aplicação foliar de ferro e manganês (média de três repetições).

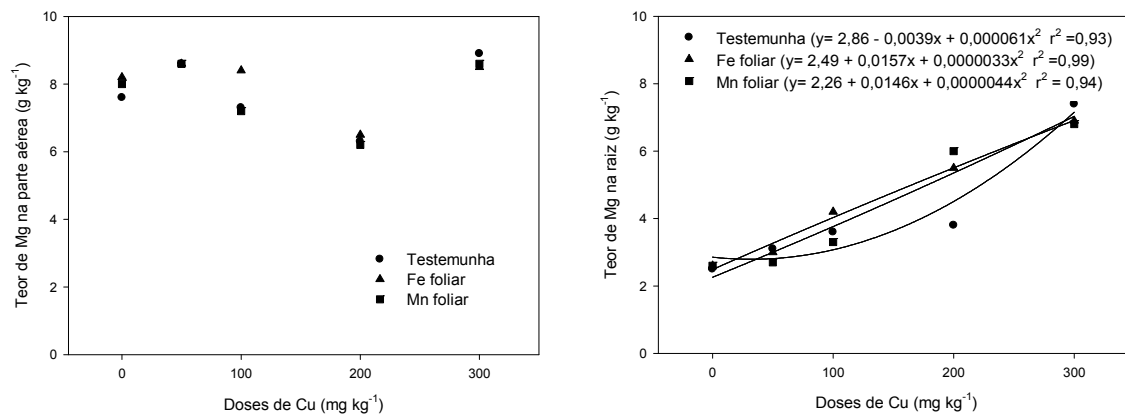


FIGURA 19. Teor de magnésio na MS da parte aérea e de raízes de plantas de milho cultivado num Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd) com doses crescentes de cobre e aplicação foliar de ferro e manganês (média de três repetições).

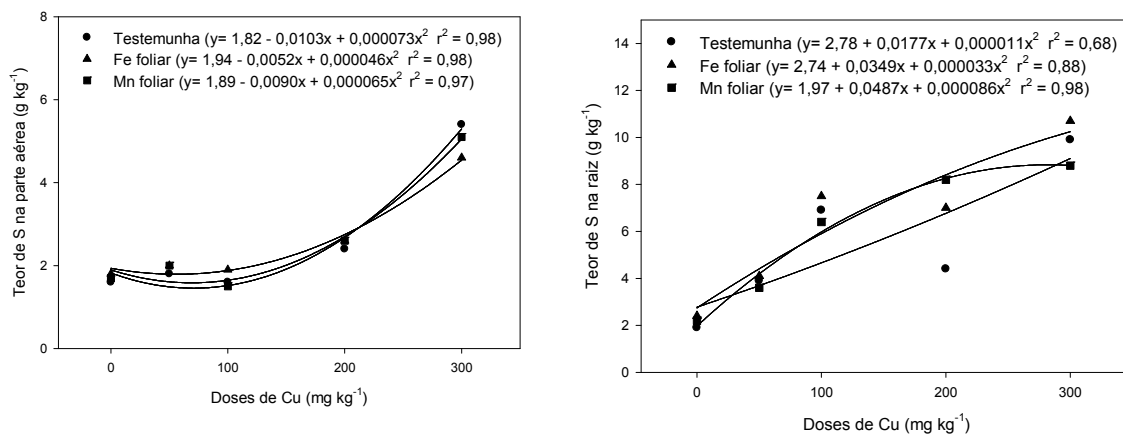


FIGURA 20. Teor de enxofre na MS da parte aérea e de raízes de plantas de milho cultivado num Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd) com doses crescentes de cobre e aplicação foliar de ferro e manganês (média de três repetições).

3.4.4. Conclusões

O efeito tóxico de cobre foi observado com doses a partir de 200 mg kg⁻¹ na cultura milho num Argissolo Vermelho distrófico arênico com 13% de argila e 1,3% de matéria orgânica.

A maior parte do cobre foi retida nas raízes do milho, sem diferença significativa na concentração na MS da parte aérea entre doses tóxicas e não tóxicas.

O efeito tóxico de altas concentrações de cobre foi direto sobre o desenvolvimento radicular e indireto na parte aérea pela inibição da absorção e/ou translocação de nutrientes essenciais à planta, originando clorose internerval nas folhas.

A adição de Fe e de Mn via foliar aumentou significativamente a concentração destes elementos na MS da parte aérea do milho, porém foi ineficiente em diminuir ou eliminar a toxidez por cobre.

3.5. ESTUDO V

Atividade enzimática e acúmulo de cobre em videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre

3.5.1. Introdução

Desde o final do século XIX, a mistura de sulfato de cobre e cal (conhecida como calda bordalesa) tem sido amplamente usada até os dias atuais (Baker, 1993; Besnard et al., 1999). A sua utilização por muitos anos tem provocado o acúmulo da concentração de cobre no solo, principalmente nos primeiros centímetros do perfil. O excesso de cobre, dependendo das características físico-químicas do solo e da planta, pode interferir em numerosos processos fisiológicos e na absorção de alguns nutrientes essenciais pela planta, principalmente ferro (Chaignon et al., 2002).

Os solos calcários são os que apresentam menor disponibilidade dos elementos ferro, manganês e cobre (Violante, 2005). Em alguns estudos, verificou-se a ausência de toxicidade de cobre nesses solos, mesmo com elevados teores deste elemento. Solos de reação alcalina, em geral, causam deficiência de elementos-traço. Assim, no caso de excesso destes, podem diminuir sua toxicidade (McLaren & Crawford, 1973; Mitchell et al., 1978; Alloway, 1995). No entanto, Brun et al. (2001) verificaram que altas concentrações de cobre em solos calcários propiciaram acúmulo do elemento nas raízes de plantas, porém com baixa translocação para a parte aérea. Isso indica que a concentração de cobre na parte aérea de muitas espécies, cultivadas em solos com altos teores deste elemento, não é um indicador

adequado para determinar a contaminação por cobre. É provável que a concentração de cobre nas raízes seja uma alternativa melhor para se verificar o potencial de contaminação da planta (Mitchell et al., 1978; Mozaffari et al., 1996; Brun et al., 2001).

Plantas que acumulam preferencialmente o cobre nas raízes podem ser consideradas tolerantes a altas concentrações deste elemento, por não afetar o processo fotossintético. Porém, o excesso de metais pesados acumulados nas raízes pode causar a redução do seu crescimento, conseqüentemente redução da biomassa e mudanças na sua morfologia, resultados que podem ser descritos como efeito da toxicidade de Cu (Arduini et al., 1995; Patterson & Olson, 1983).

Na raiz, o acúmulo de cobre pode ocorrer em diferentes locais: na parede celular (apoplasto) e no interior das células (simplasto). A parede celular das raízes é um local importante de retenção de metais pesados nas plantas, devido à quantidade de íons ligantes nesta região (Hayens, 1980; Leita et al., 1996). Assim, o cobre, com grande afinidade pelas cargas negativas divalentes localizadas na parede celular (Fitter, 1997), pode se acumular, por adsorção, em altas quantidades na região apoplástica (Marschner 1995; Chaignon et al., 2002; Kinraide & Yermiyahu, 2007). Conseqüentemente, o alto teor acumulado pode inibir o alongamento das raízes e reduzir a expansão celular, devido ao aumento da rigidez das paredes celulares da raiz (Blamey, 2001).

Além do cobre causar alterações morfológicas nas raízes, o excesso também pode interferir em processos fisiológicos (Fernandes & Henriques, 1991), como o stress oxidativo que induz a produção de espécies ativas de oxigênio (EAOs), (O^{2-} , H_2O_2 e OH^*) (Aust et al., 1985). Esses radicais livres podem ser eliminados através de mecanismos de tolerância e de proteção desenvolvidos pela planta, entre eles as enzimas antioxidantes, como exemplo, a catalase (CAT) e a superóxido dismutase (SOD) (Zhang & Kirkham, 1996). A atividade destas varia com o tipo de planta e o de metal (Mazhoudi et al., 1997).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o teor de cobre na região de maior atividade radicular (região apoplástica e simplástica) e o teor de cobre total na raiz, ramos e folhas de videira, assim como o efeito desse na absorção

dos outros nutrientes e avaliar a ação das enzimas catalase (CAT) e superóxido dismutase (SOD) na raízes de maior atividade em um solo calcário.

3.5.2. Material Métodos

O experimento foi conduzido na Estação Experimental da Faculdade de Agronomia da Universidade de Bolonha, Itália, no período de abril a agosto de 2008. O solo utilizado é classificado como Calcaric Arenosols não contaminado com cobre, cuja coleta foi feita na camada de 3-40 cm de profundidade, e a caracterização dos parâmetros físico-químicos foi realizada conforme metodologia descrita em Tedesco et al. (1995) (Tabela 18).

Os tratamentos consistiram de doses zero (sem adição de Cu), 100, 200, 400, 800, 1600 mg kg⁻¹ de Cu na forma de sulfato de cobre (CuSO₄.5H₂O) misturado homogeneamente com o solo em solução. Não foi realizada adubação de base com NPK. O plantio da videira (*Vitis vinifera* L.) (*Vitis berlandieri* x *Vitis riparia*) clone 420 A, na forma de estaca, foi realizado no dia 04 de abril de 2008 em vasos de 6 L. As plantas foram cultivadas em local aberto com a utilização de cobertura de sombrite a uma altura de 3 metros do solo, com intuito de amenizar o impacto das gotas de chuva e os raios do sol, pois o estudo foi conduzido no verão. A irrigação foi automática, realizada pela manhã e desligada em dias com chuva. Foi aplicado nitrogênio em duas épocas: um mês e três meses após o plantio (0,5 g de N por planta em cada época). A coleta das plantas para análise foi feita em 2 épocas com 3 plantas a cada época (2 meses e 4 meses após o plantio).

A parte aérea (folhas e ramos), após a coleta, foi seca a 65 °C por aproximadamente 72 horas. Após, a massa seca foi quantificada e moída para a determinação do teor de macro e micronutrientes. As raízes também foram coletadas, lavadas com água por várias vezes até a retirada de todas as partículas de solo e separadas em raízes brancas (maior atividade) e raízes marrons. Parte das raízes brancas foi armazenada a -80 °C para a determinação da atividade das enzimas catalase (CAT) e superóxido dismutase (SOD), conforme metodologia de Masia (1998). A outra parte foi armazenada a -20 °C para determinação do cobre apoplasto e simplasto conforme a metodo-

logia de Chaignon & Hinsinger (2003) com algumas modificações. As raízes marrons foram secas a 65 °C por 72 horas. Após este período, a massa seca foi quantificada e moída para determinação do teor de macro e micronutrientes. Os elementos P, K, Ca, Mg, S, Cu, Zn Fe e Mn nas folhas, ramos e raízes marrons foram obtidos pela extração com solução nítrico-perclórica e determinados por espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

TABELA 18. Atributos físico-químicos do solo calcário na profundidade de 3 a 40 cm

Parâmetro	Valor
pH em água	7,6
P disponível (mg dm ⁻³)	39
K disponível (mg dm ⁻³)	105
Matéria orgânica (g dm ⁻³)	14
Ca trocável (cmol _c dm ⁻³)	9,6
Mg trocável (cmol _c dm ⁻³)	0,9
CTC (cmol _c dm ⁻³)	11,6
S extraível (mg dm ⁻³)	23
Zn extraível (mg dm ⁻³)	1,6
Cu extraível (mg dm ⁻³)	1,3
B extraível (mg dm ⁻³)	0,8
Mn extraível (mg dm ⁻³)	3,0
Argila (g kg ⁻¹)	100
Silte (g kg ⁻¹)	80
Areia (g kg ⁻¹)	820

O cobre acumulado nas paredes da célula e na parte externa da raiz (Cu apoplasto) foi determinado pelo procedimento seguinte: uma sub-amostra de 0,8 g de raízes frescas (após o descongelamento) foi agitada com 40 mL de HCl de 0,001 mol L⁻¹ durante 3 minutos; após, foram adicionados mais 360 µL de HCl 1 mol L⁻¹, até a obtenção da concentração final de 0,01 mol L⁻¹ e a mistura raízes-solução deixada agitar por mais 5 min. As suspensões obtidas foram filtradas em papel de filtro Whatman 40 e nestas foi feita a determinação do Cu-apoplasto. As raízes, após a extração do cobre apoplasto, foram secas em estufa a 65 °C por aproximadamente 36 horas e em seguida digeridas em forno microondas em solução ácida HNO₃-H₂O₂ na proporção raiz:solução de 5:1 para a determinação do cobre simplasto. A determinação do Cu-apoplasto e

simplasto foi feita por espectrometria de absorção atômica. O cobre total nas raízes brancas foi obtido pela soma do cobre apoplasto e do simplasto.

3.5.3. Resultados e Discussão

Os resultados de rendimento de matéria seca, e teores de cobre e de nutrientes nas folhas, nos ramos e nas raízes da videira são apresentados em tabelas e figuras. Os resultados da análise estatística dos dados apresentados em figuras estão nos apêndices.

A matéria seca das folhas, dos ramos e das raízes marrons das plantas coletadas aos 2 meses após o plantio foi semelhante nas doses de cobre adicionado. Entretanto, aos 4 meses, observou-se o decréscimo na quantidade de matéria seca produzida à medida que aumentou a concentração de cobre no solo (Figuras 21, 22, 23).

A produção de matéria seca das folhas, dos ramos e das raízes marrons na dose 1600 mg kg^{-1} de cobre no solo foi semelhantes nas avaliações feitas aos 2 e 4 meses após o plantio (Apêndice 43). As folhas não apresentaram clorose foliar, sintoma típico de fitotoxicidade de Cu, porém houve redução no vigor e no desenvolvimento da raiz, resultando em menor crescimento radicular, principalmente a partir da dose 800 mg kg^{-1} de cobre no solo (Figura 23). A redução da biomassa e as mudanças na morfologia da raiz têm sido descritas como toxicidade de cobre (Arduini et al., 1995; Patterson & Olson, 1983).

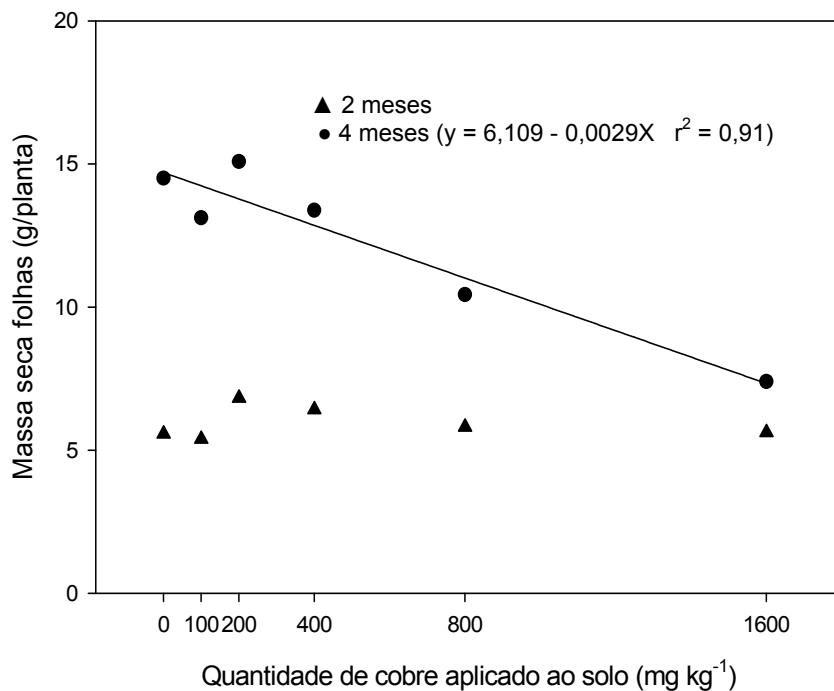


FIGURA 21. Matéria seca das folhas de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre, em avaliações feitas aos 2 e 4 meses após o plantio.

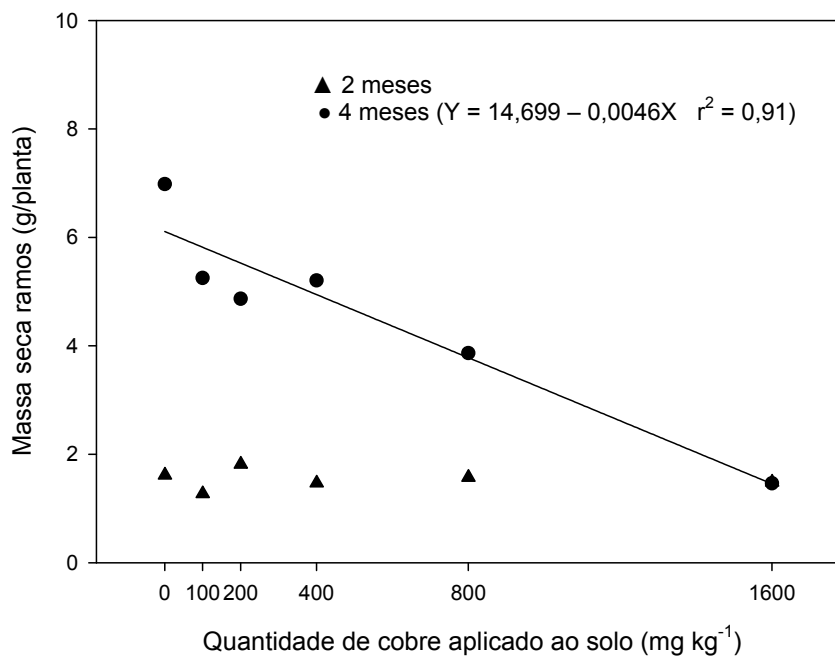


FIGURA 22. Matéria seca dos ramos de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre, em avaliações feitas aos 2 e 4 meses após o plantio.

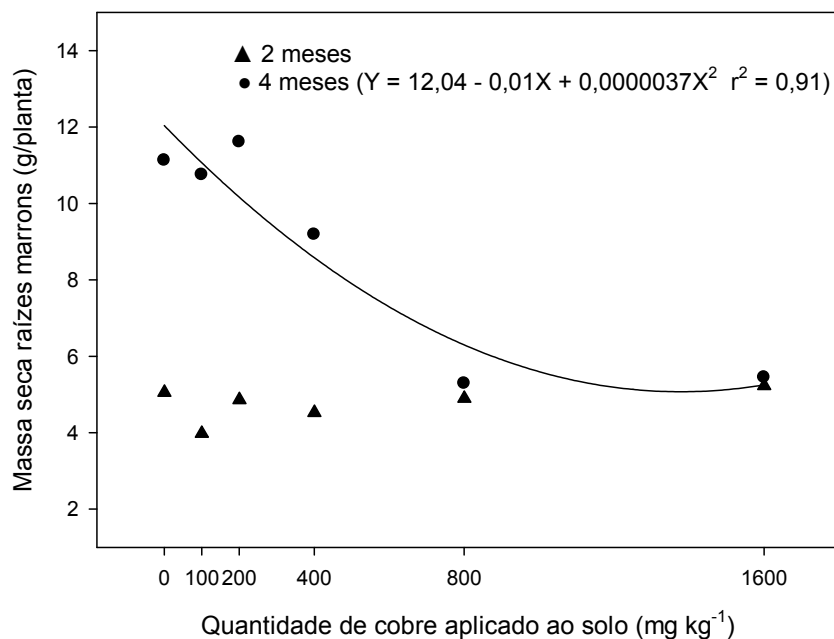


FIGURA 23. Matéria seca das raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre em avaliações feitas 2 e 4 meses após o plantio.

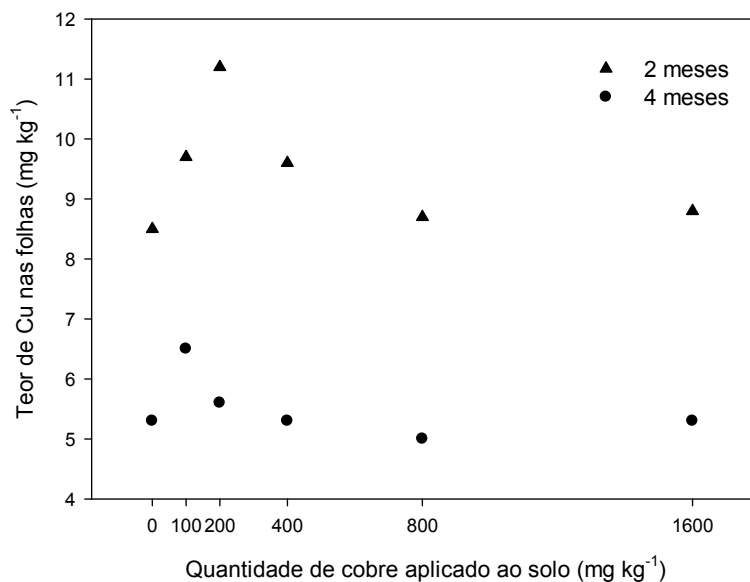


FIGURA 24. Teor de cobre na MS de folhas de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.

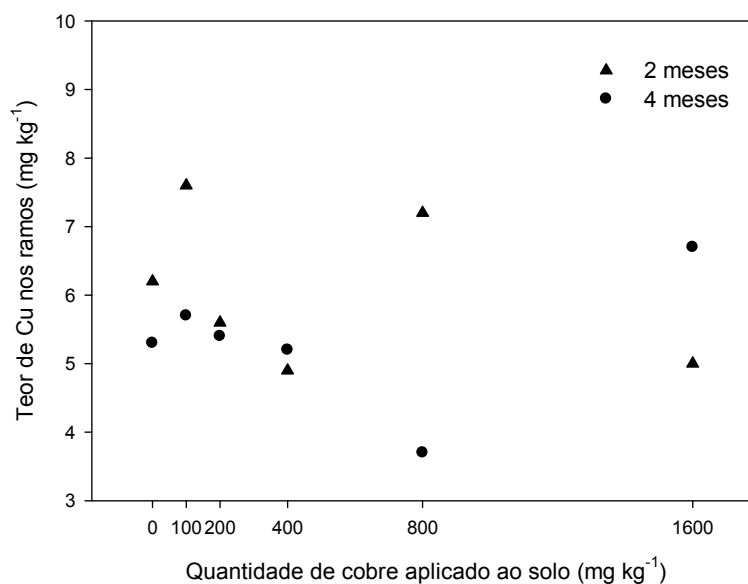


FIGURA 25. Teor de cobre na MS de ramos de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.

Os teores de cobre nas folhas e ramos da videira foram semelhantes nas diferentes doses aplicadas ao solo (Figuras 24 e 25). Nas folhas, o menor valor foi obtido na avaliação feita aos 4 meses, provavelmente devido ao efeito de diluição. Neste estudo, com plantas de videira, assim como em outros com espécies diferentes de plantas, a concentração de Cu na parte aérea é baixa. Portanto, esse parâmetro pode não ser um bom indicador de contaminação por cobre, pois não indica a real quantidade absorvida pela raiz. A concentração de cobre nesta poderia ser um indicador mais adequado para avaliar a contaminação por cobre (Mitchell et al., 1978; Marschner, 1995; Brun et al., 2001).

As raízes marrons são consideradas raízes com menor atividade e absorção, mas com capacidade de acumular nutrientes e metais, como observado para o cobre neste estudo (Figura 26). O acúmulo deste metal nas raízes marrons na avaliação feita aos 2 meses foi linear com o aumento de cobre no solo. Na dose zero, sem a aplicação de cobre ao solo, o teor de cobre nas raízes marrons foi de 21 mg kg⁻¹, e na dose 1600 mg kg⁻¹, foi de 832 mg kg⁻¹. A quantidade de cobre nas raízes marrons ao final de 4 meses após o plantio foi maior que aos dois meses, porém apresentou resposta quadrática em função da quantidade aplicada (Figura 26). A dose 800 mg kg⁻¹ no solo

(1760 mg kg⁻¹ na raiz) não foi significativamente diferente da dose 1600 mg kg⁻¹ no solo (1950 mg kg⁻¹ na raiz) (Apêndice 44).

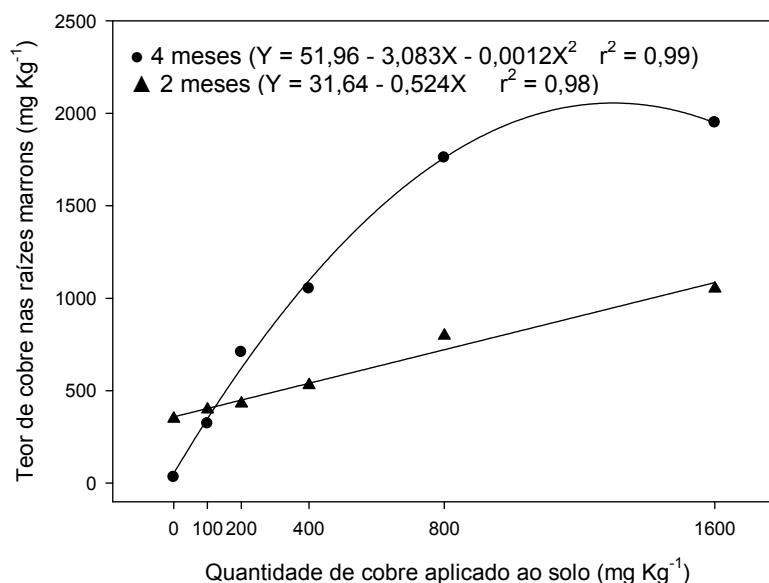


FIGURA 26. Teor de cobre total na MS de raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.

Plantas que acumulam preferencialmente metais pesados, por exemplo cobre, nas raízes, podem ser consideradas tolerantes ao metal, pois a fotossíntese ficaria protegida da toxicidade (Pulford et al., 2002). No entanto, o cobre acumulado nas raízes pode causar toxidez, resultando em redução do crescimento e redução da biomassa radicular, conseqüentemente, também da parte aérea (Figura 23).

As raízes são o principal órgão da planta responsável pela absorção de nutrientes, como também de metais. Dessas, as raízes brancas, localizadas nas extremidades, são responsáveis pela maior atividade de absorção. A água, os nutrientes, os metais e os outros compostos movimentam-se nas plantas pelas vias apoplásticas ou simplásticas (Taiz & Zeiger, 1998). Essas regiões podem ser consideradas locais de acúmulo de nutrientes e metais, principalmente nas raízes que são o local de entrada. A parte localizada externamente à célula ou na parede celular denomina-se apoplasto e a parte interna, simplasto. Na Figuras 27 e 28, estão os teores de cobre da região apoplástica e simplástica das raízes brancas obtidos na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio da videira.

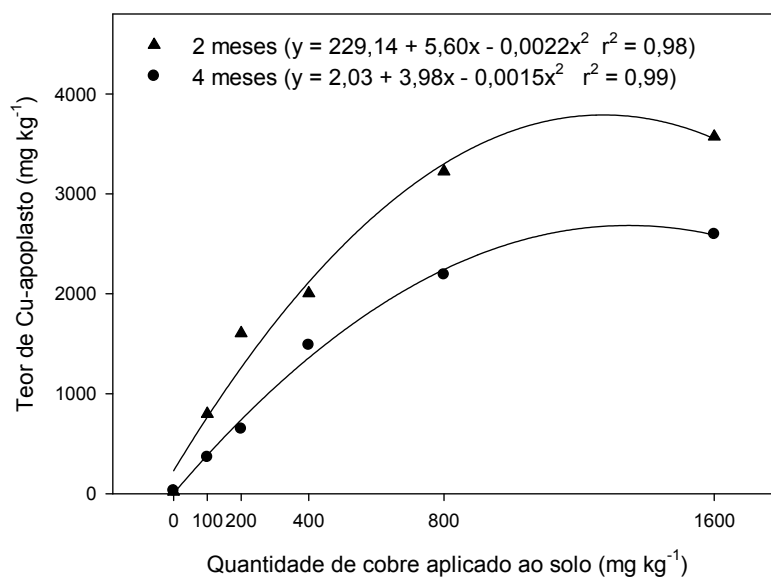


FIGURA 27. Teor de cobre na MS de raízes brancas de videira (região apoplástica) cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação aos 2 e 4 meses após o plantio.

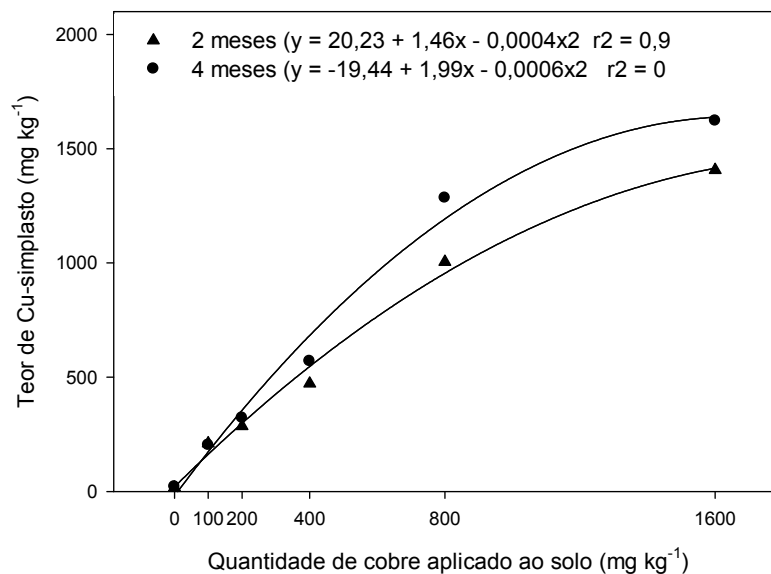


FIGURA 28. Teor de cobre na MS de raízes brancas de videira (região simplástica) cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação aos 2 e 4 meses após o plantio.

O teor de cobre apoplasto e simplasto avaliado nas duas coletas aumentou proporcionalmente com a dose de cobre aplicada ao solo (Tabela 19). Na região apoplástica, o teor de cobre nas doses 200, 800 e 1600 mg kg⁻¹ foi maior aos dois do que aos quatro meses. Para o cobre simplasto, apenas a dose 800 mg kg⁻¹ teve efeito significativo no tempo, sendo o teor maior na

avaliação feita aos 4 meses. A tendência de diminuição do Cu-apoplasto pode ser devido à ocupação inicial das cargas da região apoplástica. Com o tempo, o cobre se transfere para a parte interna das células (simplasto).

TABELA 19. Proporção de cobre nas raízes brancas de videira (Cu-apoplasto e Cu-simplasto) cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio

Cu solo (mg kg ⁻¹)	Cu-apoplasto		Cu-simplasto	
	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses
	----- % -----			
0	54	59	46	41
100	79	64	21	36
200	85	67	15	33
400	81	72	19	28
800	76	63	24	37
1600	72	62	28	38

Nos dois períodos avaliados, a maior concentração de cobre ocorreu na região apoplástica (Tabela 19). Estes resultados são coerentes com os apresentados em outros estudos, em que mais de 50% do Cu está localizado na parede celular das raízes (Cathala & Salsac, 1975; Iwasaki et al., 1990; Peng et al., 2005). A parede celular vegetal é a principal região do apoplasto, cujo tecido tem menor atividade no metabolismo fisiológico. Nas raízes, a parede celular (apoplasto) retém o metal às cargas negativas superficiais, não sendo este absorvido (Reid et al., 1996). Com altos teores de cobre, as células podem formar calosidades a partir da indução de secreções com capacidade de quelar o cobre na parede celular (apoplasto) (Wissenmier et al., 1987).

O teor total de cobre nas raízes brancas (soma da quantidade do Cu-apoplasto e Cu-simplasto) teve a mesma tendência de aumento nos dois meses. Aos 4 meses, nas doses maiores, o cobre acumulado foi menor que aos 2 meses (Figura 29). Comparando as raízes marrons (Figura 26) com as raízes brancas (Figura 29), verifica-se que o teor de cobre total é maior nestas devido a sua maior atividade. Em relação ao período de avaliação, as raízes marrons acumularam maior quantidade com o passar do tempo (4 meses) e as brancas acumularam mais no período inicial (2 meses), devido estas serem o local de entrada dos nutrientes e metais. Após, com a transferência para a parte interna, a concentração do elemento diminuiu.

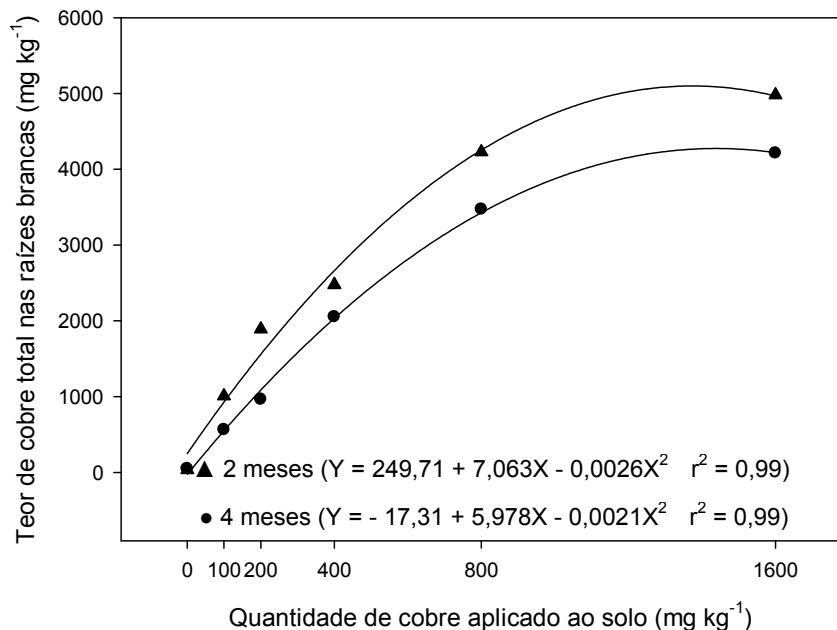


FIGURA 29. Teor de cobre total na MS de raízes brancas de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação aos 2 e 4 meses após o plantio.

O teor de cobre, tanto nas raízes marrons como nas brancas, é alto em relação às outras partes da planta. Os resultados aqui apresentados são semelhantes aos da literatura (Brun et al., 2001) os quais mostram que em solos calcários, o cobre em altas concentrações pode se acumular nas plantas, especialmente nas raízes e em maior quantidade na região apoplástica.

3.5.3.1. Influência da concentração de cobre no solo e a absorção de nutrientes

O aumento do cobre no solo diminuiu a concentração de ferro nas raízes marrons aos 4 meses (Figura 30). Este decréscimo pode ser devido à competição do cobre pelos sítios de adsorção das raízes (Minnich et al., 1987; Lexmond & Van der Vorm, 1981) inibindo o desenvolvimento radicular e a absorção de outros nutrientes, como por exemplo o ferro (Toselli et al., 2008). Em estudo com trigo cultivado em solos calcários contaminados com cobre, Micchaud et al. (2007) obtiveram os menores teores de ferro, em parte, pelo aumento da absorção de cobre. Embora o sintoma observado tenha sido clorose férrica, esta é considerada um sintoma típico da toxicidade de cobre

(Marchner, 1995). Esse sintoma não foi observado nas folhas de videira, mas é o primeiro a aparecer nas plantas gramíneas, principalmente em aveia e milho.

O teor de manganês nas raízes marrons seguiu o mesmo comportamento do ferro, diminuindo linearmente com o aumento na dose de cobre no solo, na avaliação feita aos 4 meses (Figura 31). O efeito antagônico entre a absorção de cobre e manganês também foi observado por Morard (1986).

O teor de fósforo nas folhas, ramos e raízes marrons aos 4 meses diminuiu com o aumento de cobre no solo, no entanto, aos 2 meses não houve relação entre o teor nas folhas e doses de cobre no solo (Figuras 32, 33, 34). Os teores de fósforo nas folhas ($0,7 \text{ g kg}^{-1}$), ramos ($0,4 \text{ g kg}^{-1}$) e raízes marrons ($0,5 \text{ g kg}^{-1}$) foram semelhantes nas doses 800 e 1600 mg kg^{-1} de cobre no solo, aos 4 meses. Quantidades excessivas de cobre no solo diminuíram a absorção de fósforo em mudas de citros (Spencer, 1966) e em videira (Toselli et al., 2008). Lin & Wu (1994), em estudo com *Lotus purshianus* L. em solução nutritiva, também observaram que a concentração de fósforo tanto na raiz como na parte aérea diminuiu com a concentração de cobre.

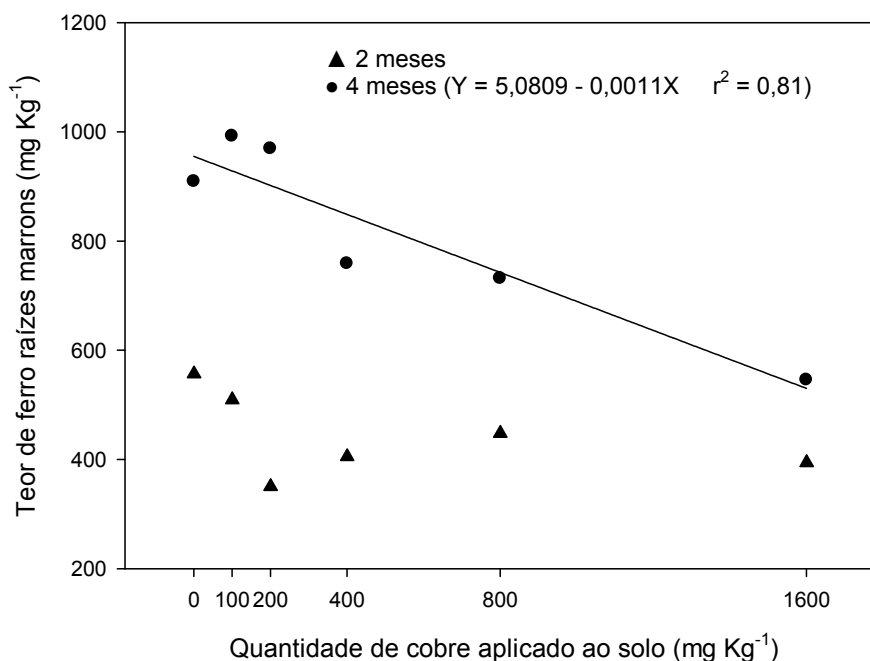


FIGURA 30. Teor de ferro na MS de raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.

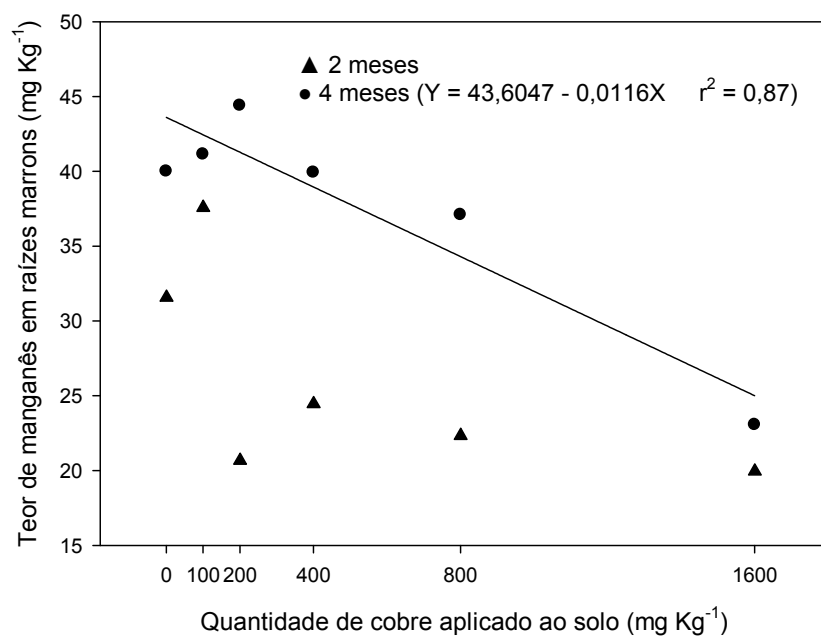


FIGURA 31. Teor de manganês na MS de raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.

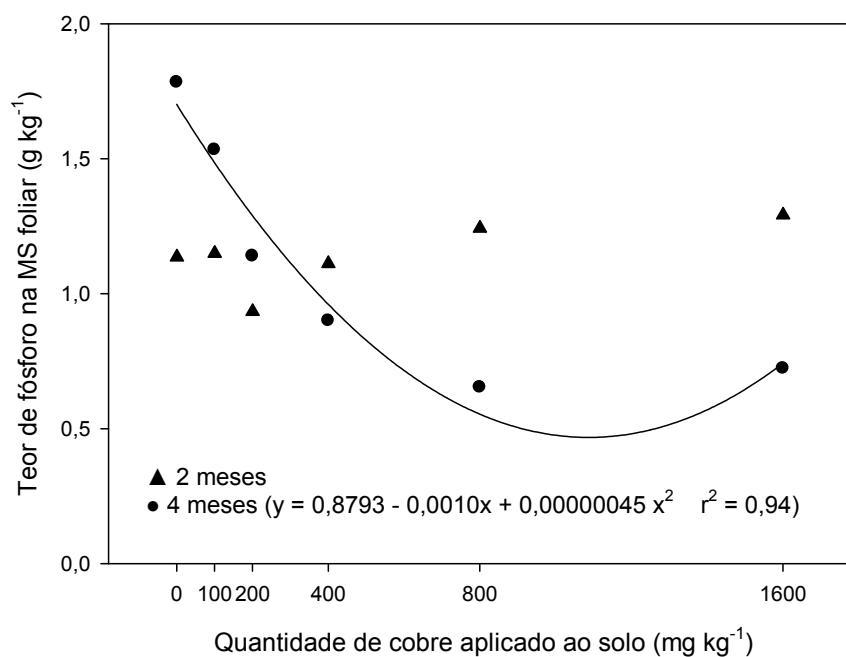


FIGURA 32. Teor de fósforo na MS de folhas de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.

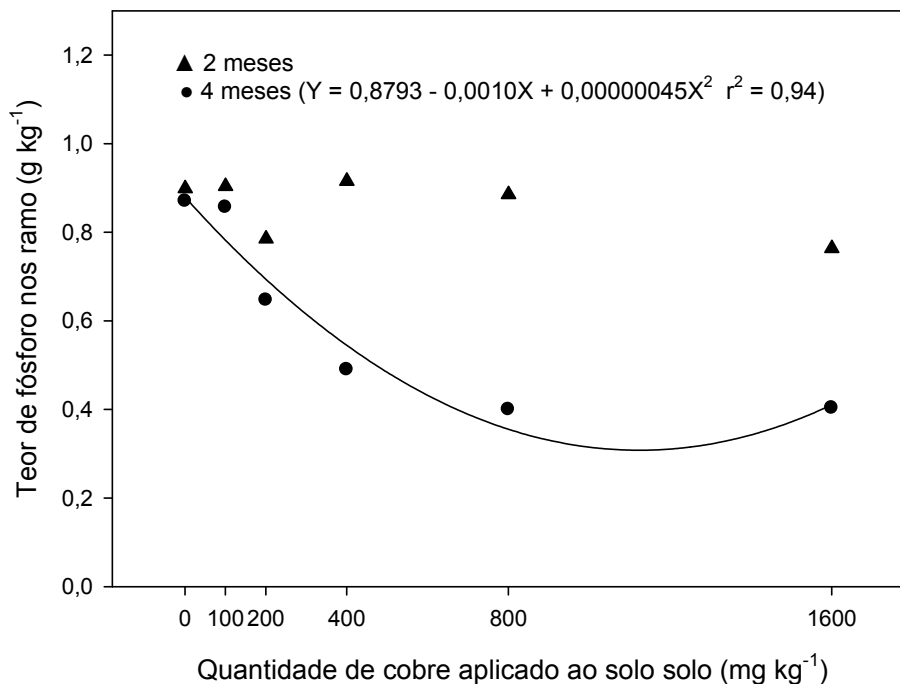


FIGURA 33. Teor de fósforo na MS de ramos de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.

O teor de fósforo nas raízes marrons, diversamente ao observado nas folhas e ramos, foi mais baixo nas doses mais altas de cobre aos 2 meses (Figura 34). No início do desenvolvimento das plantas, a absorção de nutrientes pelas raízes é influenciada pela quantidade disponível no solo; o excesso de um pode interferir na absorção de outro, como no exemplo o cobre em relação ao fósforo. No entanto, no início do desenvolvimento das plantas perenes, por exemplo a videira, os nutrientes das raízes e estaca (as reservas) são translocados para a parte aérea, sem grande interferência do disponível no solo.

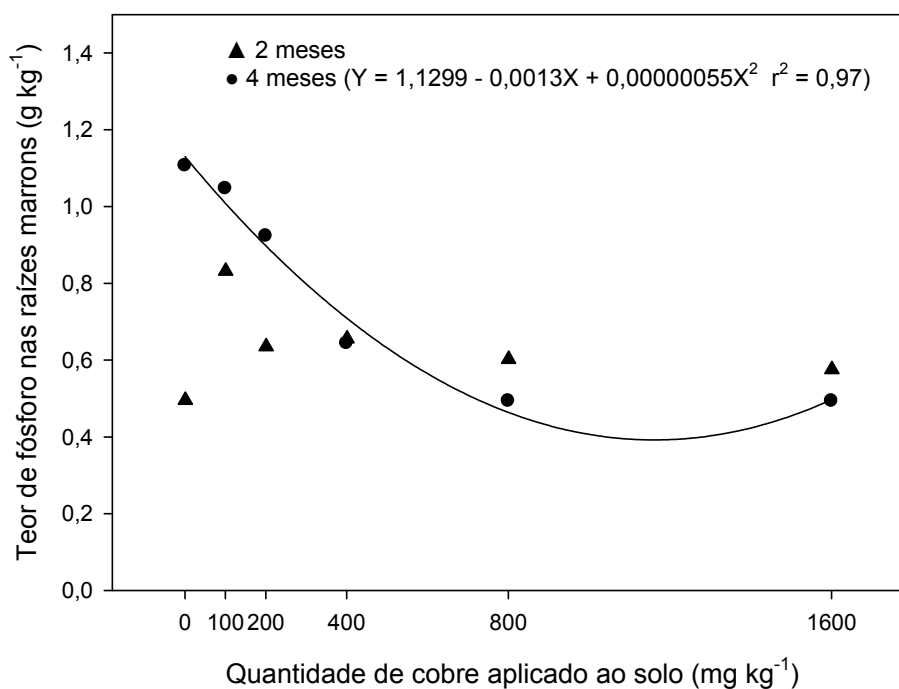


FIGURA 34. Teor de fósforo na MS de raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre avaliada aos 2 e 4 meses após o plantio.

O teor de potássio nas folhas, ramos e raízes marrons diminuiu linearmente com o aumento das doses de cobre no solo na avaliação feita aos 4 meses (Figuras 35, 36, 37). Porém, aos 2 meses nas folhas, esse decréscimo não é linear (Figuras 35 e 36). Nas raízes marrons aos 2 meses, os teores são mais baixos que aos 4 meses e são influenciados pelo aumento das doses de cobre no solo (Figura 37). Em concentrações excessivas de cobre, as membranas celulares podem ser danificadas, diminuindo a absorção de potássio (Wainwright & Woolhouse, 1975). Lin & Wu (1994), em trabalho com concentrações de cobre observaram que o aumento de cobre no solo não afetou os teores de potássio em *Lotus purshianus* L. Segundo estes autores, a concentração de cobre, usada no estudo, mesmo reduzindo o crescimento das plantas, não causou danos na estrutura celular, tendo pouco efeito sobre a absorção de K.

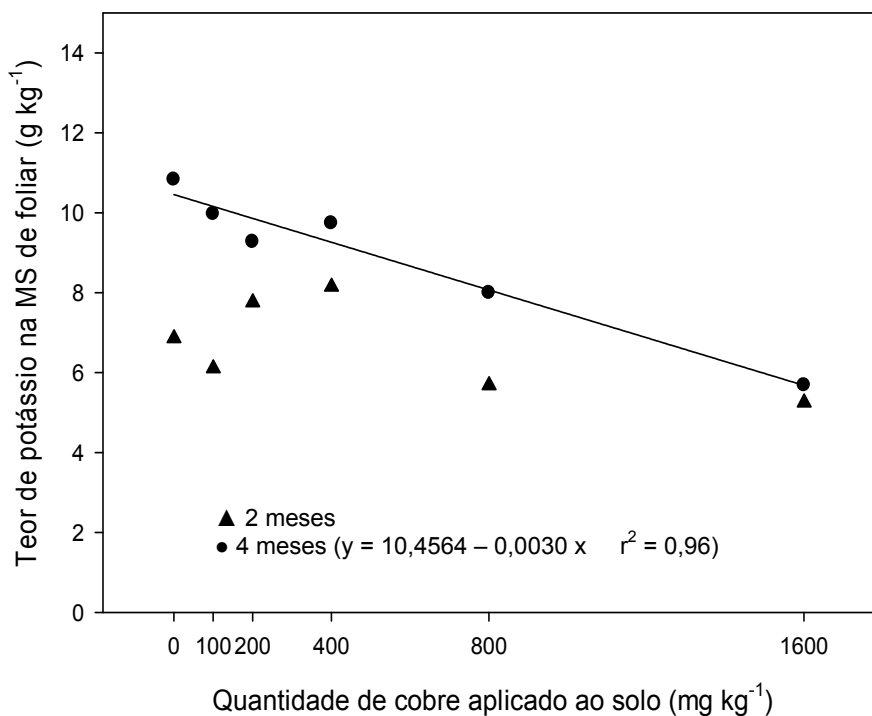


FIGURA 35. Teor de potássio na MS de folhas de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.

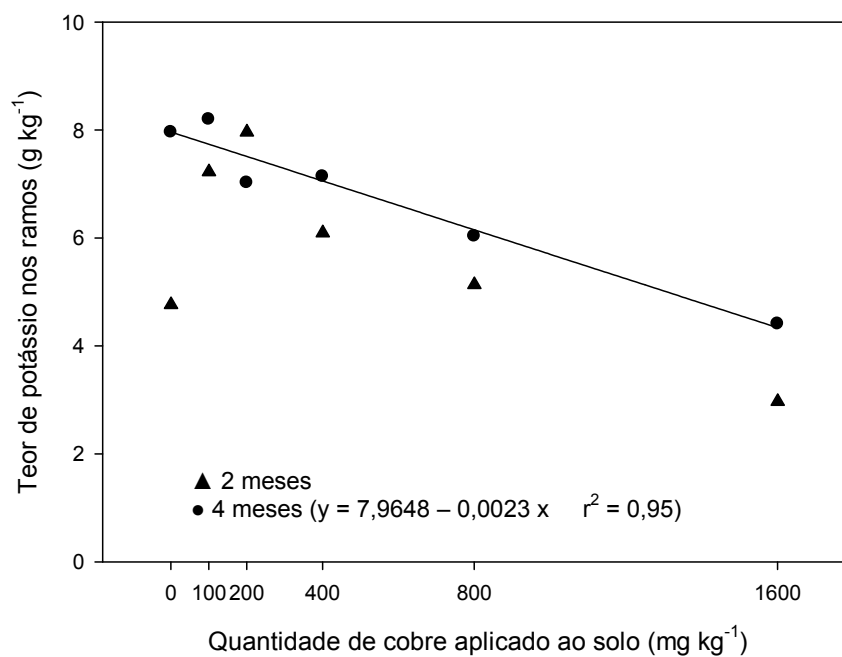


FIGURA 36. Teor de potássio na MS de ramos de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.

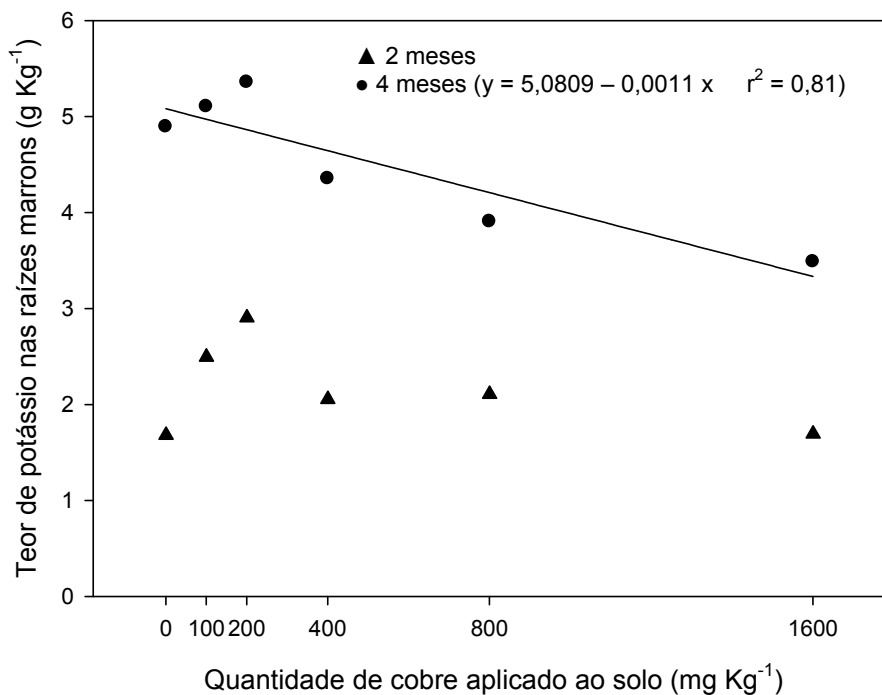


FIGURA 37. Teor de potássio na MS de raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre aos 2 e 4 meses após o plantio.

A relação entre o teor de enxofre nas folhas de videira e a quantidade adicionada de cobre ao solo é mostrada na Figura 38. Nas folhas e raízes marrons, o aumento foi proporcional às doses aplicadas, na avaliação feita aos 2 meses (Figura 38 e 39). Nas folhas, o aumento de enxofre foi linear aos 2 meses, porém o teor foi maior na avaliação feita após 4 meses do plantio (Figura 38). Nas raízes marrons, o aumento observado na avaliação feita aos 2 meses não foi linear, e aos 4 meses foi maior nas doses mais baixas e semelhante nas doses mais altas, quando comparado aos resultados obtidos aos 2 meses (Figura 39).

O teor de enxofre maior aos 2 meses foi devido à aplicação do sal $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como fonte de cobre. Este composto contém enxofre prontamente disponível, acarretando maior absorção deste elemento pelas plantas em função das doses aplicadas. Na avaliação feita aos 4 meses, o teor de enxofre foi menor e semelhante para todas as doses em comparação aos 2 meses.

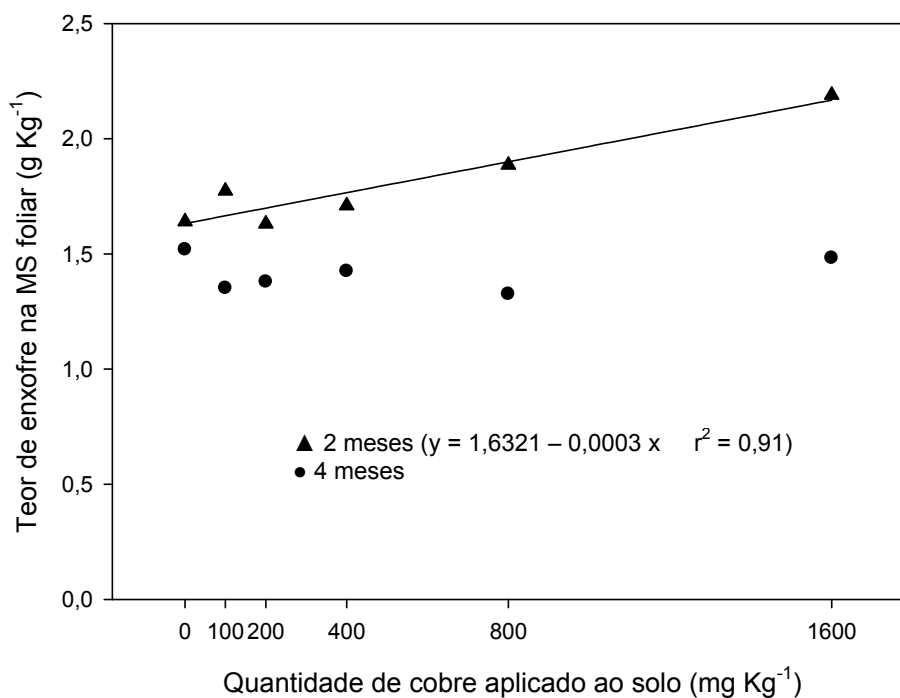


FIGURA 38. Teor de enxofre na MS de folhas de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.

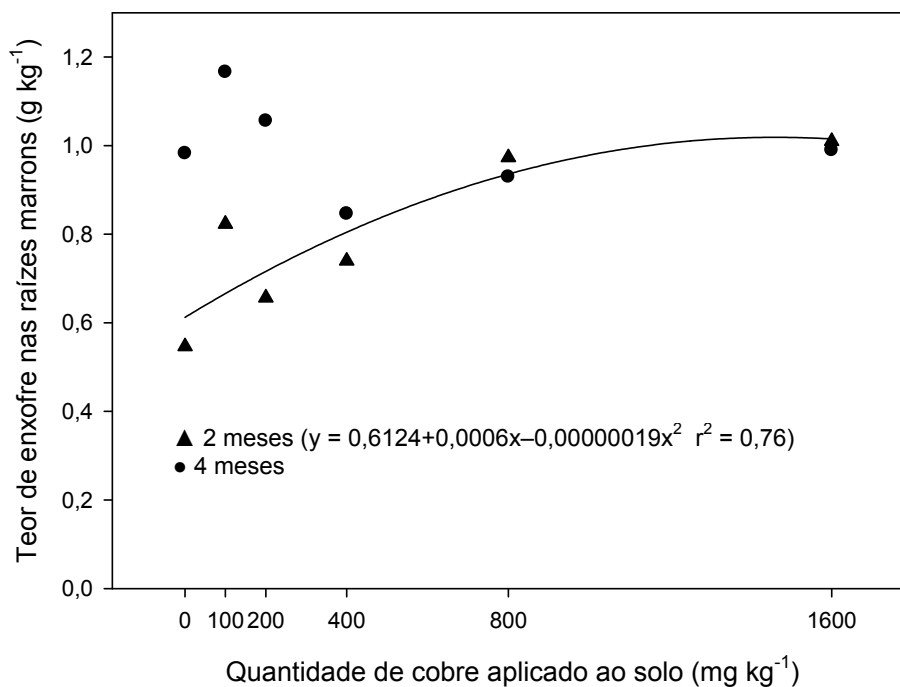


FIGURA 39. Teor de enxofre na MS de raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio.

3.5.3.2. Atividade enzimática

O excesso de cobre pode causar estresse nas plantas, no entanto existem mecanismos, como as enzimas antioxidantes catalase (CAT) e superóxido dismutase (SOD), cuja função principal é controlar os radicais livres produzidos em consequência do estresse. As raízes são constituídas por raízes brancas e raízes maorrns. As brancas são as de maior atividade e são aquelas que apresentam as primeiras consequências das concentrações elevadas de poluentes, respondendo com estresse e, possivelmente, com o aumento da atividade enzimática.

No presente trabalho, a atividade da CAT nas raízes brancas não foi influenciada significativamente pelo aumento das doses de cobre no solo, no entanto, a SOD apresentou efeito significativo aos 4 meses (Figuras 40 e 41). A atividade da CAT foi maior apenas na dose de 1600 mg kg^{-1} de cobre no solo aos 4 meses. A SOD apresentou diferenças significativas entre doses aos 4 meses, com menor atividade nas doses 100, 800 e 1600 mg kg^{-1} . Também foi observada menor atividade aos 4 meses em relação aos 2 meses nas doses 800 e 1600 mg kg^{-1} de cobre. O aumento da atividade enzimática pode ser responsável pela redução do estresse oxidativo causado pelo cobre. A diminuição da atividade enzimática com aumento das doses de cobre indica que a enzima não foi suficiente para proteger do estresse oxidativo.

O aumento da atividade da SOD nas raízes, com doses elevadas de cobre adicionado ao solo, pode ser devido à capacidade do cobre de se reduzir de Cu^{2+} para Cu^{+} mais oxigênio molecular (Zancani et al., 1995; Frahry & Schopfer, 2001).

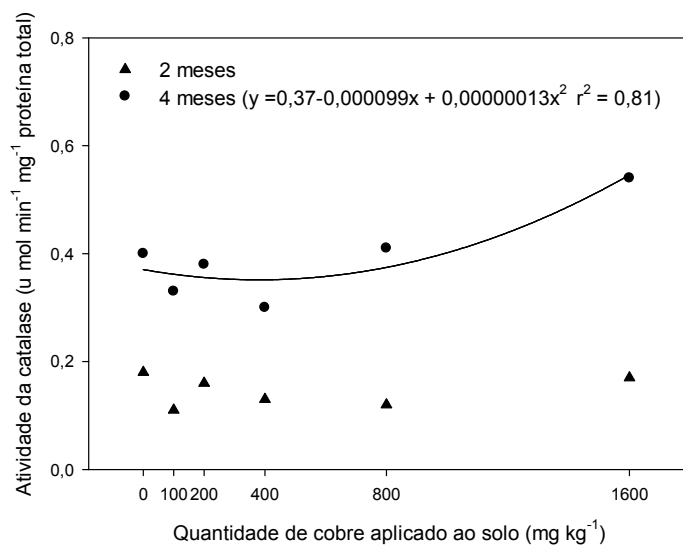


FIGURA 40. Atividade da catalase (CAT) em raízes brancas de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre nas avaliações feitas aos 2 e 4 meses após o plantio.

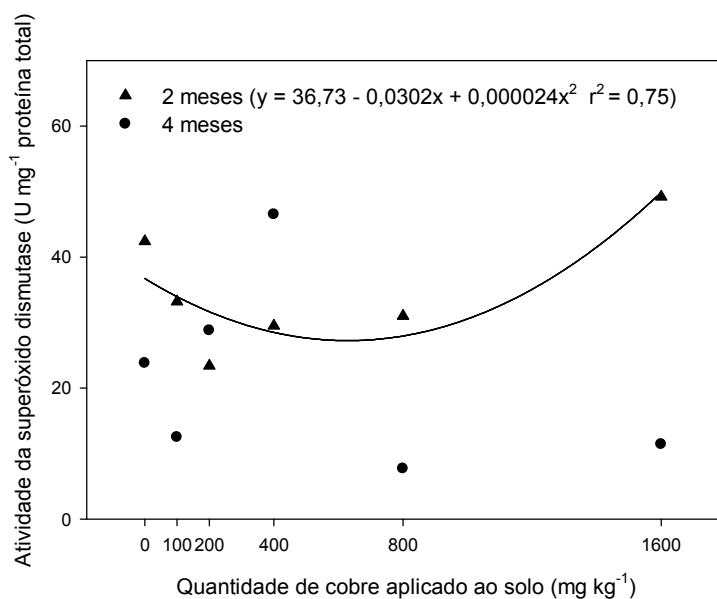


FIGURA 41. Atividade da superóxido dismutase (SOD) em raízes brancas de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre nas avaliações feitas aos 2 e 4 meses após o plantio

3.5.4. Conclusões

O teor de cobre nas folhas e ramos da videira cultivada em solos com doses crescentes de cobre foi semelhante à testemunha.

O teor de cobre nas raízes marrons e brancas foi proporcional ao teor de cobre no solo, sendo o maior teor deste observado no apoplasto das raízes brancas. Este acúmulo de cobre na parede celular (apoplasto) das raízes pode amenizar a toxidez em plantas cultivadas em solo com elevados teores de cobre.

Os teores de fósforo e potássio nas folhas, ramos e raízes marrons da videira diminuíram com o aumento de cobre no solo, assim como de manganês e ferro nas raízes marrons quando avaliadas aos 4 meses.

Não houve diferença na atividade da CAT nas duas épocas avaliadas e na SOD aos 2 meses; no entanto, aos 4 meses, a atividade da SOD foi menor nas doses mais altas de cobre.

4. CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados obtidos possibilitaram concluir que:

Os fungicidas à base de cobre aplicados nas plantas de videira para o combate de doenças causam o aumento da concentração de cobre no solo, e a distribuição deste no perfil depende do tipo de solo e da magnitude das características presentes com capacidade de sorção.

O cobre se acumula na camada mais superficial do solo, e a amostragem na camada de 0 a 20 cm não informa corretamente se um solo está, ou não, contaminado tendendo a subestimar em camadas superiores e superestimar nas camadas inferiores a real concentração de cobre no solo.

As características de solos que mais se correlacionam à capacidade máxima de adsorção são o teor de matéria orgânica, o pH e a CTC.

A resposta das plantas às diferentes concentrações de cobre no solo é dependente da espécie utilizada e do tipo de solo.

Em gramíneas e na videira, o cobre se acumula em maior quantidade nas raízes, com menor translocação para a parte aérea; na cenoura e no nabo há maior translocação de cobre para a parte aérea.

Na raiz de videira, o cobre se acumula em maior quantidade na região apoplástica; no entanto, nas raízes de nabo, o teor de cobre na região apoplástica é menor em relação à simplástica.

Em milho, as altas concentrações de cobre influenciam diretamente no desenvolvimento radicular e indiretamente na parte aérea pela inibição da absorção e/ou translocação de nutrientes essenciais à planta, originando clorose internerval nas folhas.

A aplicação de Fe e de Mn, via foliar, aumenta o rendimento de matéria seca e a concentração destes elementos na parte aérea do milho,

porém a utilização desta técnica não elimina nem diminui os sintomas de toxidez por cobre.

Em videira, o maior teor de cobre nas raízes brancas (de maior atividade) é observado no apoplasto (parede celular), o que pode amenizar a toxidez em plantas cultivadas em solo com elevados teores de cobre.

Altos teores de cobre em solo calcário e arenoso reduzem também a absorção de outros nutrientes como o fósforo, potássio, manganês e ferro em plantas de videira.

O aumento na atividade enzimática (catalase e superóxido dismutase) possivelmente é um mecanismo da planta para reduzir o estresse oxidativo causado pelo metal; quando ocorre a diminuição dessa atividade em concentrações muito altas de cobre pode ser indicativo de insuficiência enzimática para proteção do estresse oxidativo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. A.; FERREIRA, M. E.; BORKERT, C. M. Disponibilidade e avaliação de elementos catiônicos: zinco e cobre. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. VAN; ABREU, C. A. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq : FAPESP : POTAFOS, 2001. cap.6, p. 125-150.

ADRIANO, D. C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York : Springer-Verlag, 1986. 533p.

AHNSTROM, Z.S.; PARKER, D.R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for fractionation of soil cadmium. **Soil Science Society of America Journal**, Baltimore, v.63, n.6, p.1650-1658, 1999.

ALI, N.A.; BERNAL, M.P.; ATER, M. Tolerance and bioaccumulation of copper in *Phragmites australis* and *Zea mays*. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.239, n.1, p.103-111, 2002.

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Energia livre das reações de adsorção de boro em solos. **Revista de Agricultura**, Piracicaba, v.73, n.3, p.319-330, 1998.

ALLEONI, L.R.F.; NACHTIGALL, G.R; CAMBRI, M.A.; NOGUEIROL, R.C.; LOPES, C.M. Disponibilidade de cobre em solos de vinhedos após aplicação de calda bordaleza por vários anos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 29., 2003, Ribeirão Preto. **Resumos**. Ribeirão Preto, 2003.

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

ALLOWAY, B.J. The origins of heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.) **Heavy metals in soils**. New York : John Wiley, 1990. p.29-39.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2 ed. Glasgow: Blackie Academic, 1995. 364p.

ALVA, A.K.; GRAHAM, J.H.; TUCKER, D.P.H. Role of calcium in amelioration of copper phytotoxicity for citrus. **Soil Science**. Baltimore, v.155, n.3, p.211-218, 1993.

ALVA, A. K.; HUANG, B.; PARAMASIVAM, S. Soil pH affects copper fractionation and phytotoxicity, **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.64, n.3, p.955-962, 2000.

ANDRADE, A.G. de; HAAG, H.P.; OLIVEIRA, G.D. de; SARRUGE, J.R. Acumulação diferencial de nutrientes por cinco cultivares de milho (*Zea mays* L.). I. Acúmulo de macronutrientes. **Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"**, v.32, p.115-149, 1975.

ANTOSIEWICZ, D.M. Adaptation of plants to an environment polluted with heavy metals. **Acta Societatis Botanicorum Poloniae**, Poland, v.61, p.281-299, 1992.

ARAÚJO, W.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; GOMES, P.C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n.1, p.17-27, 2002.

ARDUINI, I.; GODBOLD, D.L.; ONNIS, A. Influence of copper on root growth and morphology of *Pinus pinea* L. and *Pinus pinaster* Ait. seedlings. **Tree Physiology**, Oxford, v.15, n.6, p.411-415, 1995.

ARIAS, M.; LOPEZ, E.; FERNANDEZ, D.; SOTO, B. Copper distribution and dynamics in acid vineyard soils treated with copper-based fungicides. **Soil Science**, Baltimore, v.169, n.11, p.796-805, 2004.

AUST, S.D.; MAREHOUSE, L.A.; THOMAS, C.E. Role of metals in oxygen radical reactions, **Journal Free Radical Biology Medicine**, San Diego, v.1, n.1, p.3-25, 1985.

BAKER, A.J.M. Accumulators and excluders - strategies in the response of plants to heavy metals. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v.3, n.1-44, p.643-654, 1981.

BAKER, D.E. Copper (Section 2-Individual Elements). In: ALLOWAY, B.J. **Heavy Metals in Soils**. New York : Halsted, 1993. p.151-176.

BALLIF, J.L. Les eaux de ruissellement et d'infiltration d'un sol viticole champenois. Résultats de couverture de compost urbain et d'écorces broyées (1985-1994). **Progrès Agricole et Viticole**, Paris, v.112, p.534-544, 1995.

BALSBERG PAHLSON, A.M. Toxicity of heavy metals (Zn, Cu, Cd, Pb) to vascular plants. **Water, Air, and Soil Pollution**, Dordrecht, v.47, n.3-4, p.287-319, 1989.

BARRA, C.S. **Extração sequencial de fósforo e metais pesados em Latossolo vermelho Amarelo a partir da aplicação de lodo de esgoto**. 190f. 2005. (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

BARROW, N.J. The description of phosphate adsorption curves. **Journal of Soil Science**, London, v.29, n.4, p.447-462, 1978.

BARRY, G.A.; CHUDEK, P.J.; BEST, E.K.; MOODY, P.W. Estimating sludge application rates to land based on heavy metal and phosphorus sorption characteristics of soil. **Water Research**, Oxford, v.29, p.2031-2034, 1995.

BERTONCINI, E.I.; MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.23, n.3, p.737-744, 1999.

BESNARD, E.; CHENU, C., ROBERT, M. Distribution of copper in champagne vineyards soils, as influenced by organic amendments. In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF THE BIOGEOCHEMISTRY - TRACE ELEMENTS, 5., Vienna, 1999. **Proceedings...** [Vienna], 1999. .p.416-418.

BIBAK, A. Cobalt, copper and manganese adsorption by aluminum and iron oxides and humic acid. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.25, p.3229-3239, 1994.

BLAMEY, F.P. The role of the root cell wall in aluminium toxicity. In: AE, N; OKADA, K.; ANCHA, S.; ARIHARA, J (eds) **Plant nutrition acquisition: new perspectives**, workshop on new concepts of plant nutrient acquisition. New York : Springer, 2001. p.201-226.

BORKERT, C.M.; COX, F.R.; TUCKER, M.R. Zinc and copper toxicity in peanut, soybean, rice, and corn in soil mixtures. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.29, n.19-20, p.2991-3005, 1998.

BOWEN, H.J.M. **Environmental chemistry of the elements**. London: Academic Press, 1979. 333p.

BRUN, L.A.; MAILLET, J.; HINSINGER, P.; PEPIN, M. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. **Environmental Pollution**, Oxford, v.102, n.2-3, p.151-161, 1998.

BRUN, L.A.; MAILLET, J.; HINSINGER, P.; PEPIN, M. Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils. **Environmental Pollution**, Oxford, v.111, n.2, p.293-302, 2001.

CANDELARIA, L.M; CHANG, A.C. Cadmium activities, solution speciation, and solid phase distribution of Cd in cadmium nitrate in sewage sludge-treated soil systems. **Soil Science**, Baltimore, v.162, n.10, p.722-732, 1997.

CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B. Reações da matéria orgânica. In: SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo, ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre : Genesis, 1999. p.69-89.

CATHALA, N.; SALSAC, L. Absorption du cuivre par les racines de maïs (*Zea mays* L.) et de tournesol (*Helianthus annuus* L.). **Plant and Soil**, Dordrecht, v.42, n.1, p.65-83, 1975.

CCE-CONCIL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. **Tenth progress report of the advisory committee on safety, hygieneion at work.** Luxemburg, 1986

CETESB – COMPANHIA ESTADUAL DE TRATAMENTO DE ESGOTO E SANEAMENTO BÁSICO. 2006. **Variáveis de qualidade das águas.** Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/rios/variaveis.asp>>. Acesso em: 09 jun. 2007.

CHAIGNON, V.; HINSINGER, P.) A biotest for evaluating copper bioavailability to plants in a contaminated soil. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.32, n.3, p.824-833, 2003.

CHAIGNON, V.; SANCHEZ-NEIRA, I.; HERRMANN, P.; JAILLARD, B.; HINSINGER, P. Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. **Environmental Pollution**, Oxford, v.123, n.2, p.229-238, 2003.

CHAIGNON, V.; DI MALTA, D.; HINSINGER, P. Fe-deficiency increases Cu acquisition by wheat cropped in a Cucontaminated vineyard soil. **New Phytologist**, France, v.154, p.121-130, 2002.

CHANG, A.C.; WARNEKE, J.E.; PAGE, A.L.; LUND, L.J. Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.13, n.1, p.87-91, 1984.

CHANG, A.C.; GRANATO, T.C.; PAGE, A.L. A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel, and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludges. **Journal of Environmental Quality**. Madison, v.21, p.521-536, 1992.

COPPENET, M.; GOLVEN, J.; SIMON, J.C.; LE CORRE, L.; LE ROY, M. Évolution chimique des sols en exploitation d'élevage intensif: Exemple du Finistère. **Agronomie**, Paris, v.13, p.77-83, 1993.

COSTA, C.N. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul.** 2005. 110f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

COTTENIE, A.; DHAESE, A.; CAMERLYNCK, R. Plant quality response to uptake of polluting elements. **Qualitas Plantarum-Plant Foods For Hum. Nutr.**, Dordrecht, v.26, n.1-3, p.293-319, 1976.

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO – CQFSRS/SC. **Manual de adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina.** 10 ed. Porto Alegre : Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Núcleo Regional Sul/UFRGS, 2004. 400p.

DELAS, J. La toxicité du cuivre accumulé dans les sols. **Agrochimica**, Pisa, v.7, p.258-288, 1963.

DELUISA, A.; GIANDON, P.; AICHNER, M.; BORTOLAMI, P.; BRUNA, L.; LUPETTI, A.; NARDELLI, F.; STRINGARI, G. Copper pollution in Italian vineyard soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.27, n.5-8, p.1537-1548, 1996.

DHILLON, K.S.; YAGODEEN, B.A.; VERNICHENKO, V.A. Micronutrients and nitrogen metabolism. II. Effect of micronutrients on the assimilation of ammonium and nitrate ions by maize (*Zea mays* L.). **Plant and Soil**, Dordrecht, v.103, n.1, p.51-55, 1987.

DIAS, N.M.P. **Adsorção de cádmio em Latossolos ácricos paulistas**. 100f. 1999. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.

DROUINEAU, G.; MAZOYER, R. Contribution à l'étude de la toxicité du cuivre dans les sols. *Annales d'Agronomie*, Paris, v.13, p.31-53, 1962.

EBBS, S.D.; KOCHIAN, L.V. Toxicity of zinc and copper to *Brassica* species: Implications for phytoremediation. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.26, n.3, p.776-781, 1997.

ECHEVERRIA, J.C.; MORERA, M.T.; MAZKIARAN, C. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. **Environmental Pollution**, Oxford, v.101, n.2, p.275-284, 1998.

EPSTEIN, L.; BASSEIN, S. Pesticide applications of copper on perennial crops in California, 1993 to 1998. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.30, n.5, p.1844-1847, 2001.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço de Produção de Informação - SPI. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solo**. Brasília, 2006. 412p.

FAUST, M.B.; CHRISTIANS, N.E. Copper reduces shoot growth and root development of creeping bentgrass. **Crop Science**, Madison, v.40, n.2, p.498-502, 2000.

FELIX, F.F. **Comportamento de cobre aplicado no solo por calda bordalesa**. 74f. 2005. (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005. 74 f.

FERNANDES, J.C.; HENRIQUES, F.S. Biochemical, physiological, and structural effects of excess copper in plants. **Botanical Review**, New York, v.57, n.3, p.246-273, 1991.

GRASSI FILHO, H. Cobre na planta. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências Agrônômicas. Departamento de Recursos Naturais. Área de Ciência do Solo. 2005. Disponível em: <<http://www.fca.unesp.br/intranet/arquivos/helio/Cu>>. Acesso em: 09 jun. 2007.

FITTER, A. Nutrient acquisition. In: M.J. Crawley, Ed., **Plant Ecology**, Blackwell Science, London, p.51-73, 1997

FLORES-VELEZ, L.M.; DUCAROIR, J.; JAUNET, A.M.; ROBERT, M. Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods. **European Journal of Soil Science**, Oxon, v.47, n.4, p.523-532, 1996.

FRAHRY, G.; SCHOPFER, P. NADH-stimulated, cyanide-resistant superoxide production in maize coleoptiles analyzed with a tetrazolium-based assay. **Planta**, Berlin, v.212, n.2, p.175-183, 2001.

GIOVANNINI, E. Toxidez por cobre em vinhedos. **Pesquisa Agropecuária Gaúcha**, Porto Alegre, v.3, n.2, p.115-117, 1997.

GOLDSCHMIDT, V.M. **Geochemistry**. London : Oxford University Press, 1958. 425p.

GOODMAN, B.A.; CHESHIRE, M.V. Occurrence of copper-porphyrin complexes in soil humic acids. **European Journal of Soil Science**, Oxon, v.27, n.3, p.337-347, 1976.

GRAY, C.W.; McLAREN, R.G.; ROBERTS, A.H.C.; CONDRON L.M. Sorption de cadmium from some New Zealand soils: effect of pH and contact time. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.36, n.2, p.199-216, 1998.

GUILHERME, L.R.G.; ANDERSON, S.J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in tow oxide-rich soils (Oxisols). In VENNE, E.A. (Ed). **Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms and model applications**. San Diego: Academic Press, 1998. cap.9, p.209-228.

GUPTA, S.K.; ATEN, C. Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils, **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, Amsterdam, v.51, n.1-4, p.25-46, 1993.

HAQ, A.U.; BATES, T.E.; SOON, Y.K. Comparison of extractants for plant-available zinc, cadmium, nickel, and copper in contaminated soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.44, n.4, p.772-777, 1980.

HAQUE, I.; ADUAYI, E.A.; SIBANDA, S. Copper in soils, plants, and ruminant animal nutrition with special reference to sub-Saharan Africa. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v.16, n.11, p.2149-2212, 1993.

HAYENS, R.J. Ion exchange properties of roots and ionic interactions within the root apoplasm: Their role in ion accumulation by plants. **Botany Review**, New York, v.46, n.1, p.75-99, 1980.

HINSINGER, P. How do plant roots acquire mineral nutrients? Chemical processes involved in the rhizosphere. **Advances in Agronomy**, San Diego, v.64, 225–265, 1998.

HINSINGER, P. Bioavailability of trace elements as related to root-induced chemical changes in the rhizosphere. In: GOBRAN, G.R. ; WENZEL, W.W.; E. LOMBI, E. (Ed.). **Trace elements in the rhizosphere**. Boca Raton : [s.n.], 2000. p. 25-41.

HOODA, P.S.; ALLOWAY, B.J. Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge-amended soils. **European Journal of Soil Science**, Oxon, v.44, n.1, p.97-110, 1994.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Culturas temporárias e permanentes. **Pesquisa Agrícola Municipal**, Rio de Janeiro, v.32, p.1-101, 2005. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/2005/pam2005.pdf>>. Acesso em: 06 de jun. 2007.

IWASAKI, K.; TAKAHASHI, E. Copper binding by the root cell walls of Italian ryegrass and red clover. **Soil Science Plant Nutrition**, Tokyo, v.36, n.3, p.431-439, 1990.

JACKSON, M. L. **Análisis químico de suelos**. Barcelona: Omega, 1964. 662p.

JARVIS, S.C.; WHITEHEAD D.C. The influence of some soil and plant factors on the concentration of copper in perennial rye-grass. **Plant and Soil**, Dordrecht, 60:275–286, 1981.

JI, G.L.; LI, H.Y. Electrostatic adsorption of cations. In: YU, T.R. (Ed). **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 1997. p.64-111.

JORDÃO, C.P.; ALVES, N.M.; PEREIRA, J.L.; BELLATO, C.R.; ALVAREZ, V.H. Adsorção de íons Cu^{2+} em Latossolo Vermelho Amarelo Húmico. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.1, p.5-11, 2000.

JORGE, L.A.C.; CRESTANA, S. SIARCS 3.0: novo aplicativo para análise de imagens digitais aplicado a ciência do solo. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DO SOLO, 13., 1996, Águas de Lindóia. Campinas, 1996. 5p.

KABALA, C.; SINGH, B.R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.30, n.2, p.485-492, 2001.

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

KHAN, M.; SCULLION, J. Effect of soil on microbial responses to metal contamination. **Environmental Pollution**, Oxford, v.110, n.1, p.115-125, 2000.

KING, L.D. Soil heavy metals. In: ALVAREZ, V.H.; FONTES, L.E.T.; FONTES, M.P.F. (Eds.). **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa, 1996. p.823-836.

KINRAIDE, T.B.; YERMIYAHU, U. A scale of metal ion binding strengths correlating with ionic charge, Pauling electronegativity, toxicity, and other physiological effects. **Journal of Inorganic Chemistry**, New York, v.101, n.9, p.1201-1213, 2007.

KINRAIDE, T.B.; PEDLER, J.F.; PARKER, D.R. Relative effectiveness of calcium and magnesium in the alleviation of rhizotoxicity in wheat induced by copper, zinc, aluminum, sodium, and low pH. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.259, n.1-2, p.201-208, 2004.

KOPITTKE, P.M.; MENZIES, N.W. Effect of Cu toxicity on growth of cowpea (*Vigna unguiculata*). **Plant and Soil**, Dordrecht, v.279, p.287-296, 2006.

KRAEMER, S.M.; CROWLEY, D.E.; KRETZSCHMAR, R. Geochemical aspects of phytosiderophore-promoted iron acquisition by plants. **Advances in Agronomy**, San Diego, v.91, n.1, p.1-46, 2006.

KRAUSKOPF, K.B. Geochemistry of micronutrients. In: MORVEDT, J.J. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. Madison: Soil Science Society of America, 1972. p.7-40.

LASAT, M.M. Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues. **Journal of Hazardous Substance Research**, Manhattan, v.2, n.5, p.1-25, 2000.

LEBOURG, A.; STERCKEMAN, T.; CIESIELSKI, H.; PROIX, N.; GOMEZ, A. Estimation of soil trace metal bioavailability using unbuffered salt solutions: Degree of saturation of polluted soil extracts. **Environmental Technology**, London, v.19, n.3, p.243-252, 1996.

LEITA, L.; DE NOBILI, M.; CESCO, S. Analysis of intercellular cadmium forms in roots and leaves of bush bean. **Journal of Plant Nutrition**, Philadelphia, v.19, n.3-4, p.527-533, 1996.

LEPP, N.W.; DICKINSON, N.M.; ORMAND, K.L. Distribution of fungicide-derived copper in soils, litter and vegetation in different aged stands of coffee (*Coffea arabica* L.) in Kenya. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.77, n.2-3, p.263-270, 1984.

LESSA, C. **Comunità italiana**. Suplemento di Economia Da Serra Gaúcha para a civilização brasileira. Disponível em: <<http://www.comunitaitaliana.com.br/edicaomes/EconomiaEd84/gaucha.htm>> Acesso em: 15 fevereiro 2009.

LEXMOND, T.M.; VAN DER VORM, P.D.J. The effect of pH on copper toxicity to hydroponically grown maize. **Netherlands Journal of Agricultural Science**, Wageningen, v.29, n.3, p.217-238, 1981.

LIN, S.L.; WU, L. Effects of copper concentration on mineral nutrient uptake and copper accumulation in protein of copper-tolerant and non-tolerant *Lotus purshianus*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Amsterdam, v.29, n.2, p.214-228, 1994.

LLUGANY, M.; LOMBINI, A.; POSHENRIEDER, C.; DINELLI, E.; BARCELÓ, J. Different mechanisms account for enhanced copper resistance in *Silene armeria* ecotypes from mine spoil and serpentine sites. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.251, n.1, p.55-63, 2003.

LOGAN, T.J.; LINDSAY, B.J.; GOINS, L.E.; RYAN, J.A. Field Assessment of sludge metal bioavailability to crops: sludge rate response. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.26, n.2, p.534-550, 1997.

LÓPES-MOSQUERA, M. E.; MOIRÓN, C.; CARRAL, E. Use of dairy-industry sludge as fertilizer for grasslands in northwest Spain: heavy metal level in the soil and plant. **Resource, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v.30, n.2, p.95-109, 2000.

LOUÉ, A. **Oligoéléments en agriculture**. Nathan : Paris, 1993. 577p.

LOUW, P.J.E.; BENNIE, A.T.P. Water runoff and soil erosion in vineyard soils. **Australian Grapegrower & Winemaker**, Annual Technical Issue, p.110-113, 1992.

MA, J.F.; NOMOTO, K. Inhibition of mugineic acid-ferric complex uptake in barley by copper, zinc and cobalt. **Physiologia Plantarum**, Copenhagen, v.89, n.2, p.331-334, 1993.

McNICHOL, R.D.; BECKETT, P.H.T. Critical tissue concentrations of potentially toxic elements. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.85, n.1, p.107-129, 1985.

MAGALHÃES, M.J.; SEQUEIRA, E.M.; Lucas, M.D. Copper and zinc in vineyards of central Portugal. **Water, Air, and Soil Pollution**, Dordrecht, v.26, n.1, p.1-17, 1985.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980. 251p.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo : Produquímica, 1994. 153p.

MANTOVANI, A.; KROTH, P.L.; GIANELLO, C. Quantificação do cobre disponível e total em dois solos cultivados com vinhedos e um solo natural da região da Serra do Rio Grande do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., 2007, Gramado. **Resumos...** Gramado, 2007.

MANTOVI, P. Rischi di accumulo del rame nei terreni. **L'Informatore Agrário**, Reggio Emilia, v.42, p.67-70, 2003.

MARSCHNER, H.; TREEBY, M.; ROMHELD, V. Role of root induced changes in the rhizosphere for iron acquisition in higher plants. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, Weinheim, v.152, n.2, p.197-204, 1989.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. London: Academic Press, 1995. 889p.

MARTINEZ, H.E.P.; CARVALHO, J.G. de; SOUZA, R.B. de. Diagnose foliar. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V., V. H. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1999. cap. 17, p. 143-168.

MARTINS, S.C. **Adsorção e dessorção de cobre em solos sobre aplicação de lodo de esgoto e calda bordalesa**. 2005. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

MASIA, A. Superoxide dismutase and catalase activities in apple fruit during ripening and post-harvest and with special reference to ethylene. **Physiologia Plantarum**, Copenhagen, 104: 668-672. 1998.

MATTIGOD, S.V.; PAGE, A.L. Assessment of metal pollution in soil. In: THORTON, I. (Ed.) **Applied environmental geochemistry**. New York: Academic Press, 1983. cap. 12, p.355-394.

MAZHOUDI, S.; CHAOUI, A.; GHORBAL, M.H.; EL FERZANI, E. Response of antioxidant enzymes excess copper in tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill). **Plant Science**, Madison, v.127, n.2, p.129-137, 1997.

McLAREN, R.G.; CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper. I. The fraction of copper in soils. **European Journal of Soil Science**, Oxon, v.24, n.2, p.172-181, 1973.

McBRIDE, M.B.; SAUVÉ, S. ; HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd e Pb in contaminated soils. **European Journal of Soil Science**, Oxon, v.48, n.2, p.337-346, 1997.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 415p.

McBRIDE, M.B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective?. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 24, n.1, p.5-18, 1995.

McBRIDE, M.B. Soluble trace metals in alkaline stabilized sludge products. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.27, n.3, p.578-584, 1998.

McBRIDE, M.B. Cupric ion activity in peat soil as a toxicity indicator for maize. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.30, n.1, p.78-84, 2001.

McLAREN, R.G.; CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper II. The specific adsorption of copper by soils. **European Journal of Soil Science**, Oxon, v.24, n.4, p.443-452, 1973.

McLAUGHLIN, M.J.; SMOLDERS, E.; MERCKX, R. Soil-root interface: Physicochemical processes. In: HUANG, P.M. (Ed.). **Soil chemistry and ecosystem health**. Madison: Soil Science Society of America, 1998.

MENGEL, K.; KIRKBY, E.A. **Principles of plant nutrition**. 4.ed. Bern: International Potash Institute, 1987. 687p.

MELLIS, E.V. **Adsorção e dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn, em solo tratado com lodo de esgoto**. 2006. 174f. Tese (Doutorado em Agronomia - Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006. 174 f.

MELO, G.W. 2004. **Adubação e manejo do solo para a cultura da videira**. Disponível em: <<http://www.cnpv.embrapa.br/publica/sprod/viticultura/adubvid.html>>. Acesso: 13 de jun. 2007.

MENCH, M.; MOREL, J.L.; GUCKERT, A.; GUILLET, B. Metal binding with root exudates of low molecular weight. **European Journal of Soil Science**, Oxon, v.39, n.4, p.521-527, 1988.

MENCH, M., Transfert des oligo-elements du soil la la racine et absorption. **Comptes Rendus Academie d'Agriculture**, France, v.76, n.2, p.17-30, 1990.

MERRY, R.H.; TILLER, K.G.; ALSTON, A.M. Accumulation of copper, lead and arsenic in some Australian orchards soils. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v.21, n.4, p.549-561, 1983.

MERRY, R.; TILLER, K.; ALSTON, A. The effects of soil contamination with copper, lead and arsenic on the growth and composition of plants. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.91, n.1, p.115-128, 1986.

MEURER, E. J. (Ed) **Fundamentos de química do solo**. 3 ed. Porto Alegre: Gênese, 2006. 290p.

MICHAUD, A.M.; CHAPPELLAZ, C.; HINSINGER, P. Copper phytotoxicity affects root elongation and iron nutrition in durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.). **Plant and Soil**, Dordrecht, v.310, n.1-2, p.151-165, 2008.

MICHAUD, A.M.; BRAVIN, M.N.; GALLEGUILLOS, M.; HINSINGER, P. Copper uptake and phytotoxicity as assessed in situ for durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.) cultivated in Cu-contaminated, former vineyard soils. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.298, n.1-2, p.99-111, 2007.

MICHEREFF, S.J. **Controle químico de doenças de plantas.** <<http://www.ufrpe.br:6789/fitopatologia/teoricas/T19.pdf>> Acesso em: 06 jul 2007.

MINNICH, M.M.; McBRIDE, M.B.; CHANEY, R.L. Copper activity in soil solution. II. Relation to copper accumulation in young snapbeans. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.51, n.1, p.573-578, 1987.

MIRLEAN, N.; ROISENBERG, A.; CHIES, J.O., Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (Southern Brazil), **Environmental Pollution**, Oxon, v.149, n.1, p.10-17, 2007.

MITCHELL, 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. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.7, n.2, p.165-171, 1978.

MOCQUOT, B.; VANGRONSVELD, J.; CLIJSTERS, H.; MENCH, M. Copper toxicity in young maize (*Zea mays* L.) plants: Effect on growth, mineral and chlorophyll contents, and enzyme activities. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.182, n.2, p.287-300, 1996.

MOOLENAAR, S.W.; BELTRAMI, P. Heavy metals in the environment. Heavy metal balances of an Italian soil as affect by sewage sludge and Bordeaux mixture applications. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.27, p.828-835, 1998.

MORARD, P. Modelization of the relationship between copper contents and biomass production in durum-wheat. **Journal of Plant Nutrition**, Philadelphia, v.9, n.1, p.43-55, 1986.

MOREIRA, C.S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos.** 2004. 108f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MOZAFFARI, M.; ALVA, A.K.; CHEN, E.Q., Relation of copper extractable from soil and pH to copper content and growth of two citrus rootstocks. **Soil Science**, Baltimore, v.161, n.11, p.786-792, 1996.

MSAKY, J.J.; CALVET, R. Adsorption behavior of copper and zinc in soils: influence of pH on adsorptions characteristics. **Soil Science**, Baltimore, v.150, n.2, p.513-522, 1990.

MURAYAMA, S. **Fruticultura.** 2 ed. Campinas: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 1980. 385p.

NACHIGALL, G.R.; NOGUEIROL, R.C.; ALLEONI, L.R.F. Formas de cobre em solos de vinhedos em função do pH e da adição de cama-de-frango. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, Brasília, v.42, p.427-434, 2007.

NAMBIAR, E.K.S. Genetic differences in copper nutrition of cereals. 1. Differential responses of genotypes to copper. **Australian Journal of Agricultural Research**, Melbourne, v. 27, p.453-463, 1976.

NASCIMENTO, C.W.A.; FONTES, R.L.F. Correlação entre características de Latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, Viçosa, v.28, p.965-971, 2004.

NOGUEIROL, R.C.; NACHTIGALL, G.R.; LOPES, C.M.; CAMBRI, M.A.; ALLEONI, L.R.F. Copper and zinc in the organic fraction of vineyard soils as a function of pH variation. In: INTERNATIONAL MEETING OF THE INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY, 12., São Pedro, 2004. **Proceedings...** São Carlos, 2004. p.707-709.

NOGUEIROL, R.C.; NACHTIGALL, G.R.; ALLEONI, L.R.F. Distribuição dos teores de cobre em profundidade em diferentes tipos de solos com vinhedos no Rio Grande do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 30., 2005, Recife. **Anais...** Recife, 2005.

OBRADOR, A.; RICO, M.I.; MINGOT, J.I.; ALVAREZ, J.M. Metal mobility and potential bioavailability in organic matter-rich soil-sludge mixtures: effect of soil type and contact time. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.206, n.2-3, p.117-126, 1997.

PANOU-FILOTHEOU, H.; BOSABALIDIS, A. M.; KARATAGLIS, S. Effects of copper toxicity on leaves of oregano (*Origanum vulgare* subsp. *hirtum*). **Annals of Botany**, London, v.88, n.2, p.207-214, 2001.

PARAT, C.; CHAUSSOD, R.; LEVEQUE, J.; DOUSSET, S.; ANDREUX, F. The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron. **European Journal of Soil Science**, Oxon, v.53, n.4, p.663-669, 2002.

PARKER, D.R. Root growth analysis: an underutilized approach to understanding aluminium rhizotoxicity. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.171, n.1, p.151-157, 1995.

PATTERSON, W.A.; OLSON, J.J. Effects of heavy metals on radicle growth of selected woody species germinated on filter paper, mineral and organic soil substrates. **Canadian Journal of Forest Research**, New Westminster, v.13, n.2, p.233-238, 1983.

PENG, H.; YANG, X.; TIAN, S. Accumulation and ultrastructural distribution of copper in *Elsholtzia splendens*. **Journal of Zhejiang University Science B**, Hangzhou, v.6, n.5, p.311-318, 2005.

PETRUZZELLI, G.; GUIDI, G.; LUBRANO, L. Ionic strength effect on heavy metal adsorption by soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.16, n.9, p. 971-986, 1985.

PINTA, M. **Atomic absorption spectrometry**. London : Adam Hilger, 1975. 730p.

PICH, A.; SCHOLZ, G. Translocation of copper and other micronutrients in tomato plants (*Lycopersicon esculentum* Mill): Nicotianamine-stimulated copper transport in the xylem. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v.47, n.294, p.41-47, 1996.

PULFORD, I.D.; RIDDELL-BLACK, D.; STEWART, S. Heavy metal uptake by willow clones from sewage sludge-treated soil: the potential for phytoremediation. **International Journal of Phytoremediation**, Boca Raton, v.4, n.1, p.59-72, 2002.

REID, R.; BROOKES, J.D.; TESTER, M.A.; SMITH, FA. The mechanism of zinc uptake in plants. **Planta**, Berlin, v.198, n.1, p.39-45, 1996.

REILLY, A.; REILLY, C. Zinc, lead and copper tolerance in the grass *Stereochlaena cameronii* (Stapf) Clayton. **New Phytologist**, New York, v.72, n.4, p.1041-1046, 1973.

ROBIN, A.; VANSUYT, G.; HINSINGER, P.; MEYER, J.M.; BRIAT, J.F.; LEMANCEAU, P. Iron dynamics in the rhizosphere: consequences for plant health and nutrition. **Advances in Agronomy**, San Diego, v.99, p.183-225, 2008.

RODELLA, A.A.; FISCHER, K.R.; ALCARDE, J.C. Cation exchange capacity of an acid soil as influenced by different sources of organic litter. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.26, n.17/18, p.2961-2967, 1995.

RODRIGUEZ-RUBIO, P.; MORILLO, E.; MADRID, L. UNDABEYTIA, T.; MAQUEDA, C. Retention of copper by calcareous soil and its textural fractions influence of amendment with two agroindustrial residues. **European Journal of Soil Science**, Oxon, v.54, n.2, p.401-409, 2003.

ROSS, S.M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: ROSS, S.M. (Ed.) **Toxic metals in soil-plant systems**. New York: Wiley, 1994. p.63-152.

SADIQ, M. The adsorption characteristics of soil and sorption of copper, manganese e zinc. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.12, n.6, p.631-642, 1981.

SAELF - SWISS AGENCY FOR THE ENVIRONMENT, FOREST AND LANDSCAPE. **Derivation of trigger and clean-up values for inorganic pollutants in the soils**. Berne, 1998. 103p. (Environmental Documentation, 83)

SALISBURY, F.B.; ROSS, C.W. **Plant Physiology**. Wadsworth Belmont, CA : [s.n.], 1992.

SANTOS, H.P.; MELO, W.B.; LUZ, N.B.; TOMASI, R.J. **Comportamento fisiológico de plantas de aveia (*Avena strigosa*) em solos com excesso de cobre**. Bento Gonçalves : Embrapa, 2004. (Comunicado técnico, 49)

SAUVE, S.; NORVELL, W.A.; McBRIDE, M.; HENDERSHOT, M. Speciation and complexation of cadmium in extracted soil solutions. **Environmental Science e Technology**, Washington, v.34, n.2, p.291-296, 2000.

SCHMIDT, W.; BARTELS, M.; TITTEL, J.; FUHNER, C. Physiological effects of copper on iron acquisition processes in *Plantago*. **New Phytologist**, New York, v.135, n.4, p.659-666, 1997.

SHANNON, R.D.; WHITE, J.R. The selectivity of a sequential extraction procedure for the determination of iron oxyhydroxides and iron sulfites in lake sediments. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.14, p.193-208, 1991.

SHELDON, A.R.; MENZIES, N.W. The effect of copper toxicity on the growth and root morphology of Rhodes grass (*Chloris gayana* Knuth.) in resin buffered solution culture. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.278, n.1-2, p.341-349, 2005.

SHUMAN, L.M. The effect of soil properties on zinc adsorption by soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.39, p.454-458, 1975.

SHUMAN, L.M. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. **Soil Science**, New Brunswick, v.146, n.3, p.192-198, 1988.

SHUMAN, L.M. Effect of liming on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc among soil fractions. **Soil Science Society of America Journal**, Baltimore, v.50, n.5, p.1236-1240, 1986.

SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**, New Brunswick, v.140, n.1, p.11-22, 1985.

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F. Copper Adsorption in Tropical Oxisols. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v.46, n.4, p.529-536, 2003.

SILVEIRA, M.L.A. **Adsorção de cobre em Latossolos ácidos paulistas**. 1999. 91f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999, 91 p.

SILVEIRA, M.L.A. **Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em latossolos tratados com biossólido**. 2002. 166f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agronomia "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2002.

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J.C. CAMARGO, O.A. Energia livre da reação de adsorção de cobre em latossolos ácidos. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v.56, p.1117-1122, 1999.

SIMAO, J.B.P.; SIQUEIRA, J.O. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediação. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.22, n.210, p.18-26, 2001.

SOARES, C.R.F.S.; SIQUEIRA, J.O.; CARVALHO, J.G.; MOREIRA, F.M.S.; GRAZZIOTTI, P.H. Crescimento e nutrição mineral de *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus urophylla* em solução nutritiva com concentração crescente de cobre. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, Campinas, v.12 n.3, p.213-225, 2000.

SPARKS, D.L. **Environmental Soil Chemistry**. San Diego: California, 1995. p.99-139.

SPENCER, W.F. Effect of copper on yield and uptake of phosphorus and iron by citrus seedlings grown at various phosphorous levels. **Soil Science**, Madison, v.102, p.296-299, 1966.

SPOSITO, G.; LUND, L.J.; CHANG A. C. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.46, n.2, p.260-264, 1982.

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

STEVENSON, F.J.; FITCH, A. Reactions with organic matter. In: LONERAGAN, J.F.; ROBSON, A.D.; GRAHAM, R.D. (Ed.). **Copper in soils in plants**. Sydney: Academic Press, 1981. p.69-96.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry. genesis, composition, reactions**. 2 ed. New York: John Wiley, 1995. 496p.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Plant physiology**. Massachusetts: Sinauer Associates, 1998. 690p.

TAVARES, T.M.; CARVALHO, F.M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova**, São Paulo, v.15, p.147-154, 1992.

TAYLOR, G.J.; FOY, C.D. Differential uptake and toxicity of ionic and chelated copper in *Triticum aestivum*. **Canadian Journal of Botany**, Ottawa, v.63, n.7, p.1271-1275, 1985.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C. BISSANI, C.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2 ed. Porto Alegre : Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5).

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-elements. **Analytical Chemistry**, Washington, v.51, n.7, p.844-851, 1979.

TOSELLI, M.; BALDI, E.; MARCOLINI, G.; MALAGUTI, D.; QUARTIERI, M., SORRENTI, G.; MERANGONI, B. Response of potted grapevines to increasing soil copper concentration. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, Australia, v.15, p. 85-92, 2008

TREEBY, M.; MARSCHNER, H.; ROMHELD, V. Mobilization of iron and other micronutrient cations from a calcareous soil by plant-borne, microbial, and synthetic metal chelators. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.114, n.2, p.217-226, 1989.

U.S.EPA. Estados Unidos Environmental Protection Agency. **Method 3052**: microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices (compact disc). Washington, 1996.

VARGAS, L.; OLIVEIRA, O. L. P. **Sistema de Produção de Uvas Rústicas para Processamento em Regiões Tropicais do Brasil** - Manejo da vegetação e cobertura. Dez./2005. (Sistemas de Produção, 9). Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/sprod/UvasRusticasParaProcessamento/manejo.htm>>. Acesso em: 13 jun. 2007.

VIOLANTE, P. **Chimica del suolo e della nutrizione delle piante**. 2.ed. Bologna : Edagricole, 2005.

WAINWRIGHT, S.J.; WOOLHOUSE, H.W. Physiological mechanisms of heavy metal tolerance in plants. **Symposium of the British Ecological Society**, Oxford, v.15, p.231-257, 1975.

WISSENMEIER, A.H.; KLOTZ, F.; HORST, W.J. Aluminum induced callose synthesis in roots of soybean (*Glycine max* L.). **Journal of Plant Physiology**, Jena, v.129, n.5, p.487-492, 1987.

WOOLHOUSE, H.W. Toxicity and tolerance in the responses of plant to metals. In: LANGE, O.L.; NOBEL, P.S; OSMOND, C.B; ZIEGLER, H. (Ed.). **Encyclopedia of Plant Physiology**, Berlin, New Series, v.12C, p.245-300, 1983.

YIN, Y.; IMPELLITTERI, C.A.; YOU, S.J.; ALLEN, H.E. The importance of organic matter distribution and extract soil:solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.287, n.1-2, p.107-119, 2002.

YINGMING, L.; COREY, R.B. Redistribution of sludge-borne cadmium, copper, and zinc in a cultivated plot. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.22, n.1, p.1-8, 1993.

YONEBAYASHI, K.; OKAZAKI, M.; PECHAYAPISIT, J.; VIJARNSORN, P.; ZAHARI, A. B.; KYUMA, K. Distribution of heavy-metals among different bonding forms in tropical peat soils. **Soil Sciences and Plant Nutrition**, Tokyo, v.40, p.425-434, 1994.

YRUELA I. Copper in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Viçosa, v.17, n.1, p.145-156, 2005.

YUAN, G.; LAVKULICH, L.M. Sorption behavior of copper, zinc and cadmium in response to stimulated changes in soil properties. **Communications of Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.28, p.571-587, 1997.

ZANCANI, M.; NAGY, G.; VIANELLO, A.; MACRI, F. Copper-inhibited NADH-dependent peroxidase activity of purified soy bean plasma membranes. **Phytochemistry**, Oxford, v.40, n.2, p.367-71, 1995.

ZHANG, J.; KIRKHAM, M.B. Enzymatic responses of the ascorbate-glutathione cycle to drought in Sorghum and sunflower plants. **Plant Science**, Clare, v.113, n.2, p.139-147, 1996.

ZHANG, F.S.; TREEBY, M.; RÖMHELD, V.; MARSCHNER, H. Mobilization of iron by phytosiderophores as affected by other micronutrients. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.130, n.1-2, p.173-178, 1991.

ZONTA, E.P.; MACHADO, A.A. **SANEST**: sistema de análise estatística para microcomputadores. Piracicaba: CIAGRUESALQ, 1993. 138p.

6. APÊNDICES

Apêndice 1. Cobre ligado às diferentes frações das camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 0-20 cm de um Cambissolo e um Neossolo cultivados com videira e um Cambissolo sob mata nativa, da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camada (cm)	Total	Solúvel	Trocável	M.O.	Óxidos	Residual	Soma frações
	----- mg kg ⁻¹ -----						
CHa-mata							
0-5	40	0,27	0,11	21	5,2	17	44
5-10	35	0,18	0,07	10	6,1	19	35
10-20	35	0,23	0,11	12	7,8	20	39
0-20	35	0,33	0,12	20	6,2	21	47
CHa-videira							
0-5	605	4,8	1,4	135	446	84	671
5-10	133	1,5	0,15	29	76	37	146
10-20	56	0,59	0,00	15	28	29	72
0-20	281	2,4	0,90	54	226	64	347
RLd-videira							
0-5	718	5,9	4,8	299	494	91	895
5-10	507	3,1	3,2	133	400	86	625
10-20	138	0,83	0,38	28	63	56	149
0-20	507	3,3	2,64	149	328	79	561

Apêndice 2. Porcentagem de cobre ligado às diferentes frações das camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 0-20 cm de um Cambissolo e um Neossolo cultivados com videira e um Cambissolo sob mata nativa, da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camada (cm)	Solúvel	Trocável	M.O.	Óxidos	Residual
	----- % -----				
CHa-mata					
0-5	0,7	0,3	47	12	40
5-10	0,6	0,4	29	17	53
10-20	0,6	0,4	29	20	50
0-20	0,7	0,3	42	13	44
CHa-videira					
0-5	0,7	0,3	20	67	12
5-10	0,9	0,1	20	53	26
10-20	1,0	0,0	21	39	39
0-20	0,7	0,3	16	65	18
RLd-videira					
0-5	0,6	0,4	33	55	10
5-10	0,5	0,5	21	64	14
10-20	0,6	0,4	19	42	38
0-20	0,6	0,4	27	58	14

Apêndice 3. Análises químicas complementares das camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 0-20 cm de um Cambissolo e um Neossolo cultivados com videira e de um Cambissolo sob mata nativa, da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Solo	Camada (cm)	pH SMP	pH KCl	Δ pH	CTCe ----- cmolc.dm ⁻³ -----	H+Al ----- mg.dm ⁻³ -----	V %	S ----- mg.dm ⁻³ -----	Zn ----- mg.dm ⁻³ -----	B ----- mg.dm ⁻³ -----	Mn ----- mg.dm ⁻³ -----
CHa-mata	0-5	6,0	5,5	-0,5	22,3	4,3	84	14,3	17,8	0,4	6
	5-10	6,3	5,2	-0,9	13,8	3,2	81	7,0	9,9	0,4	4
	10-20	6,0	4,9	-0,8	8,2	4,3	66	7,2	2,3	0,4	9
	0-20	5,9	5,1	-0,6	11,2	4,8	70	9,5	6,7	0,5	9
CHa-videira	0-5	6,4	5,3	-1,1	14,6	2,6	85	6,2	28,5	0,5	5
	5-10	6,4	5,0	-1,5	10,4	2,7	79	6,2	7,6	0,5	6
	10-20	6,3	5,2	-1,1	9,0	3,2	74	6,2	2,0	0,4	4
	0-20	6,4	5,3	-1,1	11,7	2,8	81	7,1	17,7	0,4	10
RLd-videira	0-5	6,5	5,4	-1,1	14,0	2,4	85	6,1	22,1	0,4	14
	5-10	6,5	5,4	-1,1	13,7	2,5	85	5,8	17,8	0,5	13
	10-20	6,5	5,1	-1,4	13,1	2,5	84	7,7	3,6	0,4	9
	0-20	6,5	5,4	-1,1	14,7	2,4	86	5,9	17,3	0,5	13

Apêndice 4. Teores de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, MnO, P₂O₅, índices Ki e Kr, e retenção de cargas (RC) das camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 0-20 cm de um Cambissolo e um Neossolo cultivados com videira e de um Cambissolo sob mata nativa, da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Solo	Camada (cm)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Ki	Kr	RC	
		----- g kg ⁻¹ -----									
CHa-mata	0-5	116	44	61	11	2,5	1,2	4,5	4,8	15	
	5-10	121	50	70	13	2,7	1,2	4,1	4,5	7	
	10-20	105	50	76	13	2,8	1,1	3,5	4,0	3	
	0-20	99	52	71	13	2,7	1,2	3,3	3,7	5	
CHa-videira	0-5	132	64	82	13	1,9	2,7	3,5	4,0	5	
	5-10	125	60	80	14	2,0	1,3	3,6	4,1	3	
	10-20	130	63	80	14	2,1	1,3	3,5	4,0	3	
	0-20	118	61	73	13	1,7	1,8	3,3	3,8	4	
RLd-videira	0-5	139	60	72	11	2,0	1,9	3,9	4,4	11	
	5-10	156	64	77	12	1,9	1,6	4,2	4,6	9	
	10-20	158	65	73	10	1,6	1,0	4,1	4,6	7	
	0-20	146	61	72	12	1,9	1,7	4,1	4,5	10	

Apêndice 5. Caracterização física-químicas da cama de aves

	Cama-de-aves
Umidade (%)	48
pH (amostra "in natura"/1:5)	8,3
Densidade	0,4
Carbono orgânico (%)	34
Nitrogênio - TKN (%)	4,7
Fósforo total (%)	1,8
Potássio total (%)	3,3
Cálcio total (%)	2,7
Magnésio total (%)	0,82
Enxofre total (%)	0,58
Sódio total (%)	0,6
Cobre total (mg.kg ⁻¹)	231
Zinco total (mg.kg ⁻¹)	390
Ferro total (mg.kg ⁻¹)	937
Manganês total (mg.kg ⁻¹)	432
Alumínio total (mg.kg ⁻¹)	870
Cádmio total (mg.kg ⁻¹)	0,7
Cromo total (mg.kg ⁻¹)	8
Níquel total (mg.kg ⁻¹)	8
Chumbo total (mg.kg ⁻¹)	<2
Boro total (mg.kg ⁻¹)	29

Apêndice 6. Teor de zinco na massa seca da parte aérea de cinco espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Aveia	Milho	Videira	Cenoura	Nabo
	-----mg kg ⁻¹ -----				
	CHa-videira				
0-20	44 abBc	52 abABC	21 *C	111 abA	86 abAB
0-5; 5-10; 10-20	24 bA	39 abA	17 A	65 bcA	51 abA
0-5	102 aA	89 aA	23 A	151 aA	95 aA
5-10	22 bA	43 abA	20 A	74 bcA	61 abA
10-20	18 bA	23 bA	17 A	27 cA	29 bA
Média	42 b	49	20	86b	64 a
	RLd-videira				
0-20	89 bB	52 *BC	21 *C	158 abA	109 aAB
0-5; 5-10; 10-20	33 bcA	39 A	16 A	61 cdA	46 abA
0-5	182 aA	89 B	21 C	205 aA	-
5-10	42 bcB	43 B	20 B	120 bcA	-
10-20	22 cA	23 A	19 A	28 dA	33 bA
Média	74 a	55	19	114 a	63 a
	CHa-mata				
0-20	35 *	54 *	28 *	45 *	52 *
0-5; 5-10; 10-20	38	51	31	36	50
0-5	54	69	30	58	58
5-10	39	45	29	55	49
10-20	24	22	26	44	37
Média	38 b	48	28	48 c	38 b

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas;

- Sem desenvolvimento de plantas.

Apêndice 7. Teor de ferro na massa seca da parte aérea de cinco espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Aveia	Milho	Videira	Cenoura	Nabo
-----mg kg ⁻¹ -----					
CHa-videira					
0-20	91 *B	131 *B	123 *B	588 B	3124 aA
0-5; 5-10; 10-20	54 B	127 B	114 B	912 AB	1411 bA
0-5	97 A	131 A	117 A	1189 A	1057 bA
5-10	57 A	288 A	151 A	1142 A	1203 bA
10-20	100 A	180 A	108 A	877 A	1253 bA
Média	80	171	123	942	1609 a
RLd-videira					
0-20	49 *	110 *	122 *	538 *	642 *
0-5; 5-10; 10-20	78	162	99	675	972
0-5	224	125	115	1118	-
5-10	55	107	104	810	-
10-20	121	169	99	450	914
Média	105	135	108	718	843 b
CHa-mata					
0-20	151 *	181 *	118 *	448 ab*	1212 *
0-5; 5-10; 10-20	95	163	141	313 ab	1122
0-5	103 B	133 B	130 B	1563 aA	525 AB
5-10	96	117	124	284 b	974
10-20	117	166	120	925 ab	838
Média	112	152	127	707	934 b

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas;

- Sem desenvolvimento de plantas.

Apêndice 8. Teor de manganês na massa seca da parte aérea de cinco espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Aveia	Milho	Videira	Cenoura	Nabo
-----mg kg ⁻¹ -----					
CHa-videira					
0-20	51 *	80 *	83 *	182 *	135 *
0-5; 5-10; 10-20	52	66	62	241	61
0-5	37	109	68	186	63
5-10	57	98	80	255	71
10-20	61	99	71	247	91
Média	52	90	72 b	222 b	84
RLd-videira					
0-20	63 *	102 *	119 *	246 *	70 *
0-5; 5-10; 10-20	59	73	93	255	65
0-5	39	97	86	182	-
5-10	77	129	110	345	-
10-20	70	111	137	250	113
Média	62	102	109 b	256 b	83
CHa-mata					
0-20	59	182	286 c	298	90
0-5; 5-10; 10-20	38 B	133 B	1602 bA	572 B	95 B
0-5	28	144	303 c	331	72
5-10	63 B	162 B	1090 bcA	570 AB	89 B
10-20	105 C	229 C	3219 aA	1090 B	86 C
Média	59	170	1300 a	572 a	87

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas;

- Sem desenvolvimento de plantas.

Apêndice 9. Teor de fósforo na massa seca da parte aérea de cinco espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Aveia	Milho	Videira	Cenoura	Nabo
-----g kg ⁻¹ -----					
CHa-videira					
0-20	2,6 *B	3,9 *B	1,4 *B	2,5 *B	9,6 aA
0-5; 5-10; 10-20	2,7 B	3,0 B	1,2 B	2,4 B	6,8 abA
0-5	3,4 B	3,9 AB	1,5 B	2,7 B	6,8 abA
5-10	2,4 B	3,5 B	1,3 B	1,9 B	8,6 aA
10-20	2,7 A	2,7 A	1,1 A	1,4 A	4,0 bA
Média	2,8	3,4	1,3	2,2	7,2 a
RLd-videira					
0-20	3,9 *AB	4,2 *AB	1,5 *B	2,2 *AB	5,0 bA
0-5; 5-10; 10-20	3,8 B	3,2 B	1,4 B	2,1 B	8,7 aA
0-5	5,2 A	3,9 AB	1,4 B	3,2 AB	-
5-10	3,8 AB	4,5 A	1,1 B	2,3 AB	-
10-20	3,3 B	3,5 B	1,2 B	1,9 B	7,8 abA
Média	4,0	3,9	1,3	2,3	7,2 a
CHa-mata					
0-20	3,2 *	3,1 *	1,8 *	1,7 *	3,1 *
0-5; 5-10; 10-20	4,0	4,1	1,8	1,5	3,1
0-5	3,4	3,1	1,6	2,1	2,6
5-10	3,7	3,3	1,7	1,9	2,8
10-20	3,9	2,7	1,3	2,4	3,3
Média	3,6	3,2	1,6	1,9	3,0 b

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas;

- Sem desenvolvimento de plantas.

Apêndice 10. Teor de potássio na massa seca da parte aérea de cinco espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Aveia	Milho	Videira	Cenoura	Nabo
-----g kg ⁻¹ -----					
CHa-videira					
0-20	18 *AB	21 *AB	12 *B	29 *A	25 *AB
0-5; 5-10; 10-20	17 AB	19 AB	12 B	32 A	25 AB
0-5	28 A	25 AB	13 B	24 AB	21 AB
5-10	16 A	22 A	13 A	22 A	26 A
10-20	13 BC	17 ABC	12 C	28 AB	29 A
Média	19 b	21 b	12	27	25
RLd-videira					
0-20	26 *A	29 *A	10 *B	20 *AB	22 *AB
0-5; 5-10; 10-20	25 AB	36 A	10 B	26 A	25 AB
0-5	35 A	39 A	11 B	26 A	-
5-10	23 AB	34 A	8 B	25 A	-
10-20	23 A	30 A	8 B	19 AB	28 A
Média	26 a	34 a	10	23	25
CHa-mata					
0-20	22 *	24 *	13 *	25 ab*	23 *ab
0-5; 5-10; 10-20	19	17	13	16 b	20 b
0-5	22	25	11	19 ab	15 b
5-10	25	23	11	25 ab	23 ab
10-20	17 B	13 B	17 B	34 aA	37 aA
Média	21 ab	20 b	13	24	24

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas;

- Sem desenvolvimento de plantas.

Apêndice 11. Teor de cálcio na massa seca da parte aérea de cinco espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Aveia	Milho	Videira	Cenoura	Nabo
-----g kg ⁻¹ -----					
CHa-videira					
0-20	3,9 *B	5,7 *B	8,7 *B	36 *A	29 *A
0-5; 5-10; 10-20	3,5 C	4,8 C	8,5 C	45 A	25 B
0-5	5,5 B	6,7 B	9,0 B	47 A	34 A
5-10	3,0 C	6,5 C	8,2 C	44 A	29 B
10-20	3,5 B	7,1 B	7,8 B	41 A	29 A
Média	3,9	6,1	8,4	42,7 a	29,1
RLd-videira					
0-20	5,6 *B	7,2 *B	10,0 *B	34 *A	26 *A
0-5; 5-10; 10-20	3,5 C	6,1 C	9,6 C	42 A	26 B
0-5	9,2 B	5,7 B	9,4 B	30 A	-
5-10	4,3 B	4,6 B	9,1 B	35 A	-
10-20	3,2 C	4,2 C	10,5 BC	39 A	23 B
Média	5,2	5,5	9,7	36,1 b	25
CHa-mata					
0-20	7,2 *B	8,7 *B	11,9 *B	30 abA	38 abA
0-5; 5-10; 10-20	8,5 B	9,7 B	11,6 B	34 abA	32 abA
0-5	9,0 B	10,2 B	15,4 B	36 aA	43 aA
5-10	7,2 B	7,6 B	11,4 B	34 abA	35 abA
10-20	7,4 BC	6,2 C	7,3 BC	21 bAB	24 bA
Média	7,9	8,5	11,5	30,8 b	34,4

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas;

- Sem desenvolvimento de plantas.

Apêndice 12. Teor de magnésio na massa seca da parte aérea de cinco espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Aveia	Milho	Videira	Cenoura	Nabo
-----g kg ⁻¹ -----					
CHa-videira					
0-20	2,7 *C	7,9 *A	3,7 *BC	4,5 *BC	6,0 *AB
0-5; 5-10; 10-20	2,1 B	6,7 A	3,7 AB	5,0 AB	5,3 A
0-5	4,2 B	7,5 A	4,1 B	7,2 AB	7,0 AB
5-10	2,0 C	7,9 A	3,8 BC	4,8 BC	5,9 AB
10-20	2,1 B	7,8 A	3,6 B	4,2 B	4,9 AB
Média	2,6	7,6 a	3,8	5,1 a	5,8
RLd-videira					
0-20	4,2 abB	9,0 aA	4,3 *B	5,8 *B	5,9 *AB
0-5; 5-10; 10-20	2,2 bA	4,9 bA	4,2 A	4,6 A	5,3 A
0-5	6,5 aA	6,0 abA	4,1 A	5,4 A	-
5-10	2,6 bA	4,7 bA	3,8 A	4,8 A	-
10-20	1,8 bA	4,7 bA	4,1 A	2,7 A	4,9 A
Média	3,5	5,9 b	4,1	4,7 a	5,4
CHa-mata					
0-20	3,7 *AB	4,9 *AB	3,2 *B	2,8 *B	6,5 *A
0-5; 5-10; 10-20	3,7 AB	6,6 A	3,2 B	3,4 B	6,2 AB
0-5	3,9 B	5,6 AB	3,3 B	4,3 AB	7,0 A
5-10	3,1 B	5,0 AB	3,2 B	3,5 B	7,0 A
10-20	3,0 A	4,5 A	2,5 A	2,9 A	5,3 A
Média	3,5	5,3 b	3,1	3,4 b	6,4

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas;

- Sem desenvolvimento de plantas.

Apêndice 13. Teor de enxofre na massa seca da parte aérea de três espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	-----g kg ⁻¹ -----		
	Videira	Cenoura	Nabo
	CHa-videira		
0-20	1,3 *B	2,5 *AB	3,9 *A
0-5; 5-10; 10-20	1,0 B	3,3 A	3,7 A
0-5	1,7 B	4,5 A	4,5 A
5-10	1,1 B	2,9 AB	3,4 A
10-20	1,1 B	2,3 B	4,5 A
Média	1,3	3,1	4,0 b
	RLd-videira		
0-20	1,4 *B	2,8 abAB	3,6 *A
0-5; 5-10; 10-20	1,2 B	2,6 abAB	3,3 A
0-5	1,7 B	4,6 aA	-
5-10	1,2 B	3,1 abA	-
10-20	0,9 B	1,8 bB	4,1 A
Média	1,3	3,0	3,7 b
	CHa-mata		
0-20	2,2 *A	3,3 *A	4,0 bA
0-5; 5-10; 10-20	2,2 B	3,0 B	5,3 abA
0-5	2,2 A	4,1 A	4,1 bA
5-10	2,0 B	3,4 AB	5,1 abA
10-20	1,6 B	2,6 B	7,0 aA
Média	2,0	3,3	5,1 a

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas;

- Sem desenvolvimento de plantas.

Apêndice 14. Teor de zinco na massa seca de raízes de cinco espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	-----mg kg ⁻¹ -----				
	Aveia	Milho	Videira	Cenoura	Nabo
	CHa-videira				
0-20	102 aA	46 *B	50 abB	29 B	70 abAB
0-5; 5-10; 10-20	67 ab	41	26 ab	31	52 b
0-5	99 aB	48 C	60 aBC	34 C	111 aA
5-10	48 b	34	29 ab	25	56 b
10-20	32 b	40	15 b	26	38 b
Média	69 b	42	36	32	65 a
	RLd-videira				
0-20	99 abA	48 *B	66 abAB	33 *B	104 aA
0-5; 5-10; 10-20	83 bA	36 B	27 bcB	26 B	61 abAB
0-5	138 aA	48 B	72 aB	73 B	-
5-10	113 abA	40 B	46 abcB	35 B	-
10-20	76 bA	37 AB	21 cB	21 B	42 bAB
Média	102 a	42	47	41	69 a
	CHa-mata				
0-20	46 *	38 *	31 *	28 *	43 *
0-5; 5-10; 10-20	45	33	36	25	44
0-5	70	44	37	29	54
5-10	37	34	43	27	51
10-20	34	27	39	25	45
Média	46 c	35	37	31	47 b

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas;

- Sem desenvolvimento de plantas.

Apêndice 15. Teor de ferro na massa seca de raízes de cinco espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Aveia	Milho	Videira	Cenoura	Nabo
-----mg kg ⁻¹ -----					
CHa-videira					
0-20	1045 *AB	2400 abA	322 *B	142 *B	341 *B
0-5; 5-10; 10-20	1468 AB	2044 bA	244 AB	185 B	286 AB
0-5	1826 A	1787 bA	418 A	138 A	588 A
5-10	1272 B	3235 abA	176 B	122 B	414 B
10-20	1425 B	3892 aA	257 B	153 B	319 B
Média	1407	2672 b	283	148	389
RLd-videira					
0-20	632 b*	1603 b*	313 *	153 *	325 *
0-5; 5-10; 10-20	1283 ab	1769 b	276	146	353
0-5	1357 ab	1026 b	234	162	-
5-10	2639 aA	2633 abA	277 B	165 B	-
10-20	1743 abB	4385 aA	299 B	114 B	381 B
Média	1531	2283 b	280	148	353
CHa-mata					
0-20	1757 *B	4216 abA	491 *B	114 *B	201 *B
0-5; 5-10; 10-20	1363 B	3278 bcA	598 B	109 B	184 B
0-5	1786 AB	2293 cA	1015 AB	125 B	222 B
5-10	1683 B	4060 abcA	711 B	122 B	252 B
10-20	2373 B	5422 aA	445 C	146 C	147 C
Média	1792	3854 a	652	123	201

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas;

- Sem desenvolvimento de plantas.

Apêndice 16. Teor de manganês na massa seca de raízes de cinco espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Aveia	Milho	Videira	Cenoura	Nabo
-----mg kg ⁻¹ -----					
CHa-videira					
0-20	60 *	244 *	55 *	25 *	22 *
0-5; 5-10; 10-20	66	222	46	26	19
0-5	346	219	53	26	35
5-10	71	293	45	26	24
10-20	70	276	46	28	26
Média	122	251 b	49 b	27	25
RLd-videira					
0-20	52 b*	201 *	74 *	35 *	35 *
0-5; 5-10; 10-20	96 ab	184	57	28	27
0-5	409 aA	200 AB	59 B	39 B	-
5-10	116 ab	252	62	38	-
10-20	101 ab	285	74	36	40
Média	155	224 b	65 b	35	34
CHa-mata					
0-20	135 *AB	411 *A	176 cAB	46 *B	17 *B
0-5; 5-10; 10-20	115 BC	359 B	906 abA	78 BC	17 C
0-5	429 A	348 AB	216 cAB	45 B	22 B
5-10	111 BC	404 AB	632 bA	70 C	21 C
10-20	163 BC	464 B	1086 aA	197 BC	18 C
Média	191	397 a	603 a	87	19

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas;

- Sem desenvolvimento de plantas.

Apêndice 17. Teor de fósforo na massa seca de raízes de cinco espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Aveia	Milho	Videira	Cenoura	Nabo
-----g kg ⁻¹ -----					
CHa-videira					
0-20	0,8 *C	1,0 *C	1,2 *C	4,3 *B	7,1 aA
0-5; 5-10; 10-20	0,8 C	0,9 C	1,1 C	4,0 B	6,6 abA
0-5	0,8 C	1,2 C	1,5 C	3,5 B	6,8 abA
5-10	0,8 C	0,8 C	1,1 C	4,1 B	7,9 aA
10-20	0,7 B	0,6 B	1,1 B	3,2 A	5,0 bA
Média	0,77	0,89	1,2	3,8	6,7
RLd-videira					
0-20	1,3 *B	1,2 *B	1,3 *B	2,7 abB	5,1 bA
0-5; 5-10; 10-20	0,9 C	0,8 C	1,3 C	4,5 aB	7,2 aA
0-5	1,0 B	1,0 B	1,3 B	2,2 bA	-
5-10	1,1 B	1,2 B	1,2 B	2,9 abA	-
10-20	1,2 C	1,1 C	1,3 C	3,4 abB	7,7 aA
Média	1,1	1,1	1,3	3,1	6,7
CHa-mata					
0-20	0,9 *B	0,9 *B	1,5 *B	3,5 *A	2,7 *AB
0-5; 5-10; 10-20	0,9 B	1,0 AB	1,5 AB	2,9 A	2,5 AB
0-5	0,9 B	0,9 B	1,6 AB	3,3 A	1,7 AB
5-10	0,8 B	1,0 B	1,5 AB	3,1 A	1,8 AB
10-20	0,9 B	0,8 B	1,2 B	2,1 AB	3,7 A
Média	0,87	0,9	1,5	2,9	2,5

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas;

- Sem desenvolvimento de plantas.

Apêndice 18. Teor de potássio na massa seca de raízes de cinco espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Aveia	Milho	Videira	Cenoura	Nabo
-----g kg ⁻¹ -----					
CHa-videira					
0-20	1,1 *B	1,3 *B	6,7 *B	32 *A	39 *A
0-5; 5-10; 10-20	1,5 B	1,0 B	6,3 B	31 A	39 A
0-5	0,3 B	2,4 B	8,7 B	27 A	41 A
5-10	1,1 B	1,2 B	6,8 B	32 A	42 A
10-20	0,9 B	1,2 B	6,5 B	27 A	35 A
Média	0,97	1,4	7,0	30	39
RLd-videira					
0-20	1,7 *C	2,5 *C	6,6 *BC	22 *B	51 *A
0-5; 5-10; 10-20	2,0 B	0,9 B	7,3 B	28 A	39 A
0-5	0,2 B	1,4 B	8,6 B	27 A	-
5-10	1,7 B	1,8 B	7,8 B	32 A	-
10-20	1,8 B	1,4 B	6,9 B	29 A	43 A
Média	1,5	1,6	7,4	28	44
CHa-mata					
0-20	1,4 *B	0,8 *B	10,1 *B	35 *A	37 *A
0-5; 5-10; 10-20	1,3 C	0,7 C	10,1 BC	24 AB	28 A
0-5	0,7 C	1,0 C	12,1 BC	29 A	26 AB
5-10	1,4 B	0,9 B	10,6 B	31 A	36 A
10-20	1,2 C	1,0 C	9,3 BC	19 B	41 A
Média	1,2	0,9	10,4	27	34

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas;

- Sem desenvolvimento de plantas.

Apêndice 19. Teor de cálcio na massa seca de raízes de cinco espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Aveia	Milho	Videira	Cenoura	Nabo
-----g kg ⁻¹ -----					
CHa-videira					
0-20	5,3 *AB	6,0 *AB	6,5 *AB	4,5 *B	8,3 *A
0-5; 5-10; 10-20	4,5	5,4	6,9	4,8	6,8
0-5	5,7 AB	6,4 AB	7,0 AB	4,3 B	9,0 A
5-10	4,5	5,5	5,9	4,2	6,8
10-20	4,1	4,9	6,6	4,0	5,9
Média	4,8 b	5,6 ab	6,6 b	4,3	7,4
RLd-videira					
0-20	5,9 *AB	5,8 *AB	6,9 *AB	3,6 *B	7,4 *A
0-5; 5-10; 10-20	5,5	4,9	7,0	4,0	6,8
0-5	7,8	6,3	6,2	4,2	-
5-10	5,6	5,0	6,7	4,4	-
10-20	5,5	5,3	7,2	4,4	6,4
Média	6,1 ab	5,4 b	6,8 b	4,1	6,9
CHa-mata					
0-20	6,4 bB	7,2 *AB	10,7 abA	4,6 *B	6,1 *B
0-5; 5-10; 10-20	6,0 bAB	7,0 AB	8,6 bcA	4,1 B	5,5 AB
0-5	10,4 aAB	7,8 BC	13,1aA	4,9 C	7,2 BC
5-10	5,8 bB	6,8 B	10,8 abA	4,0 B	6,7 B
10-20	5,3 bA	5,6 A	6,1 cA	3,3 A	5,0 A
Média	6,8 a	6,9 a	9,9 a	4,2	6,1

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas.;

- Sem desenvolvimento de plantas.

Apêndice 20. Teor de magnésio na massa seca de raízes de cinco espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Aveia	Milho	Videira	Cenoura	Nabo
-----g kg ⁻¹ -----					
CHa-videira					
0-20	1,5 *	2,0 *	1,9 *	2,1 *	1,9 b*
0-5; 5-10; 10-20	1,6	1,8	1,9	2,5	1,8 b
0-5	1,0 B	2,1 B	2,1 B	2,1 B	3,9 aA
5-10	1,7	2,2	1,7	1,9	2,0 b
10-20	1,8	2,0	1,8	1,7	1,5 b
Média	1,5	2,0 a	1,9	2,0 a	2,2
RLd-videira					
0-20	1,2 *	2,0 *	2,1 *	1,9 *	2,3 *
0-5; 5-10; 10-20	1,2	1,6	2,2	1,7	2,0
0-5	1,3	2,4	2,1	1,8	-
5-10	1,5	1,6	2,0	1,9	-
10-20	1,4	1,9	2,3	2,0	1,8
Média	1,3	1,9 a	2,1	1,9 ab	2,0
CHa-mata					
0-20	1,6 *	1,4 *	2,2 *	1,7 *	1,6 b*
0-5; 5-10; 10-20	1,7	1,2	2,1	1,5	1,6 b
0-5	1,6 BC	1,3 C	2,7 AB	1,8 BC	3,3 aA
5-10	1,6	1,3	2,1	1,5	2,2 ab
10-20	2,6 A	1,3 B	1,6 AB	0,8 B	1,4 bAB
Média	1,8	1,3 b	2,1	1,5 b	2,0

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas.;

- Sem desenvolvimento de plantas.

Apêndice 21. Teor de enxofre na massa seca de raízes de cinco espécies de plantas cultivadas em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Aveia	Milho	Videira	Cenoura	Nabo
-----g kg ⁻¹ -----					
CHa-videira					
0-20	0,8 *B	1,5 *B	0,7 *B	1,0 *B	3,6 bA
0-5; 5-10; 10-20	0,7 B	1,3 AB	0,6 B	1,0 B	3,1 bA
0-5	0,9 B	1,9 B	0,9 B	1,0 B	6,5 aA
5-10	0,7 B	1,3 B	0,6 B	0,8 B	4,0 bA
10-20	0,6 B	1,1 B	0,7 B	0,7 B	4,3 bA
Média	0,7	1,4	0,7	0,9	4,3
RLd-videira					
0-20	1,0 *B	1,7 *B	0,8 *B	0,8 *B	7,1 aA
0-5; 5-10; 10-20	0,8 B	1,1 B	0,8 B	0,9 B	3,8 bA
0-5	1,2	1,8	0,9	0,9	-
5-10	0,8	1,3	0,7	0,9	-
10-20	0,8 B	1,1 B	0,6 B	0,8 B	3,7 bA
Média	0,9	1,4	0,8	0,9	4,9
CHa-mata					
0-20	1,2 *B	1,1 *B	1,2 *B	1,0 *B	3,1 bA
0-5; 5-10; 10-20	1,0 B	1,1 B	1,3 B	1,0 B	3,5 abA
0-5	1,4 B	1,3 B	1,3 B	1,1 B	3,7 abA
5-10	0,9 B	1,2 B	1,3 B	1,0 B	3,7 abA
10-20	0,9 B	1,1 B	1,0 B	0,7 B	5,4 aA
Média	1,1	1,1	1,2	1,0	3,9

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas;

- Sem desenvolvimento de plantas.

Apêndice 22. Fotossíntese líquida, condutância estomática e taxa transpiratória em folhas de plantas de aveia (*Avena strigosa*) cultivada em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	CHa-videira	RLd-videira	CHa-mata
Fotossíntese líquida			
----- mmol CO ₂ .m ⁻² .s ⁻¹ -----			
0-20	7,8 abAB	6,6 *B	9,4 abA
0-5; 5-10; 10-20	9,5 aA	7,2 B	8,4 bAB
0-5	6,7 bB	6,0 B	9,9 abA
5-10	9,8 aA	7,5 B	10,4 abA
10-20	10,2 aA	6,7 B	11,0 aA
Média	8,8	6,8	9,9
Condutância estomática			
----- mol H ₂ O.m ⁻² .s ⁻¹ -----			
0-20	0,14 bA	0,16 bA	0,13 bA
0-5; 5-10; 10-20	0,15 bAB	0,21 abA	0,12 bB
0-5	0,09 bB	0,28 aA	0,13 bB
5-10	0,25 aA	0,16 bB	0,23 aAB
10-20	0,30 aA	0,16 bB	0,30 aA
Média	0,18	0,19	0,18
Taxa transpiratória			
----- mmol H ₂ O.m ⁻² .s ⁻¹ -----			
0-20	2,0 cB	3,3 bA	2,3 bAB
0-5; 5-10; 10-20	2,3 cA	2,8 bA	2,4 bA
0-5	1,4 cC	5,0 aA	2,4 bB
5-10	3,6 bA	2,9 bA	3,7 aA
10-20	5,2 aA	2,7 bC	3,9 aB
Média	2,9	3,3	2,9

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas.

Apêndice 23. Comprimento ramos (menor e maior) e área foliar de plantas de videira cultivada em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	CHa-videira	RLd-videira	CHa-mata
Comprimento ramo menor			
----- cm -----			
0-20	37,3 *B	46,0 *AB	65,7 *abA
0-5; 5-10; 10-20	39,3 A	37,7 A	60,7 abA
0-5	53,0 B	56,0 B	86,3 aA
5-10	42,0 A	52,3 A	58,7 abA
10-20	45,7 A	55,7 A	41,7 bA
Média	43,5 B	49,5 B	62,6 A
Comprimento ramo maior			
----- cm -----			
0-20	79,0 *A	88,7 aA	80,0 *A
0-5; 5-10; 10-20	58,0 B	46,7 bB	94,7 A
0-5	82,3 A	77,0 abA	106,3 A
5-10	68,7 A	73,3 abA	95,0 A
10-20	72,3 A	61,0 abA	84,0 A
Média	72,1 B	69,3 B	92,0 A
Área foliar			
----- cm ² -----			
0-20	35,3 *	37,7 *	34,1 *
0-5; 5-10; 10-20	30,8	31,2	34,3
0-5	35,3	41,5	34,1
5-10	33,5	33,8	36,4
10-20	34,4	34,4	27,0
Média	33,9	35,7	33,1

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

* Não tem diferenças significativas.

Apêndice 24. Massa seca dos ramos e estacas de plantas de videira cultivada em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	CHa-videira	RLd-videira	CHa-mata
----- g -----			
Ramos			
0-20	6,1 *B	7,7 *AB	9,2 abA
0-5; 5-10; 10-20	5,2 B	4,6 B	9,9 abA
0-5	8,1 B	7,3 B	12,1 aA
5-10	5,5 B	7,4 AB	9,4 abA
10-20	5,3 A	7,0 A	7,1 bA
Média	6,0 B	6,8 B	9,5 A
Estacas			
0-20	9,1 *	9,6 *	10,1 *
0-5; 5-10; 10-20	8,8	10,4	10,4
0-5	9,6	9,6	10,3
5-10	7,8	8,8	9,9
10-20	8,4	8,0	7,8
Média	8,7	9,3	9,7

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

* Não tem diferenças significativas.

Apêndice 25. Fotossíntese líquida, a condutância estomática e a taxa transpiratória em folhas de plantas de videira cultivada em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	CHa-videira	RLd-videira	CHa-mata
Fotossíntese líquida ----- mmol CO ₂ .m ⁻² .s ⁻¹ -----			
0-20	4,7 *A	4,5 abA	1,5 bB
0-5; 5-10; 10-20	4,7 AB	7,3 aA	2,6 bB
0-5	4,5 AB	5,7 abA	1,9 bB
5-10	5,6 A	3,9 bAB	1,8 bB
10-20	5,9 A	6,2 abA	5,9 aA
Média	5,1 A	5,5 A	2,8 B
Condutância estomática ----- mol H ₂ O.m ⁻² .s ⁻¹ -----			
0-20	0,06 *A	0,06 bA	0,02 *A
0-5; 5-10; 10-20	0,09 B	0,21 aA	0,02 B
0-5	0,04 A	0,06 bA	0,02 A
5-10	0,10 A	0,05 bA	0,02 A
10-20	0,08 A	0,12 abA	0,07 A
Média	0,07 A	0,10 A	0,03 B
Taxa transpiratória ----- mmol H ₂ O.m ⁻² .s ⁻¹ -----			
0-20	1,3 *A	1,4 bA	0,4 *A
0-5; 5-10; 10-20	2,0 B	3,7 aA	0,6 B
0-5	0,9 A	1,3 bA	0,5 A
5-10	2,0 A	1,1 bAB	0,5 B
10-20	1,7 A	2,5 abA	1,6 A
Média	1,5 A	2,0 A	0,7 B

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas.

Apêndice 26. Teores de micronutrientes (Cu, Zn, Fe e Mn) nos ramos da videira cultivada em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Cobre	Zinco	Ferro	Manganês
----- mg kg ⁻¹ -----				
CHa-videira				
0-20	7,4 ab	35 a	45 *	67 *
0-5; 5-10; 10-20	6,0 b	25 ab	44	61
0-5	9,9 a	39 a	41	58
5-10	5,8 b	29 ab	45	70
10-20	5,8 b	18 b	62	58
Média	6,9 b	29 c	47	63 b
RLd-videira				
0-20	8,1 *	40 a	48 *	117 *
0-5; 5-10; 10-20	6,0	25 b	46	79
0-5	8,2	46 a	47	156
5-10	8,2	41 a	41	111
10-20	5,8	22 b	39	109
Média	7,3 ab	35 b	44	114 b
CHa-mata				
0-20	7,8 *	40 *	43 *	166 c
0-5; 5-10; 10-20	8,6	43	40	1074 ab
0-5	8,4	41	50	212 c
5-10	10,5	47	52	779 bc
10-20	8,1	38	44	1692 a
Média	8,7 a	42 a	46	785 a

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas.

Apêndice 27. Teores de macronutrientes (P, K, Ca, Mg e S) nos ramos da videira cultivada em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Fósforo	Potássio	Cálcio	Magnésio	Enxofre
-----g kg ⁻¹ -----					
CHa-videira					
0-20	0,9 *	8,8 *	4,7 *	1,3 *	0,5 *
0-5; 5-10; 10-20	0,8	8,7	5,2	1,5	0,5
0-5	0,9	10,2	4,9	1,5	0,5
5-10	0,7	8,3	4,6	1,4	0,4
10-20	0,7	8,8	4,4	1,3	0,4
Média	0,80 b	8,9 b	4,8 b	1,4 b	0,46 b
RLd-videira					
0-20	0,8 *	8,9 *	5,4 *	1,6 *	0,5 ab
0-5; 5-10; 10-20	0,9	8,8	4,4	1,5	0,5 ab
0-5	1,0	9,4	5,8	1,6	0,6 a
5-10	0,9	8,4	4,9	1,6	0,5 ab
10-20	0,7	6,7	4,6	1,4	0,4 b
Média	0,86 b	8,4 b	5,0 b	1,5 a	0,50 b
CHa-mata					
0-20	1,0 *	9,4 *	5,9 *	1,5 ab	0,6 b
0-5; 5-10; 10-20	1,1	10,3	5,5	1,3 ab	0,7 a
0-5	0,9	10,7	7,2	1,5 a	0,7 a
5-10	1,0	10,8	6,0	1,4 ab	0,6 b
10-20	0,9	11,2	4,2	1,2 b	0,6 b
Média	0,99 a	10,5 a	5,8 a	1,4 b	0,65 a

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas.

Apêndice 28. Teores de micronutrientes (Cu, Zn, Fe e Mn) nas estacas da videira cultivada em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Cobre	Zinco	Ferro	Manganês
-----mg kg ⁻¹ -----				
CHa-videira				
0-20	10,8 *	37 *	272 b	52 *
0-5; 5-10; 10-20	15,0	27	249 b	44
0-5	13,5	35	282 b	40
5-10	8,8	28	338 b	53
10-20	12,0	23	979 a	59
Média	12 b	30	424	49 b
RLd-videira				
0-20	13,3 bc	39 ab	258 *	59 *
0-5; 5-10; 10-20	20,7 a	23 b	328	58
0-5	17,8 ab	45 a	273	51
5-10	14,5 abc	41 ab	452	66
10-20	8,0 c	37 ab	249	64
Média	15 a	37	312	60 b
CHa-mata				
0-20	8,7 *	32 *	339 *	98 b
0-5; 5-10; 10-20	7,5	32	251	335 b
0-5	8,4	34	588	103 b
5-10	10,2	38	273	282 b
10-20	8,5	30	221	959 a
Média	8,7 c	33	334	355 a

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas.

Apêndice 29. Teores de macronutrientes (P, K, Ca, Mg e S) nas estacas da videira cultivada em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Fósforo	Potássio	Cálcio	Magnésio	Enxofre
-----g kg ⁻¹ -----					
CHa-videira					
0-20	0,7 *	5,3 *	5,5 *	1,4 *	0,5 *
0-5; 5-10; 10-20	0,7	5,3	5,4	1,4	0,5
0-5	0,7	5,0	4,5	1,3	0,5
5-10	0,7	5,2	5,2	1,4	0,4
10-20	0,7	5,4	5,6	1,4	0,5
Média	0,71	5,2	5,2 b	1,4	0,48 b
RLd-videira					
0-20	0,8 *	5,0 *	5,0 *	1,4 *	0,5 *
0-5; 5-10; 10-20	0,6	5,3	5,3	1,5	0,5
0-5	0,7	5,3	5,3	1,7	0,5
5-10	0,7	4,8	5,9	1,4	0,5
10-20	0,6	4,4	5,3	1,4	0,5
Média	0,69	4,9	5,4 b	1,5	0,49 b
CHa-mata					
0-20	0,9 *	5,5 *	7,3 ab	1,4 ab	0,6 *
0-5; 5-10; 10-20	0,8	4,6	6,0 b	1,3 ab	0,6
0-5	0,8	5,0	7,8 ab	1,6 a	0,5
5-10	0,8	4,6	6,7 b	1,5 ab	0,6
10-20	0,9	6,5	5,4 a	1,4 b	0,6
Média	0,84	5,2	6,6 a	1,4	0,56 a

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas.

Apêndice 30. Teores de micronutrientes (Cu, Zn, Fe e Mn) na raiz sem a casca de cenoura cultivada em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Cobre	Zinco	Ferro	Manganês
-----mg kg ⁻¹ -----				
CHa-videira				
0-20	7,0 *	34 ab	40 *	14 *
0-5; 5-10; 10-20	6,2	30 ab	25	20
0-5	7,7	40 a	35	15
5-10	6,4	31 ab	27	17
10-20	4,8	25 b	42	25
Média	6,4 b	32 b	34	18 b
RLd-videira				
0-20	9,6 b	48 ab	47 *	30 *
0-5; 5-10; 10-20	8,2 bc	36 bc	28	26
0-5	15,0 a	53 a	52	26
5-10	11,9 ab	44 ab	28	29
10-20	5,3 c	22 c	31	31
Média	10 a	41 a	37	28 b
CHa-mata				
0-20	6,5 *	29 *	47 *	34 b
0-5; 5-10; 10-20	6,8	36	33	58 b
0-5	7,7	35	30	33 b
5-10	7,1	34	38	49 b
10-20	5,9	23	41	164 a
Média	6,8 b	31 b	38	68 a

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas.

Apêndice 31. Teores de macronutrientes (P, K, Ca, Mg e S) na raiz sem a casca de cenoura cultivada em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	-----g kg ⁻¹ -----				
	Fósforo	Potássio	Cálcio	Magnésio	Enxofre
CHa-videira					
0-20	2,5 *	17,1 *	2,5 *	1,2 *	1,1 *
0-5; 5-10; 10-20	2,4	17,4	2,4	1,3	1,0
0-5	2,2	11,7	2,4	1,1	1,2
5-10	2,3	16,9	2,5	1,1	1,1
10-20	1,9	18,9	2,7	1,2	0,9
Média	2,3	16,4	2,5 b	1,2 ab	1,1
RLd-videira					
0-20	2,2 ab	14,3 *	2,8 ab	1,2 *	1,2 *
0-5; 5-10; 10-20	2,8 a	19,3	2,9 ab	1,3	1,2
0-5	2,2 ab	24,9	4,3 a	1,6	1,1
5-10	1,8 b	18,8	2,9 ab	1,1	1,1
10-20	2,3 ab	20,0	2,6 b	1,5	1,0
Média	2,3	19,4	3,1 a	1,3 a	1,1
CHa-mata					
0-20	2,3 *	19,2 *	2,7 *	1,2 *	1,1 ab
0-5; 5-10; 10-20	1,9	13,2	2,8	1,2	1,3 a
0-5	2,2	15,1	3,2	1,2	1,4 a
5-10	2,5	19,0	3,1	1,1	1,4 a
10-20	1,6	21,6	2,6	0,7	0,7 b
Média	2,1	17,6	2,9 ab	1,0 b	1,2

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas.

Apêndice 32. Teores de micronutrientes (Zn, Fe e Mn) no apoplasto e simplasto das raízes de nabo cultivada em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	-----mg kg ⁻¹ -----					
	Apoplasto			Simplasto		
CHa-videira						
0-20	12,4 *	9,3 *	6,0 *	57 *	331 *	16 *
0-5; 5-10; 10-20	11,3	9,7	5,4	41	276	14
0-5	35,3	34,9	14,5	75	553	20
5-10	11,4	12,5	4,8	45	402	19
10-20	7,4	10,3	3,4	30	308	22
Média	16	15	6,8 ab	50	374 a	18
RLd-videira						
0-20	30,7 a	18,6 *	12,0 *	73 *	307 *	23 *
0-5; 5-10; 10-20	15,2 b	9,6	7,6	46	344	20
0-5	-	-	-	-	-	-
5-10	-	-	-	-	-	-
10-20	11,1 b	11,6	9,0	31	369	31
Média	19	13	9,5 a	50	329 a	25
CHa-mata						
0-20	13,4 *	26,7 *	5,5 *	30 *	174 *	11 *
0-5; 5-10; 10-20	10,6	13,0	3,5	33	171	14
0-5	13,8	10,2	5,2	40	212	17
5-10	14,6	11,8	4,8	36	240	17
10-20	11,5	16,2	4,3	33	131	14
Média	13	16	4,7 b	35	186 b	15

¹ Cambissolo (CHa-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHa-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas.

Apêndice 33. Teores de macronutrientes (K, Ca e Mg) no apoplasto e simplasto das raízes de nabo cultivada em diferentes camadas de três solos¹ da região da Encosta Superior do Nordeste do Rio Grande do Sul

Camadas (cm)	Apoplasto			Simplasto		
	Potássio	Cálcio	Magnésio	Potássio	Cálcio	Magnésio
----- g kg ⁻¹ -----						
CHA-videira						
0-20	11,0 *	1,2 *	0,3 b	27,8 a	7,1 *	1,6 *
0-5;5-10;10-20	17,4	1,2	0,3 b	22,1 ab	5,7	1,5
0-5	24,1	2,7	1,2 a	16,7 b	6,3	2,7
5-10	18,9	1,0	0,3 b	23,6 ab	5,8	1,6
10-20	9,9	0,6	0,2 b	24,9 ab	5,3	1,4
Média	16 ab	1,3	0,5	23	6,0	1,8
RLd-videira						
0-20	26,6 a	1,7 *	0,6 *	24,9 *	5,7 *	1,7 *
0-5;5-10;10-20	15,9 b	1,3	0,4	23,1	5,5	1,6
0-5	-	-	-	-	-	-
5-10	-	-	-	-	-	-
10-20	19,9 ab	1,0	0,3	22,9	5,3	1,5
Média	21 a	1,3	0,4	24	5,5	1,2
CHA-mata						
0-20	11,8 *	0,7 *	0,3 *	25,3 a	5,4 *	1,3 *
0-5;5-10;10-20	9,8	0,7	0,2	17,9 ab	4,8	1,3
0-5	11,9	1,1	0,6	14,0 b	6,1	2,7
5-10	14,2	1,0	0,4	22,2 ab	5,7	1,8
10-20	15,5	0,7	0,2	25,6 a	4,3	1,2
Média	13 b	0,8	0,3	21	5,3	1,7

¹Cambissolo (CHA-videira) e Neossolo (RLd-videira) e Cambissolo (CHA-mata).

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas.

Apêndice 34 - Valores de pH, argila, matéria orgânica (MO), energia livre e concentração de cobre adicionado, na solução de equilíbrio (CE) e adsorvido no Cambissolo Húmico aluminico típico (CHa-1)

Prof.	pH	Argila	MO	Cu Adicionado	CE	Cu Adsorvido	Energia Livre
cm		%	%	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	J mol ⁻¹
0-5	6,0	39	3,4	50	0,84	49,2	-10110,15
	6,0	39	3,4	100	1,10	98,9	-11154,69
	6,0	39	3,4	200	1,90	198	-11517,30
	6,0	39	3,4	500	3,37	497	-12363,31
	6,0	39	3,4	1000	54,0	946	-7216,30
	6,0	39	3,4	2000	488	1512	-3489,98
	6,0	39	3,4	3000	1136	1864	-2401,41
	6,0	39	3,4	4000	1880	2120	-1868,08
	6,0	39	3,4	6000	3518	2482	-1320,51
	6,0	39	3,4	8000	5174	2826	-1077,99
5-10	6,1	43	2,2	50	1,23	48,8	-9165,71
	6,1	43	2,2	100	1,77	98,2	-9972,50
	6,1	43	2,2	200	2,67	197	-10678,07
	6,1	43	2,2	500	7,00	493	-10558,28
	6,1	43	2,2	1000	79,0	921	-6292,28
	6,1	43	2,2	2000	542	1458	-3229,48
	6,1	43	2,2	3000	1242	1758	-2181,81
	6,1	43	2,2	4000	2015	1985	-1696,13
	6,1	43	2,2	6000	3530	2470	-1312,35
	6,1	43	2,2	8000	5377	2623	-982,50
10-20	6,3	44	2,3	50	0,86	49,1	-10044,93
	6,3	44	2,3	100	1,08	98,9	-11205,47
	6,3	44	2,3	200	1,60	198	-11946,15
	6,3	44	2,3	500	4,54	495	-11626,66
	6,3	44	2,3	1000	81,0	919	-6217,35
	6,3	44	2,3	2000	560	1440	-3147,78
	6,3	44	2,3	3000	1257	1743	-2150,70
	6,3	44	2,3	4000	2052	1948	-1650,89
	6,3	44	2,3	6000	3789	2211	-1136,64
	6,3	44	2,3	8000	5522	2478	-916,91

Apêndice 35 - Valores de pH, argila, matéria orgânica (MO), energia livre e concentração de cobre adicionado, na solução de equilíbrio (CE) e adsorvido no Cambissolo Húmico aluminico típico (CHA-2)

Prof.	pH	Argila	MO	Cu Adicionado	CE	Cu Adsorvido	Energia Livre
cm		%	%	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	J mol ⁻¹
0-5	4,8	30	3,8	50	0,4	49,6	-11756,80
	4,8	30	3,8	100	3,5	96,5	-8317,17
	4,8	30	3,8	200	10,7	189	-7235,82
	4,8	30	3,8	500	69,2	431	-4893,04
	4,8	30	3,8	1000	280	720	-3145,48
	4,8	30	3,8	2000	964	1036	-1804,22
	4,8	30	3,8	3000	1653	1347	-1473,88
	4,8	30	3,8	4000	2501	1499	-1161,67
	4,8	30	3,8	6000	4141	1859	-917,39
	4,8	30	3,8	8000	6091	1909	-674,33
5-10	4,8	35	2,8	50	1,37	48,6	-8889,72
	4,8	35	2,8	100	10,16	89,8	-5655,64
	4,8	35	2,8	200	37,08	163	-4168,55
	4,8	35	2,8	500	158	342	-2846,52
	4,8	35	2,8	1000	457	543	-1939,29
	4,8	35	2,8	2000	1133	867	-1406,43
	4,8	35	2,8	3000	1924	1076	-1099,03
	4,8	35	2,8	4000	2851	1149	-837,33
	4,8	35	2,8	6000	4534	1466	-693,18
	4,8	35	2,8	8000	6453	1547	-531,58
10-20	4,8	36	2,2	50	2,98	47,0	-6971,97
	4,8	36	2,2	100	17,0	83,0	-4389,84
	4,8	36	2,2	200	52,8	147	-3293,62
	4,8	36	2,2	500	195	305	-2334,69
	4,8	36	2,2	1000	502	498	-1706,77
	4,8	36	2,2	2000	1258	742	-1146,73
	4,8	36	2,2	3000	2120	880	-858,76
	4,8	36	2,2	4000	3051	950	-670,26
	4,8	36	2,2	6000	4643	1357	-634,18
	4,8	36	2,2	8000	6506	1494	-511,29

Apêndice 36 - Valores de pH, argila, matéria orgânica (MO), energia livre e concentração de cobre adicionado, na solução de equilíbrio (CE) e adsorvido no Neossolo Litólico distrófico típico (RLd-1)

Prof.	pH	Argila	MO	Cu Adicionado	CE	Cu Adsorvido	Energia Livre
cm		%	%	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	J mol ⁻¹
0-5	6,1	14	7,2	50	0,07	49,9	-16289,00
	6,1	14	7,2	100	0,25	99,7	-14814,35
	6,1	14	7,2	200	0,55	199	-14601,60
	6,1	14	7,2	500	1,36	499	-14615,23
	6,1	14	7,2	1000	7,92	992	-11967,99
	6,1	14	7,2	2000	72	1928	-8208,80
	6,1	14	7,2	3000	243	2758	-6221,51
	6,1	14	7,2	4000	687	3313	-4357,97
	6,1	14	7,2	6000	1819	4181	-2951,94
	6,1	14	7,2	8000	3249	4752	-2229,15
5-10	5,6	19	4,6	50	0,34	49,7	-12333,44
	5,6	19	4,6	100	0,81	99,2	-11917,74
	5,6	19	4,6	200	0,89	199	-13393,09
	5,6	19	4,6	500	6,06	494	-10914,45
	5,6	19	4,6	1000	43,4	957	-7761,21
	5,6	19	4,6	2000	295	1705	-4733,91
	5,6	19	4,6	3000	782	2218	-3326,63
	5,6	19	4,6	4000	1423	2577	-2556,33
	5,6	19	4,6	6000	2881	3120	-1814,97
	5,6	19	4,6	8000	4470	3531	-1439,93
10-20	5,3	22	4,0	50	0,06	49,9	-16739,95
	5,3	22	4,0	100	0,52	99,5	-13010,23
	5,3	22	4,0	200	5,78	194	-8766,37
	5,3	22	4,0	500	21,5	478	-7778,67
	5,3	22	4,0	1000	147	853	-4742,31
	5,3	22	4,0	2000	587	1413	-3031,66
	5,3	22	4,0	3000	1159	1841	-2352,34
	5,3	22	4,0	4000	1870	2130	-1880,66
	5,3	22	4,0	6000	3311	2689	-1470,46
	5,3	22	4,0	8000	4964	3036	-1180,38

Apêndice 37 - Valores de pH, argila, matéria orgânica (MO), energia livre e concentração de cobre adicionado, na solução de equilíbrio (CE) e adsorvido no Neossolo Litólico distrófico típico (RLd-2)

Prof.	pH	Argila	MO	Cu Adicionado	CE	Cu Adsorvido	Energia Livre
cm		%	%	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	J mol ⁻¹
0-5	6,4	25	7,8	50	0,67	49,3	-10659,17
	6,4	25	7,8	100	1,08	98,7	-11190,93
	6,4	25	7,8	200	1,29	199	-12484,63
	6,4	25	7,8	500	1,44	499	-14474,46
	6,4	25	7,8	1000	5,79	994	-12743,52
	6,4	25	7,8	2000	46,4	1954	-9307,03
	6,4	25	7,8	3000	357	2643	-5263,23
	6,4	25	7,8	4000	766	3234	-4089,17
	6,4	25	7,8	6000	1422	4578	-3560,94
	6,4	25	7,8	8000	2693	5307	-2693,00
5-10	6,2	27	5,8	50	0,36	49,6	-12213,28
	6,2	27	5,8	100	0,79	99,2	-11970,33
	6,2	27	5,8	200	0,79	199	-13683,20
	6,2	27	5,8	500	0,98	499	-15409,85
	6,2	27	5,8	1000	2,91	997	-14440,70
	6,2	27	5,8	2000	29,8	1970	-10402,85
	6,2	27	5,8	3000	124	2876	-7881,46
	6,2	27	5,8	4000	411	3589	-5625,41
	6,2	27	5,8	6000	1428	4572	-3550,53
	6,2	27	5,8	8000	2895	5105	-2514,10
10-20	6,1	24	3,7	50	0,59	48,3	-10976,86
	6,1	24	3,7	100	0,80	99,4	-11942,35
	6,1	24	3,7	200	1,66	199	-11844,60
	6,1	24	3,7	500	1,76	498	-13972,96
	6,1	24	3,7	1000	8,30	992	-11851,89
	6,1	24	3,7	2000	41,5	1959	-9584,94
	6,1	24	3,7	3000	141	2859	-7555,68
	6,1	24	3,7	4000	444	3556	-5435,70
	6,1	24	3,7	6000	1578	4423	-3304,26
	6,1	24	3,7	8000	4319	3682	-1524,93

Apêndice 38 – Proporção de cobre adsorvido e valores experimentais e estimados pela equação de Langmuir de cobre adsorvido no Cambissolo Húmico aluminico típico (CHa-1)

Prof. (cm)	Adicionado	Cobre Solução de equilíbrio	Adsorvido	Adsorvido	
				Experimental	Langmuir
	-----mg kg ⁻¹ -----		%	-----mg kg ⁻¹ -----	
0-5	50	0,84	98,3	49,16	11,9
	100	1,10	98,9	98,9	15,6
	200	1,90	99,1	198,1	26,9
	500	3,4	99,3	496,6	47,4
	1000	54,0	94,6	946	591
	2000	488	75,6	1512	1846
	3000	1136	62,1	1864	2175
	4000	1880	53,0	2120	2296
	6000	3518	41,4	2482	2391
	8000	5174	35,3	2826	2428
5-10	50	1,23	97,5	48,8	15,0
	100	1,77	98,2	98,2	21,6
	200	2,67	98,7	197	32,4
	500	7,00	98,6	493	83,2
	1000	79,0	92,1	921	698
	2000	542	72,9	1458	1824
	3000	1242	58,6	1758	2156
	4000	2015	49,6	1985	2279
	6000	3530	41,2	2470	2373
8000	5377	32,8	2623	2418	
10-20	50	0,86	98,3	49,1	11,5
	100	1,08	98,9	98,9	14,4
	200	1,60	99,2	198	21,3
	500	4,54	99,1	495	59,5
	1000	81,0	91,9	919	756
	2000	560	72,0	1440	1868
	3000	1257	58,1	1743	2166
	4000	2052	48,7	1948	2279
	6000	3789	36,8	2211	2369
8000	5522	31,0	2478	2405	

Apêndice 39 - Proporção de cobre adsorvido e valores experimentais e estimados pela equação de Langmuir de cobre adsorvido no Cambissolo Húmico aluminico típico (CHa-2)

Prof. (cm)	Cobre		Adsorvido		
	Adicionado	Solução de equilíbrio	Adsorvido	Experimental	Langmuir
	-----mg kg ⁻¹ -----		%	-----mg kg ⁻¹ -----	
0-5	50	0,4	99,1	49,6	2,4
	100	3,5	96,5	96,5	18,8
	200	10,7	94,6	189	57,2
	500	69,2	86,2	431	318
	1000	280	72,0	720	862
	2000	964	51,8	1036	1431
	3000	1653	44,9	1347	1612
	4000	2501	37,5	1499	1716
	6000	4141	31,0	1859	1805
	8000	6091	23,9	1909	1852
5-10	50	1,37	97,3	48,6	3,9
	100	10,16	89,8	89,8	28,1
	200	37,08	81,5	163	98,0
	500	158	68,4	342	347
	1000	457	54,4	543	707
	2000	1133	43,4	867	1051
	3000	1924	35,9	1076	1216
	4000	2851	28,7	1149	1311
	6000	4534	24,4	1466	1396
	8000	6453	19,3	1547	1442
10-20	50	2,98	94,0	47,0	5,56
	100	17,0	83,1	83,0	31,1
	200	52,8	73,6	147	92,9
	500	195	61,1	305	295
	1000	502	49,9	498	586
	2000	1258	37,1	742	937
	3000	2120	29,3	880	1119
	4000	3051	23,7	950	1224
	6000	4643	22,6	1357	1321
	8000	6506	18,7	1494	1381

Apêndice 40 - Proporção de cobre adsorvido e valores experimentais e estimados pela equação de Langmuir de cobre adsorvido no Neossolo Litólico distrófico típico (RLd-1)

Prof. (cm)	Adicionado	Cobre Solução de equilíbrio	Adsorvido	Adsorvido	
				Experimental	Langmuir
	-----mg kg ⁻¹ -----		%	-----mg kg ⁻¹ -----	
0-5	50	0,07	99,9	49,9	4,06
	100	0,25	99,7	99,7	14,7
	200	0,55	99,7	199	31,9
	500	1,36	99,7	499	78,5
	1000	7,92	99,2	992	423
	2000	72	96,4	1928	2227
	3000	243	91,9	2758	3517
	4000	687	82,8	3313	4185
	6000	1819	69,7	4181	4473
8000	3249	59,4	4752	4557	
5-10	50	0,34	99,3	49,7	7,0
	100	0,81	99,2	99,2	16,6
	200	0,89	99,6	199	18,3
	500	6,06	98,8	494	121
	1000	43,4	95,7	957	710
	2000	295	85,3	1705	2196
	3000	782	73,9	2218	2833
	4000	1423	64,4	2577	3076
	6000	2881	52,0	3120	3249
8000	4470	44,1	3531	3313	
10-20	50	0,06	99,9	49,9	0,56
	100	0,52	99,5	99,5	5,08
	200	5,78	97,1	194	55,7
	500	21,5	95,7	478	198
	1000	147	85,3	853	1000
	2000	587	70,6	1413	2084
	3000	1159	61,4	1841	2537
	4000	1870	53,3	2130	2772
	6000	3311	44,8	2689	2968
8000	4964	38,0	3036	3061	

Apêndice 41 - Proporção de cobre adsorvido e valores experimentais e estimados pela equação de Langmuir de cobre adsorvido no Neossolo Litólico distrófico típico (RLd-2)

Prof. (cm)	Adicionado	Cobre		Adsorvido	
		Solução de equilíbrio	Adsorvido	Experimental	Langmuir
	-----mg kg ⁻¹ -----	-----	%	-----mg kg ⁻¹ -----	
0-5	50	0,67	98,7	49,3	27,9
	100	1,08	98,9	98,7	44,8
	200	1,29	99,4	199	53,0
	500	1,44	99,7	499	59,2
	1000	5,79	99,4	994	230
	2000	46,4	97,7	1954	1411
	3000	357	88,1	2643	3859
	4000	766	80,9	3234	4478
	6000	1422	76,3	4578	4788
8000	2693	66,3	5307	4978	
5-10	50	0,36	99,3	49,6	31,3
	100	0,79	99,2	99,2	68,4
	200	0,79	99,6	199	68,5
	500	0,98	99,8	499	84,9
	1000	2,91	99,7	997	243
	2000	29,8	98,5	1970	1725
	3000	124	95,9	2876	3458
	4000	411	89,7	3589	4446
	6000	1428	76,2	4572	4873
8000	2895	63,8	5105	4971	
10-20	50	0,59	98,8	48,3	190
	100	0,80	99,2	99,4	252
	200	1,66	99,2	199	489
	500	1,76	99,6	498	513
	1000	8,30	99,2	992	1605
	2000	41,5	97,9	1959	2961
	3000	141	95,3	2859	3480
	4000	444	88,9	3556	3662
	6000	1578	73,7	4423	3727
8000	4319	46,0	3682	3744	

Apêndice 42. SPAD das folhas do ápice e mediana de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio

Cu solo (mg kg ⁻¹)	SPAD folha ápice		SPAD folha mediana	
	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses
0	12,5 *A	14,7 bA	18,1 *A	16,1 bA
100	12,2 B	16,5 abA	20,6 A	19,8 abA
200	14,0 B	17,5 abA	18,7 A	20,1 abA
400	13,9 A	16,6 abA	17,5 A	18,1 bA
800	15,2 B	20,6 aA	18,9 A	24,4 aA
1600	14,1 B	20,6 aA	21,3 A	24,0 aA

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas na coluna.

Apêndice 43. Matéria seca das folhas, ramos e raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio

Cu solo (mg kg ⁻¹)	Folhas		Ramos		Raízes marrons	
	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses
	----- g -----					
0	5,6 *B	14,5 aA	1,6 *B	6,9 aA	4,4 *B	11,1 aA
100	5,4 B	13,1 aA	1,3 B	5,3 abA	3,2 B	10,8 abA
200	6,8 B	15,1 aA	1,8 B	4,9 abA	4,2 B	11,6 aA
400	6,4 B	13,4 aA	1,5 B	5,2 abA	3,8 B	9,2 abA
800	5,8 B	10,4 abA	1,6 B	3,9 bcA	4,2 A	5,3 bA
1600	5,6 A	7,4 bA	1,5 A	1,5 cA	4,6 A	5,5 bA

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas na coluna.

Apêndice 44. Teor de cobre total das raízes marrons e brancas de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio

Cu solo (mg kg ⁻¹)	Raízes marrons		Raízes brancas	
	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses
	----- mg kg ⁻¹ -----			
0	21 bA	33 dA	36 dA	53 cA
100	78 bA	322 cdA	1010 cdA	568 cA
200	115 bB	709 bcA	1892 bcA	970 cB
400	230 abB	1052 bA	2478 bA	2057 bA
800	538 abB	1760 aA	4230 aA	3476 aB
1600	832 aB	1950 aA	4980 aA	4216 aB

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

Apêndice 45. Teor de fósforo das folhas, ramos e raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio

Cu solo (mg kg ⁻¹)	Folhas		Ramos		Raízes marrons	
	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses
	----- g kg ⁻¹ -----					
0	1,7 *A	1,8 aA	0,90 *A	0,87 aA	0,50 *B	1,11 aA
100	1,7 A	1,5 abA	0,91 A	0,86 aA	0,83 A	1,05 aA
200	1,4 A	1,1 abA	0,79 A	0,65 abA	0,64 A	0,92 abA
400	1,7 A	0,9 abA	0,92 A	0,49 bA	0,66 A	0,64 abA
800	1,9 A	0,7 bA	0,89 A	0,40 bA	0,60 A	0,49 bA
1600	1,9 A	0,7 cA	0,77 A	0,40 bA	0,58 A	0,49 bA

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas na coluna.

Apêndice 46. Teor de potássio das folhas, ramos e raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio

Cu solo (mg kg ⁻¹)	Folhas		Ramos		Raízes marrons	
	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses
	----- g kg ⁻¹ -----					
0	6,9 abcB	10,8 aA	4,8 abB	8,0 *A	1,7 *B	4,9 abA
100	6,1 abcB	10,0 abA	7,2 abA	8,2 A	2,5 B	5,1 abA
200	7,8 abB	9,3 abA	8,0 aA	7,0 A	2,9 B	5,4 aA
400	8,2 aB	9,7 abA	6,1 abA	7,1 A	2,1 B	4,4 abcA
800	5,7 bcB	8,0 bA	5,1 abA	6,0 A	2,1 B	3,9 bcA
1600	5,3 cA	5,7 cA	3,0 bA	4,4 A	1,7 B	3,5 cA

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas na coluna.

Apêndice 47. Teor de cálcio das folhas, ramos e raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio

Cu solo (mg kg ⁻¹)	Folhas		Ramos		Raízes marrons	
	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses
	----- g kg ⁻¹ -----					
0	11,0 *B	14,6 aA	4,9 abA	5,1 *A	12,7 *A	13,0 *A
100	10,9 B	13,0 abA	5,4 aA	5,0 A	12,8 A	13,8 A
200	11,2 A	12,3 abA	5,0 abA	4,4 A	11,6 B	13,9 A
400	10,9 B	13,7 aA	5,4 aA	5,2 A	12,1 A	12,6 A
800	11,3 A	10,6 bA	5,6 aA	4,8 B	12,3 A	13,0 A
1600	10,8 A	11,7 abA	4,2 bB	5,1 A	12,0 A	11,6 A

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas na coluna.

Apêndice 48. Teor de magnésio das folhas, ramos e raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio

Cu solo (mg kg ⁻¹)	Folhas		Ramos		Raízes marrons	
	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses
	----- g kg ⁻¹ -----					
0	2,5 *B	3,9 abA	1,4 *	1,6 *	0,9 *B	1,8 bcA
100	2,7 B	3,4 abcA	1,5	1,4	1,0 B	1,9 bcA
200	2,6 B	4,1 aA	1,6	1,4	1,1 B	2,4 aA
400	2,8 A	3,2 abcA	1,6	1,4	1,0 B	2,2 abA
800	2,7 A	3,0 bcA	1,5	1,4	1,2 B	2,1 abcA
1600	2,9 A	2,6 cA	1,4	1,2	1,0 B	1,7 cA

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas na coluna.

Apêndice 49. Teor de enxofre das folhas, ramos e raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio

Cu solo (mg kg ⁻¹)	Folhas		Ramos		Raízes marrons	
	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses
	----- g kg ⁻¹ -----					
0	1,6 bA	1,5 *A	0,55 *A	0,41 *B	0,55 bB	0,98 *A
100	1,8 bA	1,4 B	0,63 A	0,43 B	0,82 abB	1,17 A
200	1,6 bA	1,4 A	0,62 A	0,39 B	0,66 abB	1,06 A
400	1,7 bA	1,4 B	0,67 A	0,42 B	0,74 abA	0,85 A
800	1,9 abA	1,3 B	0,63 A	0,38 B	0,97 aA	0,93 A
1600	2,2 aA	1,5 B	0,56 A	0,39 B	1,01 aA	0,99 A

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas na coluna.

Apêndice 50. Teor de zinco das folhas, ramos e raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio

Cu solo (mg kg ⁻¹)	Folhas		Ramos		Raízes marrons	
	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses
	----- mg kg ⁻¹ -----					
0	21,5 *A	23,9 *A	27,4 *A	13,0 *B	20,6 *A	23,2 aA
100	20,6 A	20,8 A	29,8 A	12,7 B	16,3 A	17,9 abA
200	23,4 A	18,7 A	21,5 A	9,4 B	22,4 A	16,0 abA
400	23,4 A	21,1 A	21,6 A	13,6 A	23,0 A	18,3 abA
800	23,9 A	19,5 A	23,0 A	11,8 B	19,4 A	13,1 bA
1600	28,8 A	22,9 B	19,8 A	17,2 A	22,1 A	13,8 abB

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas na coluna.

Apêndice 51. Teor de ferro das folhas, ramos e raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio

Cu solo (mg kg ⁻¹)	Folhas		Ramos		Raízes marrons	
	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses
	----- mg kg ⁻¹ -----					
0	121 bA	98 *A	44 abA	30 *A	558 *B	909 aA
100	136 abA	104 B	66 aA	30 B	510 B	992 aA
200	110 bA	100 A	49 abA	33 B	351 B	969 aA
400	170 aA	99 B	27 bA	27 A	406 B	759 abA
800	130 bA	96 B	33 bA	25 A	449 B	732 abA
1600	132 bA	103 B	35 bA	27 A	395 A	546 bA

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas na coluna.

Apêndice 52. Teor de manganês das folhas, ramos e raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio

Cu solo (mg kg ⁻¹)	Folhas		Ramos		Raízes marrons	
	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses
	----- mg kg ⁻¹ -----					
0	48 *B	83 *A	13 bA	18 *A	32 *A	40 abA
100	56 B	78 A	18 abA	19 A	38 A	41 abA
200	35 B	66 A	11 bB	17 A	21 B	44 aA
400	48 B	71 A	16 abA	18 A	24 B	40 abA
800	49 B	72 A	14 abB	22 A	22 B	37 abA
1600	57 A	67 A	22 aA	21 A	20 A	23 bA

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas na coluna.

Apêndice 53. Teor de níquel dos ramos e raízes marrons de videira cultivada em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio

Cu solo (mg kg ⁻¹)	Ramos		Raízes marrons	
	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses
	----- mg kg ⁻¹ -----			
0	0,48 bA	0,43 *A	3,1 bB	6,5 cA
100	2,91 aA	0,50 B	3,5 bB	7,5 bcA
200	1,66 abA	0,51 A	3,7 abB	8,3 bcA
400	0,38 bA	0,52 A	4,0 abB	12,0 aA
800	0,71 abA	0,56 A	7,1 aB	10,0 abA
1600	0,40 bA	0,80 A	5,3 abB	8,3 bcA

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas na coluna.

Apêndice 54. Quantidade de cobre e pH do lixiviado em solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio

Cu solo (mg kg ⁻¹)	pH		Cobre	
	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses
	mg L ⁻¹			
0	7,53 abB	7,95 *A	0,33 bA	0,01 bA
100	7,68 aB	8,09 A	0,39 bA	0,08 abA
200	7,67 aB	8,01 A	0,37 bA	0,20 abA
400	7,41 bB	8,02 A	0,98 bA	0,48 abA
800	7,42 bB	8,03 A	1,02 abA	1,12 abA
1600	7,53 abB	8,01 A	2,16 aA	1,19 aB

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas na coluna.

Apêndice 55. Teor de cobre em HCl e pH do solo calcário com doses crescentes de cobre na avaliação feita aos 2 e 4 meses após o plantio e teor de cobre total após aplicação do cobre no solo

Cu solo (mg kg ⁻¹)	pH		Cu HCl		Cu HNO ₃
	2 meses	4 meses	2 meses	4 meses	
	mg kg ⁻¹				
0	8,14 aA	8,10 *A	0,24 bA	0,25 bA	18 d
100	8,17 aA	8,12 A	0,85 bA	1,05 bA	107 d
200	7,96 abB	8,18 A	1,88 bA	2,04 bA	176 cd
400	7,81 bB	8,19 A	5,23 bA	5,65 bA	363 c
800	7,81 bB	8,21 A	11,8 bA	12,3 bA	852 b
1600	7,74 bB	8,14 A	48,6 aA	35,2 aB	1696 a

Para cada característica, médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

* Não tem diferenças significativas na coluna.