**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

Eficiência agronômica de materiais secundários fontes de zinco e cobre

Thiago Augusto de Moura

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em
Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de
Plantas

**Piracicaba
2014**

Thiago Augusto de Moura
Engenheiro Agrônomo

Eficiência agronômica de materiais secundários fontes de zinco e cobre

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:

Prof. Dr. **GODOFREDO CÉSAR VITTI**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em
Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de
Plantas

Piracicaba
2014

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - DIBD/ESALQ/USP**

Moura, Thiago Augusto de
Eficiência agronômica de materiais secundários fontes de zinco e cobre /
Thiago Augusto de Moura. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr
6018 de 2011. - - Piracicaba, 2014.
176 p: il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2014.

1. Micronutrientes 2. Metais pesados tóxicos 3. Arroz 4. Eficiência agronômica
5. Materiais secundários I. Título

CDD 631.41
M929e

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte -O autor"

**“Toda vez que você se alimentar com grãos de arroz, lembre-se que houve a
contribuição do saudoso Dr. Nand Kumar Fageria”**

AGRADECIMENTOS

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, da Universidade de São Paulo por meio do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas pela oportunidade de realização do curso.

À Comissão de Pós-Graduação do curso de Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ/USP pela oportunidade concedida.

Ao Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento e CNPq pelo financiamento, através do projeto CNPq 578679/2008-6, e pela iniciativa em buscar na pesquisa auxílio para soluções pertinentes a sociedade.

A ANDA (Associação Nacional para Difusão de Adubos), pela concessão de bolsa do início à metade do curso.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos na segunda metade do curso.

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Minas, Energia e Petróleo (LCT/USP) pelo excelente programa multiusuário e aos técnicos e pesquisadores que foram fundamentais no preparo de amostras e interpretação dos resultados de difração e fluorescência de raios X.

Ao Laboratório de Análises Ambientais do Departamento de Ciência do Solo e a técnica Marina Colzato, pelo auxílio nas análises de laboratório durante o desenvolvimento do projeto.

Ao Laboratório da Embrapa Agroindústria de Alimentos e ao pesquisador Jose Luis Viana de Carvalho por viabilizar o processamento dos grãos de arroz.

Ao GAPE (Grupo de Apoio a Pesquisa e Extensão) e todos aqueles que passaram nestes 11 anos de convivência, agradeço pelas oportunidades e principalmente amizades durante este longo período. Nada fez mais diferença na minha formação que a convivência dentro deste grupo.

Nosso mais profundo reconhecimento a todos aqueles que, direta ou indiretamente, tornaram possível a realização deste trabalho. Seus nomes serão mencionados, mas a extensão e o significado de suas colaborações são impossíveis de expressar:

Ao meu orientador, Godofredo César Vitti, eterno Mestre, amigo, cuja orientação neste trabalho e nos 11 anos juntos jamais será recompensada e não pode ser descrita.

Ao Sr. Jose Francisco Cunha pela representatividade e luta no setor de fertilizantes fundamental na realização deste trabalho e de outros trabalhos relevantes ao setor.

Ao Dr. Felipe Alvarez Villanueva pela disposição e conselhos relevantes no desenvolvimento do projeto.

Ao Prof. Marcos Yassuo Kamogawa, por todo auxilio, discussões, abertura no uso dos laboratórios, equipamentos e principalmente por ver sua filosofia e atitudes, como professor, resgatarem aquilo que há de melhor dentro da Universidade.

A Dra. Fernanda Latanze Mendes, o meu profundo agradecimento, pela jornada travada na condução dos trabalhos ao longo destes anos. Não há meio maior expressar agradecimento, mas considere todo trabalho aqui apresentado como seu.

A Silvia Helena Carvalho pela agradável convivência, amizade e momentos importantes vividos nestes 11 anos de trabalho.

Aos amigos do curso de pós-graduação, espero ter contribuído de alguma forma e em algum momento em suas trajetórias. A contribuição que cada um de vocês deu durante nossa convivência não será esquecida.

A minha companheira Mariana C. S. Bertolami pelos anos de convivência e paciência e carinho durante esta fase de vida.

A minha família pelo apoio fundamental durante todo o tempo dedicado a pós-graduação.

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	13
1 INTRODUÇÃO GERAL	23
Referências	25
2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SECUNDÁRIOS.....	27
Resumo	27
Abstract.....	27
2.1 Introdução.....	28
2.2 Material e Métodos	31
2.2.1 Origem dos processos de produção dos materiais secundários fontes de zinco.....	31
2.2.1.1 Cinzas de zinco industrial.....	31
2.2.1.2 Zinco decantado – produção de lingotes de zinco SHG.....	31
2.2.1.3 Cinzas de galvanização.....	32
2.2.1.4 Lama de galvanização – processo de galvanização a frio	33
2.2.1.5 Tortas de Zinco.....	34
2.2.2 Origem dos processos de produção dos materiais secundários fontes de zinco e cobre .	34
2.2.2.1 Cinzas e Escórias de processos primários e secundários.....	34
2.2.3 Origem dos processos de produção dos materiais secundários fontes de cobre.....	35
2.2.3.1 Cinzas e Escórias de cobre de processo primário.....	35
2.2.3.2 Cinzas e Escórias de processo secundário	36
2.2.4 Difração de raios X.....	36
2.2.5 Fluorescência de raios X.....	36
2.2.6 Métodos de extração.....	37
2.2.6.1 HCl concentrado	37
2.2.6.2 Água Régia	37
2.2.6.3 3050B adaptado.	38
2.2.6.4 Ácido cítrico 2% (AC 2%)	38
2.2.6.5 Citrato neutro de amônio + água (1:1) (CNA)	38
2.2.7 Análises dos dados	39
2.3 Resultados e Discussões	39
2.3.1 Composição dos materiais secundários por fluorescência de raios X.....	39
2.3.2 Composição mineralógica das fontes de zinco.....	41

2.3.3 Composição mineralógica das fontes de zinco e cobre.....	54
2.3.4 Composição mineralógica das fontes de cobre	56
2.3.5 Teores Totais dos Contaminantes Cd, Cr e Pb nas Fontes Avaliadas.....	60
2.3.5.1 Teores totais de cádmio.....	60
2.3.5.2 Teores totais de cromo	62
2.3.5.3 Teores totais de chumbo	64
2.3.6 Teores de Zn extraídos no método ácido cítrico 2%.....	67
2.3.7 Teores de Cu e Zn extraídos no método AC 2% e CNA + Água (1:1) (Fontes binárias).	70
2.3.8 Teores de Cu extraídos no método CNA + Água (1:1), oficial MAPA.....	70
2.4 Conclusões	71
Referências.....	71
3 DISPONIBILIDADE DE ZINCO E METAIS PESADOS TÓXICOS A PLANTAS DE ARROZ EM DOIS CULTIVOS.	75
Resumo.....	75
Abstract	75
3.1 Introdução	76
3.2 Material e Métodos	79
3.2.1 Local e Solo	79
3.2.2 Caracterização física e química do solo	80
3.2.3 Tratamentos e delineamento experimental	80
3.2.4 Determinações dos teores de micronutrientes e metais pesados.....	82
3.2.5 Índice de Eficiência Relativa - IER.....	83
3.2.6 Índice de Eficiência Agronômica - IEA.....	83
3.2.7 Análise dos dados.....	84
3.3 Resultados e Discussão	84
3.3.1 Avaliação das fontes fornecedoras exclusivamente de Zn para as plantas arroz no primeiro e segundo cultivo.....	84
3.3.1.1 Disponibilidade de zinco no solo após o primeiro cultivo.....	84
3.3.1.2 Teor de metais pesados tóxicos no solo após o primeiro cultivo.....	88
3.3.1.3 Efeitos agronômicos das fontes contendo zinco em plantas de arroz no primeiro cultivo.....	91
3.3.1.4 Disponibilidade de zinco no solo após o segundo cultivo.	100
3.3.1.5 Teor de metais pesados tóxicos no solo após o segundo cultivo.	103

3.3.1.6 Efeitos agronômicos das fontes contendo zinco em plantas de arroz segundo cultivo	105
3.3.1.7 Extratores de Zn e sua disponibilidade para plantas de arroz.....	112
3.3.2 Avaliação das fontes binárias (Zn e Cu) para as plantas arroz no primeiro e segundo cultivo.....	116
3.3.2.1 Disponibilidade de cobre e zinco no solo, primeiro cultivo.....	116
3.3.2.2 Teor de metais pesados tóxicos no solo após primeiro cultivo.....	119
3.3.2.3 Efeitos agronômicos das fontes binárias contendo cobre e zinco em plantas de arroz no primeiro cultivo.....	120
3.3.2.4 Disponibilidade de cobre e zinco no solo após o segundo cultivo.....	126
3.3.2.5 Teor de metais pesados tóxicos no solo após segundo cultivo.....	129
3.3.2.6 Efeitos agronômicos das fontes contendo cobre e zinco em plantas de arroz segundo cultivo	129
3.3.3 Extratores de Cu e Zn e sua disponibilidade para plantas de arroz.....	132
3.4 Conclusões.....	134
Referências	135
4 DISPONIBILIDADE DE COBRE A PLANTAS DE ARROZ EM DOIS CULTIVOS.	139
Resumo	139
Abstract.....	139
4.1 Introdução.....	140
4.2 Material e Métodos.....	143
4.2.1 Local e Solo	143
4.2.2 Caracterização física e química do solo	143
4.2.3 Tratamentos e delineamento experimental	144
4.2.4 Determinações dos teores de micronutrientes e metais pesados	146
4.2.5 Índice de Eficiência Relativa - IER	147
4.2.6 Índice de Eficiência Agronômica - IEA	147
4.2.7 Análise dos dados	147
4.3 Resultados e Discussão.....	148
4.3.1 Disponibilidade de cobre no solo após o primeiro cultivo.....	148
4.3.2 Teor de metais pesados tóxicos no solo após o primeiro cultivo.....	150
4.3.3 Efeitos agronômicos das fontes cobre em plantas de arroz primeiro cultivo.....	151
4.3.4 Disponibilidade de cobre no solo após o segundo cultivo.....	153
4.3.5 Teor de metais pesados tóxicos no solo após o segundo cultivo.....	157

4.3.6 Efeitos agronômicos das fontes de cobre em plantas de arroz no segundo cultivo.	158
4.3.7 Extratores de Cu e sua disponibilidade para plantas de arroz no segundo cultivo	160
4.4 Conclusões	161
Referências	162
ANEXOS	165

RESUMO

Eficiência agronômica de materiais secundários fornecedores de zinco e cobre

Pouco se conhece sobre a origem das matérias primas utilizadas na fabricação de micronutrientes. Muitos fertilizantes podem conter em sua matéria prima nutrientes em formas indisponíveis para as plantas que limitam a produção. Fontes secundárias de origem industrial vêm sendo utilizadas para fabricação de fertilizantes no Brasil há muito tempo, somente a poucos anos a legislações e órgãos ambientais tem questionado a origem destas matérias primas quanto a contaminação por metais pesados tóxicos e sua eficiência agronômica como fonte de micronutrientes. Neste sentido foi desenvolvido estudo a fim de obter informações básicas dos materiais secundários como origem, composição elementar, composição mineralógica, disponibilidade de metais pesados tóxicos em extratores ácidos (Água Régia, 3050B, HCl) disponibilidade de Zn e Cu em extratores solúveis (AC 2% e CNA) efeitos da aplicação de onze materiais secundários em plantas de arroz em dois cultivos, divididos em nove fontes fornecedoras exclusivamente de zinco com composições mineralógicas diversas; fontes binárias contendo diferentes concentrações de zinco e cobre em cinco doses (0; 6; 9; 12; 18 kg ha⁻¹ Zn) e três materiais secundários fontes de cobre contendo concentrações variadas de cobre em cinco doses (0;1,5;3,0;4,5 e 6,0 kg.ha⁻¹ Cu) avaliando a eficiência em fornecer nutrientes e potencial de contaminação do solo e planta. Conclui-se que materiais secundários tem grande variabilidade quanto à composição mineralógica e elementar, mesmo quando originados em processos similares. O método AC 2% é ineficiente para materiais com concentração de zinco superior a 59% e para matrizes com alta concentração de silicatos. As formas de Pb identificadas nos materiais secundários interferem na quantificação do elemento nos extratores utilizados; o método oficial 3050B subestima a concentração de Pb dependendo de sua matriz. A eficiência agronômica das fontes de Zn foi semelhante ou superior a fonte padrão no primeiro cultivo. A matriz das fontes Cinza de Zn I e Escória de Latão II apresentaram menor efeito residual e eficiência agronômica inferior à fonte padrão no segundo cultivo. As fontes binárias foram eficientes em disponibilizar cobre e zinco ao solo e planta em relação a suas respectivas misturas pró análise no primeiro cultivo de arroz. A fonte Escória de Latão III apresentou efeito residual inferior em relação a sua mistura pró análise na avaliação do IEA, para cobre e zinco, no segundo cultivo de arroz. Houve correlação significativa entre acúmulo de nutrientes e os extratores CNA para o nutriente Cu e AC 2% para o nutriente Zn na fonte Escória de Latão III. A fonte Minério de Cu apresentou baixo desempenho em todos os parâmetros avaliados no primeiro cultivo, IER 17% e IEA -65%. Nos dois cultivos avaliados nenhum dos materiais influenciou os teores de metais pesados tóxicos nos no solo e planta. O extrator CNA não apresentou correlação significativa com o conteúdo de cobre acumulado na planta de arroz em dois cultivos.

Palavras-chave: Micronutrientes; Metais pesados tóxicos; Arroz; Eficiência agronômica; Materiais secundários.

ABSTRACT

Agronomic efficiency of secondary material sources of zinc and copper

Little is known about the origin of the raw materials used in manufacturing of micronutrients. Many fertilizers may contain in their raw materials, nutrients in unavailable forms to plants that limit production. Secondary sources of industrial origin see being used for the manufacture of fertilizers in Brazil long ago, only a few years legislation and environmental agencies have questioned the source of these raw materials for contamination by toxic heavy metals and their agronomic efficiency as a source of micronutrients. In this sense the study was designed to obtain basic information of secondary materials like elemental composition, mineralogical composition, availability of toxic heavy metals in different acid extractors (Aqua Regia, 3050B, HCl) availability of Cu and Zn in soluble extractors (AC 2% and CNA) effects of eleven secondary materials on rice in two consecutive crops, divided into nine zinc sources, with different mineralogical compositions, binary sources containing different concentrations of zinc and copper in five different doses (0, 6, 9, 12, 18 kg ha⁻¹ Zn) and three secondary materials, source of copper in five doses (0, 1.5, 3.0, 4.5 and 6.0 kg ha⁻¹ Cu) evaluating efficiency in delivering nutrients and potential contamination of soil and plant. It's possible to conclude that secondary materials have great variability regarding the mineralogical and elemental composition, even when originated in similar processes. The AC 2% method is inefficient for materials with higher zinc concentration (>59%) and for matrices with high silicate. The various Pb related forms founded interfere with the quantification in the different used extractants; the official method 3050B underestimates the concentration of Pb depending on the matrix. The agronomic efficiency of Zn sources was similar to or greater than the default font in the first crop evaluation. The Zinc Ash I and Slag Brass II sources had reduced residual effect and lower AEI in the second crop of rice. The binary sources were effective in delivering copper and zinc to soil and plant in relation to their respective pro analyse mixtures in the first crop evaluation. Slag Brass III had lower residual effect in relation to its pro analysis mixture in the evaluation of the AEI, for copper and zinc, in the second crop of rice. Significant correlation between nutrients accumulation and the CNA extractors for Cu and AC 2% for Zn nutrient was observed in Slag Brass III. Cu Ore obtained poor performance in all parameters evaluated for the first crop, relative efficiency index 17% and agronomic efficiency index -65%. In both experiments evaluated any of the materials influence the levels of toxic heavy metals in the soil and plants. The CNA extractor did not correlate significantly with the content of copper accumulated in the rice plant two crops.

Keywords: Micronutrients; Toxic heavy metals; Agronomic efficiency; Secondary materials

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Cinza de zinco da produção de lingotes de zinco	31
Figura 2.2 - Cinza de zinco SHG da produção de lingotes de zinco SHG	32
Figura 2.3 - Cinza de galvanização do processo de galvanização a quente	33
Figura 2.4 - Lama de galvanização do processo de galvanização a frio	33
Figura 2.5 - Escórias e cinzas de Zn e Cu da produção de ligas de latão e de ligas de bronze	35
Figura 2.6 - Cinzas e escórias de cobre da fusão de sucata	35
Figura 2.7 - Cinzas e escórias de cobre da produção de vergalhões e catodos de cobre	36
Figura 2.8 - Difrátograma de raio X do Óxido Zinco industrial I (J)	42
Figura 2.9 - Difrátograma de raios X do Óxido de zinco industrial II (L).	43
Figura 2.10 - Difrátograma de raios X da Cinzas de Zn I (C)	44
Figura 2.11 - Difrátograma de raios X das Cinzas de Zinco II (I)	45
Figura 2.12 - Difrátograma de raio x da Cinza de Zinco III (M)	46
Figura 2.13 - Difrátograma de raios X das Cinzas de Zinco IV (R)	47
Figura 2.14 - Difrátograma de raio X da Cinzas de Zinco V (S)	48
Figura 2.15 - Difrátograma de raios X do material Cinzas de Zn VI (T).....	49
Figura 2.16 - Difrátograma de raios X do material Escória de latão II (B).....	50
Figura 2.17 - Difrátograma de raio X do Torta de Zinco I (P)	51
Figura 2.18 - Difrátograma de raio X da Torta de Zinco II (F)	52
Figura 2.19 - Difrátograma de raios X do material Pó de Escória (U).....	53
Figura 2.20 - Difrátograma de raios X do material Minério de Zinco (AB)	54
Figura 2.21 - Difrátograma de raios X da Escória de latão I (A)	55
Figura 2.22 - Difrátograma de raios X do material Escória de latão III (Q)	56
Figura 2.23 - Difrátograma de raios X do Cu oxidado (Z).....	57
Figura 2.24 - Difrátograma de raios X da Torta de cobre (K).....	58
Figura 2.25 - Difrátograma de raios X do minério de cobre (AA).....	59
Figura 2.26 - Correlação entre os teores de Cd extraídos nos métodos USEPA 3050B (oficial MAPA), HCl e Agua Régia.....	62
Figura 2.27 - Correlação entre os teores de Cr extraídos nos métodos USEPA 3050B (oficial MAPA), HCl e Agua Régia.....	64
Figura 2.28 - Correlação entre os teores de Pb extraídos nos métodos USEPA 3050B (oficial MAPA), HCl e Agua Régia.....	67
Figura 3.1- Efeito do fator fonte no teor de Zn no solo.....	86

Figura 3.2 - Efeito das doses dentro do fator fonte, no teor de zinco no solo.....	87
Figura 3.3 – Efeito das doses de Zn dentro do fator fonte na produção de matéria seca de grãos de arroz	92
Figura 2.4 Efeito de fonte na concentração de zinco nos grãos	94
Figura 3.5 - Efeito das doses dentro do fator fonte, na concentração de Zn nos grãos.....	95
Figura 3.6 - Efeito de fonte no acúmulo de Zn na parte vegetativa, 1 cultivo.....	97
Figura 3.7 - Efeito das doses dentro do fator fonte, no acúmulo de Zn na massa seca da parte vegetativa de arroz	99
Figura 3.8 - Efeito das doses dentro do fator fonte, no acúmulo de Zn nos grãos.....	100
Figura 3.9 - Efeito do fator fonte no teor de zinco no solo após 2 cultivo de arroz.....	101
Figura 3.10 - Efeito das doses dentro do fator fonte, no teor de zinco no solo após 2 cultivo de arroz	102
Figura 3.11 - Efeito de fonte no acúmulo de Zn na parte vegetativa, 2 cultivo.....	106
Figura 3.12 – Efeito das doses dentro do fator fonte para o acúmulo de zinco na matéria seca da parte vegetativa de arroz, segundo cultivo	108
Figura 3.13 - Teores de zinco no solo (DTPA) após dois cultivos consecutivos de arroz para os materiais secundárias escórias e torta.....	109
Figura 3.14 - Teores de zinco no solo (DTPA) após dois cultivos consecutivos de arroz para os materiais secundárias cinzas.....	110
Figura 3.15 – Efeito das fontes no teor de zinco e cobre no solo	118
Figura 3.16 – Efeito das doses dentro do fator fonte, no teor de zinco e cobre no solo	118
Figura 3.17 – Efeito de fonte na produção de matéria seca da parte vegetativa.....	121
Figura 3.18 - Efeito de fonte na concentração de zinco nos grãos.....	122
Figura 3.19 – Efeito de dose dentro do fator fontes, na concentração de zinco no grão	123
Figura 3.20 – Efeito de fonte no acúmulo de zinco na matéria seca de grãos	124
Figura 3.21 – Efeito de doses dentro do fator fonte no acúmulo de zinco e cobre na matéria seca de parte vegetativa de arroz.....	124
Figura 3.22 – Efeito de fonte nas concentrações de zinco e cobre no solo.....	127
Figura 3.23 – Efeito das doses dentro do fator fonte, no teor de zinco e cobre no solo	128
Figura 3.24 – Efeito de fonte no acúmulo de cobre na parte vegetativa de plantas de arroz. 130	
Figura 4.1 – Efeito de fonte no teor de cobre do solo, 1 cultivo.....	149
Figura 4.2 – Efeito de doses dentro do fator fontes, no teor de cobre no solo.....	150
Figura 4.3 – Efeito do fator fonte no acúmulo de cobre na matéria seca da parte vegetativa (MSPV) e matéria seca de grãos (MSG).....	152

Figura 4.4 - Efeito de doses dentro do fator fontes no acúmulo de cobre de MSPV	153
Figura 4.5 – Efeito do fator fonte no teor de cobre no solo após o 2 cultivo	154
Figura 4.6 – Efeito do fator doses dentro do fator fontes no teor de cobre no solo	155
Figura 4.7 - Teor de cobre no solo (DTPA) após dois cultivos consecutivos de arroz para os materiais secundários contendo cobre	157
Figura 4.8 – Efeito de fonte no acumulo de cobre na matéria seca de parte vegetativa de plantas de arroz	159
Figura 4.9 – Efeito de doses dentro do fator fontes no acumulo de cobre na MSPV de arroz	159

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Resultados semiquantitativos em % óxidos dos materiais secundários contendo zinco	40
Tabela 2.2 - Resultados semiquantitativos em % óxidos dos materiais secundários contendo cobre	41
Tabela 2.3 - Teores totais de Cd em fertilizantes minerais e materiais secundários extraídos nos métodos USEPA 3050B, HCl, Água Régia.	61
Tabela 2.4 - Teores totais de Cr em fertilizantes minerais e materiais secundários extraídos nos métodos USEPA 3050B, HCl, Água Régia	63
Tabela 2.5 - Teores totais de Pb em fertilizantes minerais e materiais secundários extraídos nos métodos USEPA 3050B, HCl, Água Régia	66
Tabela 2.6 - Extração de Zn em diferentes concentrações de Ácido Cítrico.....	69
Tabela 2.7 - Solubilidade exigida pelo MAPA e observada para as diferentes fontes de Zn usando o extrator ácido cítrico (AC)	69
Tabela 2.8 - Solubilidade exigida pelo MAPA e observada para as diferentes fontes de Cu e Zn usando o extrator CNA para Cu e ácido cítrico (AC) para Zn.....	70
Tabela 2.9 - Solubilidade exigida pelo MAPA e observada para as diferentes fontes de Cu usando o extrator CNA + água (1:1)	71
Tabela 3.1 – Características químicas do solo usado no experimento	80
Tabela 3.2 - Descrição das fontes e doses utilizadas nas fontes de zinco	81
Tabela 3.3 - Descrição das fontes e doses utilizadas nas fontes binárias	81
Tabela 3.4 - Índice de Eficiência Relativa (IER) após o primeiro cultivo de arroz	88
Tabela 3.5 - Valores de referência de qualidade para metais pesados tóxicos no solo	89
Tabela 3.6 – Concentração de metais pesados tóxicos no solo (USEPA 3051) após o primeiro cultivo	90
Tabela 3.7 – Efeito de doses na produção de grãos da parte vegetativa de arroz, 1 cultivo	91
Tabela 3.8 – Efeito de fontes e doses de Zn nas concentrações de zinco no grãos de arroz	94
Tabela 3.9 - Efeito de dose dentro do fator fonte nas concentrações de chumbo nos grãos de arroz.....	96
Tabela 3.10 - Índice de Eficiência Agrônômica (IEA) na massa seca da parte vegetativa e grãos de plantas de arroz em função de fontes e doses de zinco	98
Tabela 3.11 - Índice de Eficiência Relativa (IER) após o segundo cultivo de arroz.....	103

Tabela 3.12 - Teor de metais pesados tóxicos no solo (USEPA 3051) após o segundo cultivo	104
Tabela 3.13 - Acúmulo de zinco na parte vegetativa de plantas de arroz, 2 cultivo.....	106
Tabela 3.14 - Índice de Eficiência Agronômica (IEA) na massa seca da parte vegetativa de plantas de arroz para o segundo cultivo	107
Tabela 3.15 - Teores de zinco no solo (DTPA) após dois cultivos consecutivos de arroz	111
Tabela 3.16 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn (%) do Minério de Zn nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Zn (mg kg ⁻¹) total e massa seca da parte vegetativa e grãos para cada cultivo das plantas de arroz.....	112
Tabela 3.17 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn (%) da Cinza de Zn I nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Zn (mg kg ⁻¹) total e para massa seca da parte vegetativa e grãos para cada cultivo das plantas de arroz.....	113
Tabela 3.18 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn (%) da Cinza de Zn II (I) nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Zn (mg kg ⁻¹) total e para massa seca da parte vegetativa e grãos para cada cultivo das plantas de arroz...	113
Tabela 3.19 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn (%) da Escória de latão II nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Zn (mg kg ⁻¹) total e para massa seca da parte vegetativa e grãos para cada cultivo das plantas de arroz...	114
Tabela 3.20 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn (%) da Torta de Zinco I nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Zn (mg kg ⁻¹) total e para massa seca da parte vegetativa e grãos para cada cultivo das plantas de arroz...	114
Tabela 3.21 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn (%) da Cinza de Zn IV nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Zn (mg kg ⁻¹) total e para massa seca da parte vegetativa e grãos para cada cultivo das plantas de arroz...	115
Tabela 3.22 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn (%) da Cinza de Zn VI nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Zn (mg kg ⁻¹) total e para massa seca da parte vegetativa e grãos para cada cultivo das plantas de arroz...	115
Tabela 3.23 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn (%) do Pó de Escória nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Zn (mg kg ⁻¹) total e para massa seca da parte vegetativa e grãos para cada cultivo das plantas de arroz.....	116
Tabela 3.24 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn (%) do Pó de Escória* nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Zn (mg kg ⁻¹) total e para massa seca da parte vegetativa e grãos para cada cultivo das plantas de arroz...	116
Tabela 3.25 - Índice de Eficiência Relativa (IER) após o primeiro cultivo de arroz.....	119

Tabela 3.26 - Teor metais pesados tóxicos no solo (USEPA 3051) após o primeiro cultivo.	120
Tabela 3.27 – Efeito de fontes e doses na concentração de zinco nos grãos.....	122
Tabela 3.28 – Efeito das doses na concentração de chumbo nos grãos de zinco	123
Tabela 3.29 - Índice de Eficiência Agronômica (IEA) de Cu e Zn em função da massa seca total	126
Tabela 3.30 - Índice de Eficiência Relativa (IER) após o segundo cultivo.....	128
Tabela 3.31 - Teor de metais pesados tóxicos no solo (USEPA 3051) após o segundo cultivo	129
Tabela 3.32 - Índice de Eficiência Agronômica de Cu e Zn na massa seca total de plantas de arroz em função das fontes binárias	131
Tabela 3.33 - Concentração e resíduo da concentração de cobre e zinco no solo (DTPA) após dois cultivos consecutivos de arroz	132
Tabela 3.34 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn (%) da Escória de latão I K nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Cu e Zn (mg kg ⁻¹) total e para massa seca da parte aérea e grãos para cada cultivo das plantas de arroz	133
Tabela 3.35 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Cu (%) da Escória de Latão III (Q) nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Cu e Zn (mg kg ⁻¹) total e para massa seca da parte aérea e grãos para cada cultivo das plantas de arroz	134
Tabela 4.1 – Características químicas do solo usado no experimento	144
Tabela 4.2 - Descrição das fontes e doses utilizadas nas fontes de cobre	145
Tabela 4.3 - Índice de Eficiência Relativa (IER) após o primeiro cultivo	150
Tabela 4.4 - Teor metais pesados tóxicos no solo (USEPA 3051) após primeiro cultivo.....	151
Tabela 4.5 – Índice de Eficiência Agronômica (IEA) na massa seca total de plantas de arroz em função das fontes e doses de Cu	153
Tabela 4.6 - Índice de Eficiência Relativa (IER) após o segundo cultivo.....	155
Tabela 4.7 - Concentração e resíduo da concentração de cobre no solo (DTPA) após dois cultivos consecutivos de arroz.....	156
Tabela 4.8 - Teor de metais pesados tóxicos no solo (USEPA 3051) após segundo cultivo .	158
Tabela 4.9 - Índice de Eficiência Agronômica (IEA) na massa seca da parte vegetativa de plantas de arroz em função das fontes e doses de Cu.....	159

Tabela 4.10 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Cu (%) da Torta de Cobre (K) nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Cu (mg kg^{-1}) total e para massa seca da parte aérea e grãos para cada cultivo das plantas de arroz..... 160

Tabela 4.11 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Cu (%) do Cu oxidado na fusão de Cu metálico (Z) nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Cu (mg kg^{-1}) total e para massa seca da parte aérea e grãos para cada cultivo das plantas de arroz 161

Tabela 4.12 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Cu (%) do Minério de Cobre (AA) nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Cu (mg kg^{-1}) total e para massa seca da parte aérea e grãos para cada cultivo das plantas de arroz .. 161

1 INTRODUÇÃO GERAL

Estimativas sugerem que bilhões de pessoas sofrem de alguma deficiência de micronutriente no mundo (STEIN, 2010). As deficiências de micronutrientes mais comuns são de ferro (Fe), iodo (I), selênio (Se) e zinco (Zn) (WELCH, 2008). Além das deficiências que limitam o crescimento das plantas, a concentração e a biodisponibilidade dos micronutrientes podem ser menores do que o nutricionalmente aceitável para os animais e seres humanos (WATSON et al. 2012). Até agora, o sucesso da agricultura moderna foi o de aumentar somente a produtividade, sem no entanto se preocupar com os aspectos nutricionais (INTERNATIONAL ASSESSMENT OF AGRICULTURAL KNOWLEDGE, SCIENCE AND TECHNOLOGY FOR DEVELOPMENT – IAASTD, 2009). Ou seja, houve aumento da produtividade com baixa densidade de certos minerais (Fe, Zn e Cu) nos grãos (FAN et al., 2008).

Com a contínua demanda por nutrientes, maior tem sido a demanda por matérias primas para produção de fertilizantes, excetuando-se a problemática das fontes de macronutrientes primários, o uso de micronutrientes tem papel fundamental na obtenção de altas produtividades. Novas pesquisas voltadas a biofortificação dos alimentos devem contribuir com a demanda de insumos eficientes. Estes fatores, aliados à problemática ambiental de reciclagem, pressionam a regulamentação de fontes alternativas, como insumos fornecedores de nutrientes de origem secundária como matéria prima para fertilizantes.

Material secundário é todo produto produzido voluntária ou involuntariamente ao longo de uma cadeia produtiva ou processo industrial e que apresenta potencial de uso e valor econômico para produção de novos produtos ou energia.

Novas tecnologias de aplicação têm sido incorporadas ao fornecimento de micronutrientes para os cultivos e o uso de materiais secundários de processos industriais contendo micronutrientes, há tempos utilizados como matéria prima sem autorização, os quais, necessitam de maior entendimento sobre suas composições, características, eficiência e segurança em relação a concentração e transferência metais pesados tóxicos.

A discussão sobre a utilização de materiais secundários na produção de fertilizantes minerais para aplicação via solo não é recente, e desde 1998 o Ministério Público (MP), Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA), Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e Ministério da Agricultura (MAPA) debatem esse assunto. O MP entende ser imprópria a utilização destes materiais na fabricação de fertilizantes, pois os considera como “resíduos” de indústria e a possível presença de contaminantes implicaria em riscos ao ambiente. Em função disto, o MP exige a aplicação da norma NBR 10.004:2004 para

classificação destes materiais. O MAPA divulgou em 2006 (BRASIL, 2006) a Instrução Normativa nº 27 que estabelece os limites máximos de metais pesados levando em consideração a qualidade do produto final e a capacidade de retenção dos solos, independentemente do uso de materiais secundários. Apesar de o assunto ser discutido há mais de uma década no Brasil, somente em junho/2011 (MMA, 2011) foi criado no âmbito do CONAMA o grupo de trabalho “GT MICRONUTRIENTES - Uso de resíduos industriais indicados como matéria-prima para fabricação de produtos fornecedores de micronutrientes utilizados como insumo agrícola”, constituído por representantes da ANDA, CETESB, MAPA e MP, com o objetivo de avaliar e propor normas para a utilização destes materiais secundários de interesse do setor produtivo (SOUZA 2011).

Considerando a crescente necessidade de reciclar recursos, o estudo proposto poderá adicionar informações importantes à literatura existente, sobre a origem e métodos de caracterização dos materiais secundários e sua influencia na disponibilidade de micronutrientes de forma eficiente e segura.

Desta forma **os objetivos** deste estudo foram (i) caracterizar os diferentes materiais secundários quanto a sua composição mineralógica, teores de nutrientes e metais pesados tóxicos; (ii) verificar o comportamento método do segundo extrator (Ac. Citrico e CNA + Agua) nos diferentes materiais secundários, (iii) comparar três métodos de extração (EPA 3050B, HCL e Agua Régia) para os teores metais pesados tóxicos, (iv) avaliar o efeito da adição de materiais secundários, na eficiência agrônômica em relação a fonte padrão em condições de casa-de-vegetação; (v) avaliar o efeito da adição de materiais secundários, fontes de micronutrientes, em disponibilizar micronutrientes ao solo em relação a fonte padrão; (vi) verificar a inocuidade destes materiais em relação aos metais pesados tóxicos no solo e planta; (vii) verificar se o método do segundo extrator é adequado para garantir a eficiência agrônômica no fornecimento de micronutrientes.

Tendo como hipóteses (i) há grande diversidade na origem e características mineralógicas dos materiais secundários; (ii) o método do segundo extrator é inadequado para matrizes com alta concentração de zinco e/ou compostos silicatados; (iii) a composição mineralógica dos materiais secundários afeta a disponibilidade de metais pesados tóxicos nos diferentes extratores; (iv) a variação da composição mineralógica dos materiais secundários afeta a eficiência agrônômica das fontes; (v) a variação da composição mineralógica dos materiais secundários afeta a disponibilidade de micronutrientes ao solo; (vi) as concentrações de metais pesados tóxicos nos materiais secundários tem potencial para contaminar o solo e os

grãos de arroz; (v) a solubilidade de 60% no segundo extrator ácido cítrico para zinco e citrato neutro de amônio para cobre garante a eficiência de fontes micronutrientes.

Referências

- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **GT MICRONUTRIENTES: uso de resíduos industriais indicados como matéria-prima para fabricação de produtos fornecedores de micronutrientes utilizados como insumo agrícola**. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/ctgt/gt.cfm?cod_gt=149>. Acesso em: 10 jul. 2013.
- FAN, M.-S., ZHAO, F.-J., FAIRWEATHER-TAIT, S.J., POULTON, P.R., DUNHAM, S.J., MCGRATH, S.P. Evidence of decreasing mineral density in wheat grain over the last 160 years. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, Stuttgart, v. 22, p. 315–324, 2008.
- INTERNATIONAL ASSESSMENT OF AGRICULTURAL KNOWLEDGE, SCIENCE AND TECHNOLOGY FOR DEVELOPMENT. **Executive summary of the synthesis report**. Washington: Island Press, 2009. 181 p.
- SOUZA, C.P.C. de. **Disponibilidade de cobre e zinco em fertilizantes minerais e materiais secundários**. 2011. 181 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas, 2011.
- STEIN, A.J. Global impacts of human mineral malnutrition. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 335, p. 133-154, 2012.
- WATSON, C.A.; ÖBORN, I.; EDWARDS, A.C.; DAHLIN, A.S.; ERIKSSON, J.; LINDSTRÖM, B.; LINSE, L.; OWENS, K.; TOPP, C.F.E.; WALKER, R.L. Using soil and-plant properties and farm management practices to improve the micronutrient composition of food and feed. **Journal of Geochemical Exploration**, Dordrecht, v. 151, p. 15-24, 2012.
- WELCH, R.M. Linkages between trace elements in food crops and human health. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.), **Micronutrient deficiencies in global crop production**. New York: Springer, 2008. p. 287–309.

2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SECUNDÁRIOS

Resumo

A recente discussão sobre a possibilidade de inclusão de materiais secundários de origem industrial como matérias primas para produção de fontes de micronutrientes gerou dúvidas sobre como o processo de geração poderia afetar a disponibilidade dos micronutrientes e metais pesados tóxicos nos materiais nos extratores recomendados pelo órgão oficial. Para tanto, 11 fontes de zinco, 2 fontes binárias (Cu e Zn) e 3 fontes de cobre foram previamente coletados e classificados em relação ao seu processo de geração. O objetivo principal foi obter informações básicas sobre a composição elementar pela técnica de fluorescência de raios X, composição mineralógica por difratometria de raios X, comparar a disponibilidade de Pb, Cd e Cr em diferentes extratores ácidos (Água Régia, 3050B, HCl) e verificar a disponibilidade de Zn e Cu nos extratores solúveis (ácido cítrico e citrato neutro de amônio). A composição mineralógica foi determinada por difratômetro de raios X (DRX), PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator, a elementar pelo espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) AxiosAdvanced, PANalytical e os micronutrientes e metais pesados tóxicos nos diferentes extratores determinados por espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado (ICP – OES). As conclusões principais foram que os materiais secundários tem grande variabilidade quanto à composição mineralógica e elementar, mesmo quando originados em processos similares. Os materiais secundários apresentaram grande variabilidade quanto à composição mineralógica e elementar, mesmo quando originados em processos similares. O método ácido cítrico 2% é ineficiente para materiais com alta concentração de zinco e para matrizes com alta concentração de silicatos. As diferentes formas químicas de Pb identificadas nos materiais secundários interferem na quantificação do elemento nos diferentes extratores utilizados. O método oficial 3050B subestimou a concentração deste elemento em 4 materiais secundários.

Palavras-chave: Difração de raios X; Metais pesados tóxicos; Extratores

Abstract

The recent debate about the possibility of adding secondary materials from industry as raw materials for production of micronutrient fertilizers has generated doubts on how the generation process could affect the availability of micronutrients and toxic heavy metals in extractors recommended by the institute. For this purpose, 11 zinc sources, 2 binary sources (Cu and Zn) and 3 copper sources were previously collected and classified according to its generation process. The main objective was to obtain basic information about the elemental composition by X-ray fluorescence, mineralogical composition by X-ray diffraction, compare the availability of Pb, Cd and Cr in different acid extractors (Aqua Regia, 3050B, HCl) and verify availability of Zn and Cu in the soluble extractors (citric acid and neutral ammonium citrate). The mineralogical composition was determined by X-ray diffractometer (XRD), PANalytical, model X'Pert PRO with detector X'Celerator, the elemental composition by X-ray fluorescence spectrometer (XRF) AxiosAdvanced, PANalytical and micronutrients and toxic heavy metals in different extractors determined by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP - OES). The main conclusions were that the secondary material has presented great variability regarding the mineralogical and elemental composition, even when originated in similar processes. The 2% citric acid method is inefficient for materials with high zinc concentration and for matrices with high silicate. The different chemical forms of Pb identified in secondary materials interfere with the

quantification of the element in different extractors. The official method 3050B underestimates the concentration of Pb depending on their mineralogical composition.

Keywords: X-Ray diffraction; Toxic heavy metals; Extractors

2.1 Introdução

Materiais secundários de processos industriais contendo micronutrientes são utilizados há tempos como matéria prima pela indústria de fertilizantes, visando diminuir os custos de aquisição de matérias-primas. Porém há dúvidas sobre a eficiência e segurança no uso destas fontes. Pode-se conceituar como material secundário todo produto produzido voluntária ou involuntariamente ao longo de uma cadeia produtiva ou processo industrial e, que apresenta potencial de uso e valor econômico para produção de novos produtos ou energia (POMPÉIA, 2008).

Esses resíduos industriais “perigosos” também apresentam outros elementos químicos inorgânicos que não estão envolvidos diretamente no metabolismo das plantas, como arsênio, mercúrio, chumbo, cádmio e cromo, que acabam se acumulando na planta, solo e sedimentos dos recursos hídricos, tornando-se perigo latente ao meio ambiente e à saúde pública.

A reciclagem de resíduos produzidos na maioria dos processos de produção industrial é o tema de mais e mais pesquisas por várias razões. A proteção à saúde e ambiente são de grande importância, assim como os benefícios econômicos gerados deste processo não podem ser negligenciados. Além do produto principal, a correta utilização/disposição do material secundário pode levar a geração de produtos com valor agregado. Obviamente, o ambiente e impacto na saúde destes subprodutos devem obedecer às regulamentações existentes em nível nacional e internacional (GÁZQUEZ et al., 2009).

Micronutrientes como zinco e cobre são obtidos de produtos secundários de vários processos industriais. Esses produtos secundários contêm vários contaminantes, mas as doses de aplicação dos micronutrientes as dosagens de contaminantes são baixas assim como a absorção pelas plantas. (MORTVEDT, 1991).

Embora haja preocupação com o uso destes materiais na agricultura, trabalhos têm demonstrado potencial destes resíduos como corretivos e fertilizantes (ACCIOLY, 1996; AMARAL-SOBRINHO et al., 1997; ANDERSON; PARKPIAN, 1998; SILVA, 1999; VALE; ALCARDE, 2002; BASTOS et al., 2007a; 2007b; MORAES, 2009, MOURA 2010, SOUZA 2011), alguns deles no entanto relatam que a concentração de metais pesados tóxicos excederia as legislações vigentes (MORAES, 2009, MOURA 2010, SOUZA, 2011).

Fertilizantes com micronutrientes podem não conter o teor de nutrientes realmente disponível às plantas, não estando, dessa maneira, na forma em que esses nutrientes possam ser absorvidos quando a cultura necessitar (BASTOS, 2004, MOURA 2010, SOUZA 2011).

Um dos grandes problemas envolvendo este setor é o uso de materiais metálicos (VALE 2001), silicatados e/ou ligas metálicas (BASTOS, 2004, MOURA 2010, SOUZA 2011), como fonte de óxidos. A caracterização química, neste caso, deixa margem à dúvida quanto à origem do material e sua eficiência como fonte de nutriente. A difratometria de raios X é uma das principais técnicas utilizadas para identificar as fases cristalinas presentes em diferentes materiais, sejam eles inorgânicos ou orgânicos, sendo empregada nas áreas de ciência dos solos, dos materiais e da geologia. Esta técnica tem sido utilizada recentemente na caracterização de materiais secundários e fertilizantes (BASTOS et. al., 2007a; BASTOS et. al., 2007b; MOURA, 2010, SOUZA, 2011). Embora esta metodologia seja qualitativa, para materiais desta natureza é fundamental para identificar a composição mineral dos materiais estudados, pois grande parte do material gerado nestes processos são realizadas a altas temperaturas facilitando a alteração do mineral para composições diferentes como silicatos e ligas metálicas, estas de baixa disponibilidade para plantas (VALE; ALCARDE, 2002).

No esforço de desenvolver metodologias seguras para determinar a eficiência das fontes de micronutrientes, diversos trabalhos foram desenvolvidos buscando extratores mais adequados e de melhor correlação com o desenvolvimento da planta (VALE, 1997; ALCARDE; VALE, 1999, VALE; ALCARDE, 1999, 2002, 2003; BASTOS, 2004; BASTOS et al., 2007a; 2007b). Baseados nesses trabalhos o MAPA estabeleceu novas metodologias de análise para solubilidade de fertilizantes contendo cobre (Cu) e manganês (Mn) com solubilidade analisada em Citrato Neutro de Amônio (CNA) diluída com água na relação 1:1 e Ácido Cítrico (AC) a 20g L⁻¹ para boro (B), cobalto (Co), ferro (Fe), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e zinco (Zn) . Em função destes resultados de pesquisa, o MAPA divulgou a Instrução Normativa nº 05 (IN 05) de 23 de fevereiro de 2007 (BRASIL, 2007a) na qual passou a ser exigido que 60% do teor total do micronutriente declarado fosse solúvel em um segundo extrator, sendo esse o ácido cítrico (AC) a 2% para B, Co, Fe, Mo, Ni e Zn e o citrato neutro de amônio (CNA) + água (relação 1:1) para Cu e Mn.

A IN 05 (BRASIL, 2007a) representa um avanço em relação ao uso anterior somente do extrator HCl na quantificação do teor de micronutrientes nas fontes utilizadas. Apesar de algumas dúvidas ainda permanecerem, como o significado agrônomo do teor mínimo de 60% solúvel no 2º extrator, questionável uma vez que para fontes e fertilizantes de menor solubilidade, basta compensar com a dose de aplicação (SOUZA, 2011).

Em relação aos teores dos contaminantes As, Cd, Cr, Pb e Hg, a legislação brasileira estabelece teores máximos de metais pesados tóxicos em fertilizantes minerais de acordo com a Instrução Normativa nº 27 (IN 27) de 05 de junho de 2006 (BRASIL, 2006). Os limites máximos permitidos de contaminantes, expressos em mg kg^{-1} , são determinados em função do somatório de micronutrientes declarados no fertilizante multiplicado pela concentração máxima de cada contaminante tolerada, sendo de 500 mg kg^{-1} para As, 15 mg kg^{-1} para Cd, 750 mg kg^{-1} para Pb, 500 mg kg^{-1} para Cr e 10 mg kg^{-1} para Hg (BRASIL, 2006). No entanto, estes teores calculados não podem ser superiores a 4.000 mg kg^{-1} para As, 450 mg kg^{-1} para Cd e $10.000 \text{ mg kg}^{-1}$ para Pb (BRASIL, 2006), independente do teor de micronutrientes declarados no fertilizante, ou seja, para produtos mais concentrados há maior restrição no limite máximo tolerado de contaminantes. O extrator adequado para quantificação destes contaminantes ainda é alvo de estudos devido aos diversos tipos de matrizes envolvidas.

Diferentes métodos para recuperação de metais em fertilizantes podem gerar elevada variabilidade dos teores de metais pesados para mesma amostra dificultando a comparação dos resultados (KANE; HALL 2006). A instrução normativa 24 (2007) oficializa os procedimentos convencionais de digestão em sistema aberto (USEPA 3050 B) na presença dos ácidos nítrico e clorídrico e/ou via digestão em sistema fechado (USEPA 3051A) com os mesmos ácidos para a determinação dos metais pesados tóxicos em fertilizantes e corretivos. A aplicação de procedimentos de extração com ácidos fortes como água-régia, HNO_3 , HCl e mistura destes ácidos tem como objetivo determinar o potencial de disponibilidade e de mobilidade do poluente, o que está relacionado à sua transferência do sistema solo para a planta (RAURET, 1998).

Desta forma os objetivos deste estudo foram (i) caracterizar os diferentes materiais secundários quanto a sua composição mineralógica, teores de nutrientes e metais pesados tóxicos; (ii) verificar o comportamento método do segundo extrator nos diferente materiais secundários (iii) comparar três métodos de extração para os teores de metais pesados tóxicos. Tendo como hipóteses (i) há grande diversidade na origem e características mineralógicas dos materiais secundários (ii) o método do segundo extrator é inadequado para matrizes com alta concentração de zinco e/ou compostos silicatados, (iii) há variabilidade na concentração dos metais pesados tóxicos em função da matriz do material secundário.

2.2 Material e Métodos

2.2.1 Origem dos processos de produção dos materiais secundários fontes de zinco

2.2.1.1 Cinzas de zinco industrial

Na produção de zinco industrial 99,99%, na última etapa produtiva, os Anodos de Zinco (placas de metal formadas eletroliticamente) são fundidos para formação dos lingotes, entretanto ocorre que a superfície do zinco metálico, em estado líquido, em contato com o oxigênio atmosférico propicia a oxidação do zinco (Cinzas de Zinco industrial) ocorrendo desta forma a produção involuntária do óxido de zinco, o produto resultante é moído em moinhos de bolas para desagregar a fração metálica (pingos) seguindo para peneiramento com a separação do metal que retorna para fusão e o óxido moído classificado tem inúmeras aplicações metalúrgicas e químicas (este tem aproximadamente 75% de Zn e traços de contaminação de outros metais).

Figura 2.1 - Cinza de zinco da produção de lingotes de zinco

Fonte: Adaptado de Gomide (2009)

2.2.1.2 Zinco decantado - produção de lingotes de zinco SHG

Na produção de lingotes de zinco SHG (“Special High Grade”) gera-se outro subproduto que é chamado zinco decantado, sendo classificado como óxido carbonato de Zn. Na produção de lingotes de Zn metálico SHG 99,99% é necessário a obtenção de solução de sulfato de zinco purificada para eletrólise que é gerada na solubilização do minério de Zn. A carga circulante desta solução de sulfato de zinco, ao atingir uma concentração máxima de ferro (Fe), é retirada com o objetivo de evitar a contaminação desse metal (Fe) no zinco metálico SHG 99,9%. Essa solução concentrada com Fe pode retornar para ser purificada ou ser neutralizada com cal, gerando o resíduo zinco decantado que contém cerca de 20% de Zn

e baixo teor de contaminantes. A proposta de rota tecnológica desse material secundário inclui a secagem, moagem e classificação como óxido carbonato de Zn.

Figura 2.2 - Cinza de zinco SHG da produção de lingotes de zinco SHG

Fonte: Adaptado de Gomide (2009)

2.2.1.3 Cinzas de galvanização

Para o processo de zincagem à fogo utiliza-se uma cuba, (que deve ter seu fundo revestido de chumbo em estado líquido através de carga térmica) que deve ser alimentada com lingotes de Zinco, onde o mesmo deve ser mantido no estado líquido, para imersão das peças a serem galvanizadas. À medida que o zinco é consumido na zincagem, deve ocorrer a reposição do mesmo na cuba. Neste processo quanto maior a espessura de zincagem, maior será a temperatura, o que determina uma maior geração de borra metálica, e Cinza de galvanização. A geração da cinza de zinco vai ocorrendo em função da oxidação do zinco metálico líquido em contato com oxigênio atmosférico, a cinza é retirada na superfície da cuba através de conchas, ocorrendo desta forma a produção involuntária deste oxidado de zinco.

A Borra gerada no processo poderá ser novamente fundida, resultando lingotes secundários de Zinco, e da mesma forma o metal ao atingir o estado líquido parte será transformado involuntariamente em oxidado de zinco, assim sendo, quanto mais vezes se fundir o mesmo material, maior será a quantidade de produto oxidado. Este oxidado de zinco contém teor de 60 a 75% de Zn. A Borra metálica também poderá ser transformada em óxido de zinco, através da queima em cadinhos e sublimados para mangas, com resfriamento, gerando óxido de zinco com 72 a 76% de Zn.

Figura 2.3 - Cinza de galvanização do processo de galvanização a quente

Fonte: Adaptado de Gomide (2009)

2.2.1.4 Lama de galvanização - processo de galvanização a frio

O processo de galvanização a frio, conhecida também como galvanização eletrolítica, é realizado em temperatura máxima de 50°C através de processo de eletrólise. Na galvanização eletrolítica há geração do material secundário chamado de lama de galvanização, que é composta de um óxido carbonato de Zn. Na cuba eletrolítica de zincagem, ao mesmo tempo em que o zinco é consumido pela deposição nas chapas de aço, a solução contamina-se com o ferro sendo retirada e repostada com nova solução de zinco. A solução retirada contaminada com ferro (Fe) é neutralizada com cal, formando um decantado de zinco denominado lama de galvanização. A proposta de rota tecnológica consiste na secagem, moagem e classificação desse material que apresenta teores de 15 a 25% de Zn e baixo teor de contaminantes.

Figura 2.4 - Lama de galvanização do processo de galvanização a frio

Fonte: Adaptado de Gomide (2009)

2.2.1.5 Tortas de Zinco

O sulfato de zinco se apresenta na forma heptahidratada ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e é produzido a partir do zinco eletrolítico, por lixiviação sulfúrica de minérios de zinco calcinados ou através de resíduos de zinco devidamente selecionados como gerados nos processos de galvanização. Após a lixiviação, a mistura é filtrada e ao líquido claro se adiciona pó de zinco para eliminar os metais pesados, como cádmio. Em seguida, depois de filtrado novamente, o líquido é evaporado para que cristalize o sulfato de zinco. A torta de zinco é gerada após a passagem da solução por um filtro prensa.

2.2.2 Origem dos processos de produção dos materiais secundários fontes de zinco e cobre

2.2.2.1 Cinzas e Escórias de processos primários e secundários

A produção de ligas de latão e bronze decorre da fusão associada dos metais zinco e cobre para produção dos diversos tipos de ligas solicitadas pela indústria metalúrgica. Para tanto, pode ser utilizado metal primário (lingotes, catodos e anodos) bem como metais secundários (lingotes de refusão de latão e bronze, sucata de zinco, cobre, latão e bronze). A produção destas ligas é feita em fornos rotativos, onde através de carga térmica os metais, ao atingirem o estado líquido, são drenados para a formação de lingotes, sendo que neste processo ocorre a produção involuntária de oxidados de zinco e cobre, em função do contato dos metais em líquido, com oxigênio atmosférico. A parcela oxidada, com menor densidade se concentra como sobrenadante, sendo utilizado como auxiliar fundente. Esta escória é moída separando-se pequena proporção dos “pingos” metálicos, que voltam para a fusão.

Esta escória moída é ensacada em big-bags e armazenada em silos. No mesmo processo, parcela dos metais, especialmente o zinco, se oxida, por sublimação são separados e captados como cinza de zinco, com baixa concentração de cobre e outros componentes da liga ou contaminantes. Note-se que em ambos os processos, a separação ocorre por diferença de densidade, aumentando-se a concentração de zinco, em relação aos outros metais, que ficam mais concentrados no lingote metálico. A contaminação de chumbo e alumínio, presentes nestas ligas, se dá pela adição proposital para fins metalúrgicos, em alguns casos, ou por presença em pequenas proporções nos materiais de origem, sendo que em regra geral, voltam para a fusão.

Figura 2.5 - Escórias e cinzas de Zn e Cu da produção de ligas de latão e de ligas de bronze

Fonte: Adaptado de Gomide (2009)

2.2.3 Origem dos processos de produção dos materiais secundários fontes de cobre

2.2.3.1 Cinzas e Escórias de cobre de processo primário

Para a produção de vergalhões e catodos de cobre, em forno tipo flasg é empregado o uso de minério sulfetado de cobre, sendo que a carga térmica somente se faz necessário no início do processo, pelo fato da geração de SO_2 , oriundo do minério, permite que o processo fique autógeno. Nessa primeira fase da produção se obtém o mate de cobre com 65% de Cu que segue para o conversor para uma nova fusão e a obtenção dos catodos e vergalhões, e também forma um oxidado de cobre com concentração entre 25 a 40% de Cu que deve ser moído e classificado podendo retornar ao processo de fusão, ou ser empregado como óxido de cobre.

Figura 2.6 - Cinzas e escórias de cobre da fusão de sucata

Fonte: Adaptado de Gomide (2009)

2.2.3.2 Cinzas e Escórias de processo secundário

No processo de fusão do cobre secundário (sucata) feito em fornos rotativos, o metal ao atingir o estado líquido (que é drenado para formação de lingotes) em contato com o oxigênio atmosférico, propicia a formação de oxidados de cobre, promovendo desta forma a produção involuntária de oxido de cobre, que deve ser moído e classificado e apresenta concentrações que variam de 15 a 40% de Cu. Quanto maior o número de fusões maior será a quantidade de cinzas e escórias geradas.

Figura 2.7 - Cinzas e escórias de cobre da produção de vergalhões e catodos de cobre

Fonte: Adaptado de Gomide (2009)

2.2.4 Difração de raios X

Os estudos mineralógicos foram realizados pela técnica de difração de raio X (DRX) através do método do pó, amostras moídas em moinho de bola com granulometria final de 0,037 mm (400mesh) foram analisadas mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Minas e Energia e Petróleo na Universidade de São Paulo (LCT – POLI/USP). A identificação das fases cristalinas foi realizada através do software High Score Plus (2007), por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD - International Centre for Diffraction Data (2003) e PAN-ICSD – PANalytical Inorganic Crystal Structure Database(2007). As condições de análise foram fonte geradora de raios X de Cu, energia 45keV de tensão e 40mA de intensidade, intervalo angular 2,5-70°, passo 0,02° tempo/passo 10s.

2.2.5 Fluorescência de raios X

Foi utilizada a análise semiquantitativa sem padrões (standarless) com análise de elementos químicos de flúor a urânio, utilizando espectrômetro por fluorescência de raios X AxiosAdvanced, marca PANalytical, perda ao fogo (PF) efetuada a 1050°C por 1h, realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Minas e Energia e Petróleo na Universidade de São Paulo (LCT – POLI/USP).

A espectroscopia por Fluorescência de Raios X é uma técnica de análise qualitativa e quantitativa da composição química de amostras. Consiste na exposição de amostras sólidas ou líquidas a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra.

Esta técnica foi utilizada para obter prévio conhecimento sobre quais elementos estariam presentes em cada amostra, uma vez que em muitas das amostras coletadas os elementos não eram conhecidos. O conhecimento prévio da matriz da amostra foi imprescindível para a determinação correta dos resultados nos difratogramas de raios X, pois com o conhecimento dos elementos presentes, foi possível determinar com maior precisão quais eram aqueles que interagiam na formação de compostos.

2.2.6 Métodos de extração

2.2.6.1 HCl concentrado

Foi utilizado o procedimento para fertilizantes minerais do tipo não fritas, utilizando-se somente o HCl concentrado (BRASIL, 2007b). Após a transferência de 1 g da amostra para erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 10 mL de HCl concentrado e procedeu-se a fervura para evaporar até próximo à secura, em chapa aquecedora, sem deixar queimar o resíduo. Em seguida, dissolveu-se o resíduo com 20 mL de solução de HCl 2 mol L⁻¹, fervendo ligeiramente. Após, filtrou-se em papel faixa branca, recebendo o filtrado em balão de 100 mL. O copo e o filtro foram lavados com porções de água destilada e completou-se o volume. Foram preparadas três provas em branco.

2.2.6.2 Água Régia

Realizou-se a extração com o teor total em água régia (HCl+HNO₃), conforme os procedimentos descritos por Brasil (1983). Após a transferência de 0,5 g da amostra para copo de 250 mL, foram adicionados 15 mL de HCl concentrado e 3 mL de HNO₃ concentrado e procedeu-se a fervura para evaporar até próximo à secura, em chapa aquecedora, sem deixar

queimar o resíduo. Após, foram adicionados 100 mL de água deionizada, deixando-se 5 minutos em ebulição e filtrou-se em papel faixa branca, recebendo o filtrado em balão de 500 mL. Lavou-se o copo e o filtro com porções de água destilada e completou-se o volume. Foram preparada três provas em branco.

2.2.6.3 3050B adaptado.

Outro método, descrito por Moraes (2009), adaptado do Grupo de Trabalho sobre Contaminantes em Fertilizantes (ANDA/MAPA), por sua vez, inicialmente baseado no método 3050B (USEPA, 1996). Transferiu-se 0,5 g da amostra para béquer de 100 mL e adicionou-se 2,5 mL de HNO₃ concentrado + 10 mL de HCl concentrado. O material foi aquecido a 95 °C $\pm$ 5 °C por 15 minutos em sistema aberto, então, após resfriamento adicionou-se novamente 10 mL de HCl concentrado seguido de novo aquecimento por 15 minutos. Em seguida, completou-se o volume com água MilliQ (ultra pura) para 50 mL. Moraes (2009) estudando a correlação de métodos de extração para metais pesados tóxicos em fertilizantes relata que este método é semelhante ao método 3050B (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 1996) reconhecido pela legislação brasileira de contaminantes em fertilizantes (BRASIL, 2007b).

2.2.6.4 Ácido cítrico 2% (AC 2%)

A extração de Zn e Cu dos materiais foi realizada segundo o método oficial do MAPA para quantificação de Zn no extrator AC 2% (BRASIL, 2007a). Partiu-se de 1,0 g de amostra e adicionou-se 100 mL da solução de AC 2% em béquer de 150 mL, que foi colocado em chapa aquecedora até a fervura por 10 min. Em seguida, o extrato foi transferido para balão de 200 mL, completado o volume com água deionizada e o extrato foi filtrado em papel de filtro faixa azul.

2.2.6.5 Citrato neutro de amônio + água (1:1) (CNA)

A extração de Cu dos materiais foi realizada segundo método oficial do MAPA para quantificação de Cu no extrator CNA com procedimento de extração idêntico à extração com AC 2%, somente alterando a solução extratora que foi citrato neutro de amônio + água (1:1) (BRASIL, 2007b).

2.2.7 Análises dos dados

Os teores totais de Pb, Cd e Cr nas fontes extraídos pelos métodos USEPA 3050B (oficial do MAPA), Água régia e HCl foram submetidos à análise de variância (ANAVA), considerando como fator de variação os extratores (3), sendo 3 repetições para cada fonte. Os métodos foram comparados por regressão linear simples.

2.3 Resultados e Discussões

2.3.1 Composição dos materiais secundários por fluorescência de raios X.

Esta técnica permitiu o melhor entendimento da matriz dos materiais analisados na difração por raios X, servindo como parâmetro na filtragem dos elementos de interesse a serem comparados no banco de dados do software High Score Plus, permitindo também o prévio conhecimento dos constituintes da matéria prima. Foram considerados como relevantes os resultados dos elementos acima de 2% em cada amostra, pois abaixo deste, não há possibilidade de identificação de compostos importantes nas amostras de DRX.

Com o prévio conhecimento da origem dos materiais, alguns elementos foram identificados como componentes importantes dentro da matriz de cada material secundário. De maneira geral, para as fontes de zinco e fontes binárias (Tabela 2.1), as maiores concentrações de SiO_2 foram obtidas nas Escórias de latão I (14,5%), II (44,7%), Pó de escória (33,8%) e Minério de zinco (22,7%), relacionadas a seu processo de geração. As Tortas de Zinco I e II, também apresentaram silício em sua composição porém em menor concentração (12,1 e 4,1% respectivamente), indicando que materiais derivados de mesma origem podem ser afetados pela qualidade do processo, devido a este mesmo processo o SO_3 foi expressivo nas duas fontes, 26 e 31,5%.

O Al_2O_3 foi identificado em todos materiais secundários fontes de zinco, com exceção ao óxido de zinco industrial de alta pureza, em maior concentração na fonte Pó de escória (16,8%), este elemento pode ligar-se ao zinco para formar aluminatos. Em menores concentrações, mas presente em todas os materiais secundários, o Fe_2O_3 é outro componente importante na formação de compostos com cobre e zinco nas matrizes. A detecção de PbO por esta técnica evidencia que as fontes tem o elemento em sua composição, embora não seja possível comparar estes resultados com valores reguladores para fertilizantes, pois esta técnica mostra valores semi-quantitativos que necessitariam de padrão para validação da concentração.

Nas fontes de cobre (Tabela 2.2) os componentes mais importantes na Torta de Cu foram SiO₂ (45,7%) Al₂O₃ (6,52%) e SO₃ (14,3%) e para o Cu Oxidado, SiO₂(21,2%) Al₂O₃(8,65%) e Fe₂O₃ (12,7%).

No minério de cobre os constituintes mais relevantes foram SiO₂ (12,6%) e SO₃ (22,6%) e Fe₂O₃ (22,5%).

Estes resultados, além de influenciar a identificação das matrizes, pode também sinalizar interferência nas solubilidades de alguns compostos em extratores ácidos.

Tabela 2.1 - Resultados semiquantitativos em % óxidos dos materiais secundários contendo zinco (FRX).

Elementos	Materiais secundários*														
	A	B	C	F	I	J	L	M	P	Q	R	S	T	U	AB
	%														
Na ₂ O				nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,8	nd
MgO	0,45	1,44	0,28	0,35	0,43	nd	nd	0,54	0,56	0,3	0,1	0,13	0,54	1,49	10,7
Al ₂ O ₃	5,72	5,64	0,9	10,7	3,47	nd	0,04	2,64	5,69	6,66	1,33	0,11	4,38	16,8	3,87
SiO ₂	14,5	44,7	1,7	12,2	0,97	0,4	0,4	1,11	4,05	17	0,79	0,69	1,11	33,8	22,7
P ₂ O ₅	1,45	0,75	0,09	0,06	nd	nd	nd	nd	0,82	0,12	0,1	0,01	0,16	2,12	0,11
Cl	0,07	0,24	1,47	1,03	2,54	nd	0,06	2,25	1,18	24,3	2,7	0,87	3,36	0,77	nd
SO ₃	0,54	0,43	0,64	26	6,31	nd	nd	7,31	31,5	0,63	0,83	0,2	8,39	1,07	1,59
K ₂ O	0,19	0,38	0,14	0,39	0,03	nd	nd	0,04	0,09	0,19	0,09	0,35	0,13	0,63	0,37
CaO	0,97	4,85	0,41	0,76	0,43	nd	nd	0,39	0,65	1,61	0,88	0,31	1,03	4,55	12,8
TiO ₂	0,18	0,23	0,03	0,16	nd	nd	nd	nd	0,08	0,23	0,05	nd	0,07	0,42	0,17
Cr ₂ O ₃	0,33	0,34	0,03	0,1	-	-	-	-	0,05	0,28	0,05	0,08	0,06	0,37	nd
MnO	0,5	0,2	0,03	0,17	0,12	nd	nd	0,14	0,49	0,09	0,07	0,16	0,29	3,59	2,12
Fe ₂ O ₃	14,1	4,13	0,69	1,41	1,75	nd	nd	0,92	0,85	1,65	0,5	0,41	0,93	9,34	11,9
Co ₃ O ₄	-	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,03
NiO	0,23	0,05	0,04	0,03	0,06	0,06	0,03	0,04	0,03	0,17	0,22	0,04	0,11	0,14	nd
CuO	19,1	3,37	4,13	0,29	0,05	nd	nd	0,05	0,05	11,8	7,3	1	7,45	3,71	0,12
ZnO	37,7	32,4	82,8	6,19	82,8	99,9	99,7	83,9	16,8	25,1	75,6	93,8	57,1	16	19,9
SrO	nd	0,03	nd	0,25	0,41	nd	nd	0,46	0,27	0,01	nd	nd	nd	0,05	0,04
ZrO ₂	0,02	0,06	0,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,34	nd	nd	nd	0,08	nd
MoO ₃	0,02	0,01	0,01	0,01	-	-	-	-	0,02	nd	0,01	0,03	nd	0,02	nd
CdO	nd	nd	0,04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,03	0,06	nd	nd	1,78
SnO ₂	1,29	0,19	0,13	0,03	-	-	-	-	nd	0,03	nd	nd	0,23	0,16	nd
BaO	nd	0,09	nd	0,07	nd	nd	nd	nd	0,19	nd	nd	nd	nd	0,02	nd
PbO	2,56	0,42	1,66	1,07	0,63	nd	nd	0,24	0,22	0,52	1,56	0,18	3,07	0,16	0,87
PF	gf	0,08	4,85	38,7	gf	gf	gf	gf	36,4	8,64	7,75	1,54	10,8	nd	12,3

nd: elemento não detectado; PF: Perda ao Fogo a 1050 °C; gf: ganho ao fogo; <<: traços (menor que 0,01%).

* A: Escória de latão I; B: Escória de latão II; C: Cinzas de Zn I; F: Torta de Zn I; I: Cinzas de Zn II; J: Óxido de Zn industrial I; L: Óxido de Zn industrial II; M: Cinzas de Zinco III; P: Torta de Zn II; Q: Escória de latão III; R: Cinzas de Zn IV; S: Cinzas de Zn V; T: Cinza de Zn VI; U: Pó de Escória; AB: Minério de Zn

Tabela 2.2 - Resultados semiquantitativos em % óxidos dos materiais secundários contendo cobre (FRX).

	Torta Cu	Cu oxidado	Minério Cu
	%		
MgO	0,16	5,85	0,41
Al₂O₃	6,52	8,65	1,63
SiO₂	45,7	21,2	12,6
P ₂ O ₅	0,03	0,41	0,49
Cl	0,10	0,06	0,06
SO₃	14,3	0,09	22,2
K₂O	2,60	0,4	0,15
CaO	0,41	16,4	0,35
TiO ₂	0,11	0,34	0,09
Cr ₂ O ₃	0,01	1,12	0,01
MnO	0,04	0,18	0,15
Fe₂O₃	0,56	12,7	22,5
NiO	0,01	0,11	0,01
CuO	9,89	29,5	27,3
ZnO	0,01	1,32	0,14
CdO	-	0,99	nd
PbO	0,06	-	0,01
PF	16,9	-	11,8

nd: elemento não detectado; PF: Perda ao Fogo a 1050 °C; gf: ganho ao fogo; <<: traços (menor que 0,01%)

2.3.2 Composição mineralógica das fontes de zinco

No difratogramas da amostra de Óxido de Zinco de industrial I (J), todo o Zn esta na forma de óxido, este material foi utilizado como padrão para identificação dos picos de óxido de zinco. (Figura 2.8).

Figura 2.8 - Difratoograma de raio X do Óxido Zinco industrial I (J)

No difratogramas da amostra de Óxido de Zinco industrial II, basicamente todo o Zn encontra-se ligado a óxido (Figura 2.9).

Figura 2.9 - Difratoograma de raios X do Óxido de zinco industrial II (L).

No difratogramas das Cinzas de Zn I (C) (Figura 2.10) observou-se presença de zinco e cobre preferencialmente nas formas de óxidos (ZnO e CuO) e em formas de compostos oxidados de zinco com ferro e alumínio ($\text{Zn}(\text{Al}_{1.4}\text{Fe}_{0.6})\text{O}_4$). A detecção de compostos hidratados de cobre e zinco $\text{Cu}_{14}\text{Zn}_{14}\text{C}_{15}(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_{41}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e do mineral Grafita, possivelmente estão relacionadas à propriedade de perda ao fogo do material. Em menor quantidade, foram identificados picos de baixa intensidade, referentes ao mineral Cerussita ($\text{Pb}(\text{CO}_3)$).

Figura 2.10 - Difratoograma de raios X da Cinzas de Zn I (C)

No difratogramas da amostra de Cinzas de Zinco II (I) (Figura 2.11) encontra-se Zn ligado a oxido, sulfito e cloro, este na forma do mineral Simonkolleite. Os óxidos de chumbo e de silício também são encontrados na amostra.

Figura 2.11 - Difratoograma de raios X das Cinzas de Zinco II (I)

O zinco presente na amostra da Cinza de Zn III apresenta-se na forma elementar e ligado a óxido. Também, na forma do mineral Simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e Wurtizite ($(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$). (Figura 2.12).

Figura 2.12 - Difratoograma de raio x da Cinza de Zinco III (M)

O cobre e zinco presentes na amostra da Cinza de Zn IV apresentam-se ligado a óxido. O cobre também está na forma metálica (Figura 2.13).

Figura 2.13 - Difratoograma de raios X das Cinzas de Zinco IV (R)

O zinco presente na amostra da Cinza de Zn V apresenta-se ligado a óxido, dentre as cinzas de zinco analisadas, destaca-se este material com a menor interferência de outros compostos, resultado observado também na fluorescência de raios X (Tabela 2.1). (Figura 2.14).

Figura 2.14 - Difratoograma de raio X da Cinzas de Zinco V (S)

O difratograma da amostra Cinzas de Zinco VI (Figura 2.15) indica que o Zn está presente na forma de óxido (ZnO) e sulfato (ZnSO_4). Entretanto, foi possível identificar a origem de outros minerais como Cu ligado a S (CuS) e o elemento, chumbo.

Figura 2.15 - Difratoograma de raios X do material Cinzas de Zn VI (T).

No difratograma da Escória de latão II (Figura 2.16) observou-se presença de zinco preferencialmente na forma de óxido (ZnO) e do mineral Willemita (Zn_2SiO_4), outros dois compostos foram identificados, uma liga de ferro e alumínio ($\text{Al}_{86}\text{Fe}_{14}$).

No difratograma da Torta de Zinco I (Figura 2.17) observou-se presença de zinco essencialmente na forma de sulfato de zinco hidratado – $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ – mineral wulfenite e como sulfeto (ZnS).

Figura 2.18 - Difratoograma de raio X da Torta de Zinco II (F)

No difratograma do material Pó de Escória (Figura 2.19), o zinco presente neste material esta preferencialmente nas formas silicatadas (Zn_2SiO_4) e óxido de Zn e Al (Al_2ZnO_4). Esta análise permitiu a identificação de ferro na forma de óxido (Fe_3O_4), silício na forma mineral de quartzo (SiO_2), aluminatos de cobre (CuAl_2O_4), óxido de manganês (MnO_2) e cálcio e alumino ligado a sulfato de silício ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_4$). A presença destes materiais nas formas silicatadas é pertinente ao processo de transformação destes materiais.

Figura 2.19 - Difratoograma de raios X do material Pó de Escória (U)

No minério de zinco (Figura 2.20), o Zn foi encontrado nas formas de silicato (Zn_2SiO_4). Outros elementos foram identificados, como o Fe na forma de óxido (Fe_2O_3) e ligando ao Mn na forma de óxido de Fe e Mn, além de Fe ligado a Pb na forma de óxido (PbFe_4O_7).

Figura 2.20 - Difratoograma de raios X do material Minério de Zinco (AB)

2.3.3 Composição mineralógica das fontes de zinco e cobre

No difratograma da Escória de latão I (Figura 2.21), o zinco está presente em formas oxidada (ZnO), associado ao cobre formando uma liga metálica (CuZn), na forma do mineral Ganita magnésiana (ZnAl₂O₄) e na forma do mineral Willemita (Zn₂SiO₄). Esta análise permitiu a identificação de chumbo na forma de fosfato de chumbo (Pb₂P₂O₇). A presença destes materiais nas formas silicatadas e em associações de ligas metálicas é pertinente ao processo de transformação destes materiais.

Figura 2.21 - Difratoograma de raios X da Escória de latão I (A)

No difratograma da Escória de Latão III (Figura 2.22), o zinco presente neste material esta preferencialmente nas formas oxidada (ZnO) e Cu e Al na forma de óxido (CuAl₂O₄).

Figura 2.22 - Difratoograma de raios X do material Escória de latão III (Q)

2.3.4 Composição mineralógica das fontes de cobre

Nos difratogramas da amostra do material Cu oxidado (Figura 2.23) estão presentes os minerais Cuprita (Cu_2O), Cobre metálico, liga metálica de cobre e zinco e o mineral Delafossita (CuFeO_2). A característica da composição deste mineral traduz o seu processo de geração, onde se evidencia além da presença de materiais de interesse agrônômico (óxidos de cobre), outros de menor disponibilidade às plantas como o elemento em sua forma metálica e/ou associado à outros metais em ligas.

Figura 2.23 - Difratoograma de raios X do Cu oxidado (Z)

No difratograma da amostra Torta de Cobre (K), o Cu está presente em formas ligadas ao sulfato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Esta composição é característica do processo de obtenção, uma vez que este material é gerado no processo de produção de sulfato de cobre (Figura 2.24).

Figura 2.24 - Difratoograma de raios X da Torta de cobre (K)

No minério de cobre (Figura 2.25), o Cu foi encontrado nas formas de sulfeto no mineral Calcopirita (CuFeS_2) e carbonato (CuCO_3). Este material foi coletado como uma fonte comercializada, ou seja, como minério processado, entretanto os resultados mostraram que o mesmo não passou por processo adequado.

A calcopirita é um minério comumente utilizado pelo setor produtivo e autorizado pelo MAPA (BRASIL, 2007a), desde que passe por processo de ustulação. O processo de ustulação, no caso dos minérios sulfetados, é fundamental para transformação dos micronutrientes presentes em formas assimiláveis pelas plantas e consiste na injeção de oxigênio a altas temperaturas com o objetivo de transformar os sulfetos em óxidos. Além disso, os minérios (inclusive os não sulfetados) devem ser utilizados somente para a produção de fertilizantes minerais complexos.

Figura 2.25 - Difratoograma de raios X do minério de cobre (AA)

A partir dos resultados obtidos nos difratogramas de raios X, os materiais secundários fornecedores de zinco foram agrupados conforme sua semelhança de matriz.

Materiais contendo óxidos de zinco como constituintes principais da matriz: Óxido de Zn industrial I, Óxido de Zn industrial II, Cinzas de Zn IV, Cinzas de Zn V (Figuras 2.8, 2.9, 2.13 e 2.14, respectivamente). Estes materiais apresentaram maior intensidade nos picos de óxidos de zinco, constituindo assim matérias primas “mais puras” de provável melhor eficiência.

Materiais contendo óxidos de zinco com constituintes principais, porém com outras formas de zinco (Silicatos, Aluminatos, Metal e Sulfatos): Cinza Zn VI, Cinzas de Zinco III, Cinza de Zn II, Cinzas de Zn I, Escória de latão II (Figura 2.15, 2.12, 2.11, 2.10, 2.16, respectivamente). Estes materiais embora contenham óxido de zinco em sua constituição, outras formas de zinco estão presentes e podem interferir na solubilidade e disponibilidade de nutrientes.

Materiais contendo outras formas de zinco como componentes principais (Sulfatos, Silicatos): Torta de Zn I, Torta de Zn II, Pó de Escória e Minério de Zn (Figura 2.17, 2.18, 2.19 e 2.20). Estas características ficaram mais evidentes quando associados aos parâmetros químicos de fluorescência de raios X (Tabela 2.8), principalmente os teores de SiO_4 , SO_3 , Al_2O_3 e PbO destes materiais.

Após a avaliação da composição destes materiais, duas fontes com composição de zinco em formas de silicatos e aluminatos foram escolhidos para passar por processo de acidulação parcial (10% ácido sulfúrico), Minério de Zinco e Pó de Escória.

O objetivo deste prévio tratamento foi avaliar o efeito deste tratamento na disponibilidade do zinco nos extratores ácido clorídrico e ácido cítrico e posteriormente avaliar se a possibilidade de uso nos experimentos de casa de vegetação. Este procedimento é similar ao que a indústria utiliza na produção de fertilizantes utilizando como base matérias primas similares às utilizadas neste trabalho.

2.3.5 Teores Totais dos Contaminantes Cd, Cr e Pb nas Fontes Avaliadas

2.3.5.1 Teores totais de cádmio

Para os teores de cádmio analisados nas 16 fontes estudadas os teores ficaram dentro dos limites estabelecidos pelo Ministério da Agricultura (BRASIL 2007) (Tabela 2.3). De maneira geral as maiores concentrações de Cd foram encontradas nas fontes Cinzas de Latão I, Cinza de Zn IV, Cinza de Zn V e Minério de Zn, com variabilidade em nas concentrações entre cada extrator dentro de cada fonte.

A análise dos teores extraídos independente das fontes permite verificar que na média os extratores não diferiram entre si. Este comportamento foi confirmado na análise de regressão linear, visto que o coeficiente angular da reta apresentada foi de 0,91 entre os métodos (EPA 3050B x HCl), 0,80 (EPA 3050B x Água Régia) e 0,91 (HCl x Água Régia) (Figura 2.26).

Tabela 2.3 - Teores totais de Cd em fertilizantes minerais e materiais secundários extraídos nos métodos USEPA 3050B, HCl, Água Régia.

Fontes	Teor HCl (%)		Limite MAPA	USEPA 3050B*	HCl	Água régia	Status**
	Zn	Cu	Cd (mg kg ⁻¹)				A ou R
Fontes de Zinco							
Escória latão II	26,76	-	401,4	5,21 a	5,15 a	5,26 a	A
Cinza Zn I	74,6	-	450	130 b	196,86 a	201,26 a	A
Torta de Zn I	28,3	-	424,5	28,33 b	44,80 a	4,43 c	A
Cinza Zn II	59,02	-	450	5,96 b	5,86 b	7,05 a	A
Cinza Zn III	60,06	-	450	4,87 a	3,80 a	4,70 a	A
Torta de Zn II	41,2	-	450	24,46 a	10,10 b	25,40 a	A
Cinza Zn IV	63,18	-	450	167,30 a	156,23 b	140,15 c	A
Cinza Zn V	60	-	450	233,30 ab	217,12 b	258,95 a	A
Cinza Zn VI	63,18	-	450	41,36 a	41,73 a	45,20 a	A
Pó de escória	14,4	-	216	4,86 a	7,50 a	6,63 a	A
Minério de Zn	39,21	-	450	112,87 c	176,63 b	258,43 a	A
Fontes de Zinco e Cobre							
Escória de latão I	25,3	14,7	450	18,61 a	14,73 b	15,51 b	A
Escória de latão III	61,34	13,1	450	55,83 a	63,40 a	57,03 a	A
Fontes de Cobre							
Cu oxidado	-	18,7	280,5	1,19 a	1,31 a	1,53 a	A
Torta Cu	-	7,9	118,5	1,19 a	1,31 a	1,53 a	A
Minério Cu	-	20,8	312	1,31 b	1,03 b	57,55 a	A

Médias seguidas da mesma letra, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey com 95% de probabilidade*Teor total obtido pelo método oficial do MAPA para contaminantes, ** Status A= aprovado e R = reprovado segundo limite máximo do MAPA

Figura 2.26 - Correlação entre os teores de Cd extraídos nos métodos USEPA 3050B (oficial MAPA), HCl e Água Régia

2.3.5.2 Teores totais de cromo

Os teores de cromo analisados nas 16 fontes estudadas ficaram dentro dos limites estabelecidos pelo Ministério da Agricultura (BRASIL 2007) (Tabela 2.4). Com concentrações relativamente baixas nas matrizes, o comportamento dos métodos foi similar nas amostras confirmado na análise de regressão linear, visto que o coeficiente angular da reta apresentada foi de 0,72 entre os métodos (EPA 3050B x HCl), 0,79 (EPA 3050B x Água Régia).

Os métodos HCl e Água Régia não se correlacionaram com, coeficiente angular de reta de 0,54. A não correlação, no entanto, revelou que a concentração obtida em HCl (1721 mg kg⁻¹) no material cobre oxidado, foi a mais próxima do valor obtido na composição

elementar por fluorescência de raios X , 1,22%. Entretanto, não foi possível identificar na composição mineralógica a fase em que o mineral estava presente.

Tabela 2.4 - Teores totais de Cr em fertilizantes minerais e materiais secundários extraídos nos métodos USEPA 3050B, HCl, Água Régia

Fontes	Teor HCl (%)		Limite MAPA	EPA 3050B*	HCl	Água régia	Status
	Zn	Cu		Cr (mg kg ⁻¹)			A ou R
Fontes de Zinco							
Escória latão II	26,76	-	13380	45,18 b	39,07 b	99,44 a	A
Cinza Zn I	74,6	-	37300	20,45 a	20,90 a	18,08 a	A
Torta de Zn I	28,3	-	14150	125.42 b	361,17 a	27,94 c	A
Cinza Zn II	59,02	-	29510	5,97 b	8,79 a	8,43 a	A
Cinza Zn III	60,06	-	30030	4,84 c	11,11 b	14,33 a	A
Torta de Zn II	41,2	-	20600	140,80 c	154,96 b	171,85 a	A
Cinza Zn IV	63,18	-	31590	7,09 a	7,82 a	7,13 a	A
Cinza Zn V	60	-	30000	13,76 a	14,01 a	13,76 a	A
Cinza Zn VI	63,18	-	31590	10,73 b	14,92 a	14,90 a	A
Pó de escória	14,4	-	7200	36,02 b	59,96 a	64,40 a	A
Minério de Zn	39,21	-	19605	5,0 a	9,5 a	9,6 a	A
Fontes de Zinco e Cobre							
Escória de latão I	25,3	14,7	20000	64,24 a	108,54 a	90,45 a	A
Escória de latão III	61,34	13,1	37220	126,27 b	197,70 a	81,20 a	A
Fontes de Cobre							
Cu oxidado	-	18,7	9350	246,82 b	1721,22 a	202,30 b	A
Torta de Cu	-	7,9	3950	16,68 a	12,60 b	10,83 b	A
Minério Cu	-	20,8	10400	7,46 b	7,01 b	10,73 a	A

Médias seguidas da mesma letra, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey com 95% de probabilidade*Teor total obtido pelo método oficial do MAPA para contaminantes, ** Status A= aprovado e R = reprovado segundo limite máximo do MAPA

Figura 2.27 - Correlação entre os teores de Cr extraídos nos métodos USEPA 3050B (oficial MAPA), HCl e Água Régia

2.3.5.3 Teores totais de chumbo

Das 16 fontes analisadas, apenas na Escória de Latão II o teor de chumbo (10775 mg kg⁻¹) ficou acima do estabelecido pelo órgão oficial. Ainda assim, as concentrações nos extratores HCl (12546 mg kg⁻¹) e Água Régia (21440 mg kg⁻¹) foram sensivelmente superiores, revelando que os métodos recuperaram maior quantidade de Pb na matriz, mais próximos aos valores obtidos na análise por fluorescência de raios X, 2,56% (Tabela 2.1). Na composição mineralógica deste material foi possível identificar o mineral fosfato de chumbo (Pb₃(PO₄)₂) (Figura 2.21), nesta forma química os extratores HCl e Água Régia foram mais eficientes na recuperação do elemento, sobretudo na Água Régia.

Da mesma forma, nas fontes Cinza de Zn I, Torta de Zn I e Cinza de Zn VI embora o valor no extrator oficial tenha ficado abaixo do limite máximo de 10000 mg kg^{-1} , nos extratores HCl e Água Régia, as recuperações foram superiores. Na Cinza de Zinco I, as recuperações foram 11193 e 11997 mg kg^{-1} nos extratores HCl e Água Régia, próximos aos valores obtidos na fluorescência de raios X ($1,66\%$) (Tabela 2.1). O Pb foi identificado na forma do mineral Cerussita ($\text{Pb}(\text{CO}_3)$) (Figura 2.10). Nesta forma química ambos extratores foram superiores ao método oficial do MAPA (Tabela 2.5).

Para a Cinza de Zn VI o comportamento foi semelhante, maiores recuperações no extrator água régia (19116 mg kg^{-1}) seguido pelo HCl (15010 mg kg^{-1}), porém, em relação ao teor do elemento obtido na fluorescência de raios X, $3,07\%$ (Tabela 2.1), as recuperações são no máximo metade do valor máximo teórico. Este fator está relacionada a matriz deste material secundário com o Pb na forma metálica, (Figura 2.15), nesta forma química o método oficial do MAPA teve o pior desempenho comparado aos outros extratores.

Na Torta de Zinco I, o comportamento foi diferente das cinzas e da escória de latão II, uma vez que o teor recuperado em HCl (11039 mg kg^{-1}) foi o método que mais se aproximou da quantificação obtida na fluorescência de raios X, $1,07\%$. Neste material o método Água régia teve o pior desempenho entre os extratores. A forma química identificada no material foi o oxisulfato de chumbo ($\text{Pb}_3\text{O}_2\text{SO}_4$) (Figura 2.17).

Embora existam diferenças marcantes quando analisados cada extrator dentro de cada fonte, ao correlacionarmos os extratores foi possível obter coeficientes angulares de reta significativos ($0,70$) entre os teores extraídos entre HCl e Água Régia (Figura 2.28).

Tabela 2.5 - Teores totais de Pb em fertilizantes minerais e materiais secundários extraídos nos métodos USEPA 3050B, HCl, Água Régia

Fontes	Teor HCl (%)		Limite MAPA	EPA 3050B*	HCl	Água régia	Status
	Zn	Cu	Pb (mg kg ⁻¹)				A ou R
Fontes de Zinco							
Escória latão II	26,76	-	10000	2541 a	1927 b	1708 c	A
Cinza Zn I	74,6	-	10000	7570 c	11193 b	11997 a	A
Torta de Zn I	28,3	-	10000	5860 b	11039 a	2183 c	A
Cinza Zn II	59,02	-	10000	2342 a	1979 b	2204 ab	A
Cinza Zn III	60,06	-	10000	1111 a	1114 a	1164 a	A
Torta de Zn II	41,2	-	10000	2098 b	2160 b	2426 a	A
Cinza Zn IV	63,18	-	10000	2664 b	7353 a	7409 a	A
Cinza Zn V	60	-	10000	708 b	702 b	901 a	A
Cinza Zn VI	63,18	-	10000	2786 c	15010 b	19116 a	A
Pó de escória	14,4	-	10000	2581 b	2533 b	4257 a	A
Minério de Zn	39,21	-	10000	3036 c	4671 a	7681 a	A
Fontes de Zinco e Cobre							
Escória de latão I	25,3	14,7	10000	10775 c	12546 b	21440 a	R
Escória de latão III	61,34	13,1	10000	6793 a	4649 b	5383 b	A
Fontes de Cobre							
Cu oxidado	-	18,7	10000	2454 b	5972 a	2771 b	A
Torta Cu	-	7,9	5925	196 b	303 a	277 ab	A
Minério Cu	-	20,8	10000	411 b	313 b	1378 a	A

Médias seguidas da mesma letra, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey com 95% de probabilidade*Teor total obtido pelo método oficial do MAPA para contaminantes, ** Status A= aprovado e R = reprovado segundo limite máximo do MAPA

Figura 2.28 - Correlação entre os teores de Pb extraídos nos métodos USEPA 3050B (oficial MAPA), HCl e Água Régia

2.3.6 Teores de Zn extraídos no método ácido cítrico 2%.

Analisando a solubilidade das fontes de Zn no extrator ácido cítrico, quatro fontes foram aprovadas pela regra da solubilidade mínima de 60% no extrator ácido cítrico a 2% (AC 2%) em relação ao teor total. (Tabela 2.7).

Os materiais escória de latão II, cinzas de Zn I, torta de Zn I, cinza de Zn II, cinza de Zn III e cinza de Zn IV não atingiram a solubilidade mínima exigida. Todas as Cinzas de Zinco reprovadas no critério do segundo extrator tem em comum a concentrações elevadas de zinco (>59%) extraídos em ácido clorídrico concentrado, resultados semelhantes foram verificados por Souza (2011) ao avaliar 7 materiais secundários e 9 fertilizantes comerciais

fontes de zinco, todas as fontes que continham em sua composição óxido de zinco e teores extraídos em HCl maiores que 60% foram reprovados no segundo extrator ácido cítrico 2%.

Para a amostra de Escória de latão II, pode-se justificar a solubilidade mínima não atingida pela alta porcentagem de SiO_2 (45%) e das formas de silicato de zinco, que pode ter influenciado na solubilidade do zinco no extrator. Recentemente Souza (2011) ao avaliar o segundo extrator CNA para materiais secundários fontes de cobre e fertilizantes comerciais, verificou que quatro fontes, 3 escórias e 1 fertilizante comercial, foram reprovados neste parâmetro. Esta oclusão do nutriente torna-se difícil sua desestruturação por ácidos de menor força oxidativa, comprometendo sua disponibilidade (MOURA, 2010).

Os materiais secundários minério de Zn, torta de Zn II, cinza de Zn VI e pó de escória atingiram a solubilidade mínima exigida no segundo extrator (Tabela 2.12). De acordo com o difratogramas de raios X, O Zn presente nesses materiais estavam na forma de silicatos para o minério (Figura 2.20) e pó de escória (Figura 2.19) e na forma de sulfato para torta de Zn I (Figura 2.18), com teor de ZnO entre 16 e 20% (Tabela 2.7), Para a cinza de Zn VI, com matriz química mista de sulfato e óxido de Zn (Figura 2.15), o teor de ZnO foi de 57% (Tabela 2.7).

Desta forma, o fator determinante na aprovação ou reprovação dos materiais neste critério é relacionado em maior grau a concentração de zinco (>59% (extraído em HCl) o procedimento de fervura subestima os resultados) do que a matriz do material, que foi influenciado apenas na Escória de Latão II.

O procedimento oficial de extração em Ácido Cítrico 2% com fervura foi criado para diferenciar matérias primas com baixa qualidade, que obtinham valores considerados adequados quando extraídos em HCl (teor total), entretanto, matérias primas secundárias ou que não apresentam em sua matriz o zinco na forma de óxido de zinco em concentrações superiores a 60%, podem apresentar valores inferiores ao necessário, (60% em relação ao teor total), porém, estes materiais são consagrados pela alta eficiência em fornecer Zn ao sistema solo planta.

No procedimento de extração com fervura, adotado como oficial, forma-se no fundo do Becker uma pastilha concentrada da matéria-prima, esta fase sólida formada dificulta a dissolução da matriz resultando em resultados inferiores ao esperado.

A fim de investigar tais fatos procedeu-se o mesmo procedimento de extração com fervura variando apenas a concentração do ácido nas seguintes proporções (1%, 2%, 4%, 6%) com a hipótese de que a quantidade de ácido seria insuficiente para estas matrizes (Tabela 2.6).

Embora o teor extraído tenha aumentado com o aumento na concentração de ácido (Tabela 2.6), isto pode não explicar a hipótese de concentração baixa do extrator (2%), uma vez que alguns trabalhos (ALCARDE; VALE, 2002) ao utilizar a mesma concentração de ácido (2%), mas em procedimentos distintos, fervura e agitação por 1h, demonstraram que a maior extração ocorria no procedimento por agitação, eliminando portanto o fenômeno da formação da pastilha concentrada no procedimento de fervura. Desta forma, a combinação da agitação durante o aquecimento para materiais com concentração de zinco superior a 60% deve ser adotado para garantir a solubilidade na extração por fervura em Ac. Cítrico 2%.

O procedimento de acidulação com ácido sulfúrico a 10% na fonte Minério de Zinco, resultou em concentrações maiores de zinco extraído em HCl e maior concentração de zinco em ácido cítrico. Este material será utilizado nas avaliações de eficiência agrônômica.

Tabela 2.6 - Extração de Zn em concentrações de Ácido Cítrico

Material (% Zn)	Ácido Cítrico (g L ⁻¹)			
	10	20	40	60
Óxido de Zinco industrial I (99,9%)	221,92	239,80	543,20	873,40
Cinza de zinco (70%)	113,12	296,00	388,00	800,60

Tabela 2.7 - Solubilidade exigida pelo MAPA e observada para as fontes de Zn usando o extrator ácido cítrico (AC)

Fontes	Extração em HCl	Exigência MAPA AC	Teor disponível AC	Zn em AC em relação ao total	Status A ou R ¹
	-----%				
Minério Zn	19,06	11,44	18,93	99,32	A
Minério Zn*	39,21	23,53	26,07	66,50	A
Escória de latão II	26,76	16,06	10,07	37,60	R
Cinza de Zn I	70,80	42,48	38,04	53,72	R
Torta Zn I	28,30	16,98	24,30	85,86	A
Cinza Zn II	59,02	35,40	20,20	34,00	R
Cinza Zn III	60,06	36,00	26,60	44,30	R
Cinza Zn IV	63,18	37,90	21,20	33,55	R
Cinza Zn VI	50,00	35,40	45,60	91,20	A
Pó de Escória	14,40	8,60	15,20	105,60	A

¹ A: aprovado; R: reprovado * fontes tratadas com 10% ácido sulfúrico concentrado

2.3.7 Teores de Cu e Zn extraídos no método AC 2% e CNA + Água (1:1) (Fontes binárias)

A escória de latão I e III não atingiram a solubilidade mínima de 60% em relação ao teor total para a concentração de Zn (Tabela 2.8).

Na Escória de latão I houve provável efeito da matriz na solubilidade do zinco no extrator, o zinco presente neste material esta em formas oxidadas (ZnO), associado ao cobre formando uma liga metálica Cu-Zn, ao Al na forma do mineral Ganita magnésiana (ZnAl_2O_4) e ao Si na forma do mineral Willemite (Zn_2SiO_4) (Figura 2.21).

A reprovação da escória de Latão III, entretanto, esta relacionado a inabilidade do procedimento de fervura, em extrair adequadamente zinco de matrizes com concentrações superiores a 60%.

Tabela 2.8 - Solubilidade exigida pelo MAPA e observada para as fontes de Cu e Zn usando o extrator CNA para Cu e ácido cítrico (AC) para Zn

Fontes	Extração em HCl		Exigência MAPA		Teor disponível		Segundo extrator em relação ao total		Status A ou R ¹	
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
	-----%-----									
Escória de latão I	14,7	25,3	8,82	15,18	5,6	14,6	99,3	57,7	A	R
Escória de latão III	13,10	61,34	7,86	36,80	10,4	5,74	79,38	9,35	A	R

¹ A: aprovado; R: reprovado

2.3.8 Teores de Cu extraídos no método CNA + Água (1:1), oficial MAPA.

As tres fontes foram aprovadas pela regra da solubilidade mínima de 60% em relação ao teor de Cu extraído em HCl (Tabela 2.9). A extração de Cu por CNA+água é mais eficiente devido ao pH 7 do CNA, com predominância do citrato, o qual, na presença de cátions polivalentes, forma complexos mais estáveis na forma Cu-citrato em relação ao extrator AC 2%, pH 2,3, que forma C-H₃citrato (ALCARDE; PONCHIO, 1979).

Tabela 2.9 - Solubilidade exigida pelo MAPA e observada para as fontes de Cu usando o extrator CNA + água (1:1)

Fontes	Extração em HCl	Exigência MAPA CNA	Teor disponível CNA	Cu em CNA em relação ao total	Status A ou R ¹
	-----%-----				
Cu oxidado	18,7	11,3	22,2	117,5	A
Torta de cobre	7,9	4,2	12,2	175,7	A
Minério de cobre	20,8	13,2	14,8	67,3	A

¹A: aprovado; R: reprovado

2.4 Conclusões

Os materiais secundários apresentaram grande variabilidade quanto à composição mineralógica e elemental, mesmo quando originados em processos similares.

O método do segundo extrator é ineficiente para materiais com altas concentrações de zinco e para matrizes com alta concentração de silicatos.

As formas químicas de Pb identificadas nos materiais secundários interferem na quantificação do elemento nos extratores utilizados. O método oficial 3050B subestimou a concentração deste elemento em 4 materiais secundários.

Referências

ACCIOLY, A.M.A. **Pó de forno de siderurgia como fonte de micronutrientes e seu efeito no solo e na planta**. 1996. 70 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1996.

ALCARDE, J.C.; VALE, F. Solubilidade de micronutrientes contidos em formulações de fertilizantes, em extratores químicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 2, p. 363-372, 2003.

AMARAL-SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 21, n. 1, p. 9-16, 1997.

ANDERSON, W.B.; PARKPIAN, P. Effect of soil applied iron by product on micronutrient concentration in sorghum cultivars. **Journal of Plant Nutrition**, Lexington, v. 7, p. 1333-1343, 1998.

BASTOS, A.R.R. **Avaliação da solubilidade de cobre e manganês em fertilizantes e da disponibilidade desses nutrientes a plantas de arroz**. 2004. 188 p. Tese (Doutorado Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2004.

BASTOS, A.R.R.; CARVALHO, J.G.; LOPES, A.S.; ALCARDE, J.C.; Métodos de extração para quantificação e cobre disponível em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 229-236, 2007a.

BASTOS, A.R.R.; CARVALHO, J.G.; FERREIRA, E.V.O.; JÚNIOR, L.A.F.; ALCARDE, J.C.; Métodos para quantificação de manganês disponível em fertilizantes. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1616-1622, 2007b.

BRASIL. Ministério da Agricultura. **Análises de corretivos, fertilizantes e inoculantes: métodos oficiais**. Brasília: Laboratório Nacional de Referência Vegetal; Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, 1983. 104 p.

_____. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa SDA No 27, de 05 de junho de 2006. Dispõe sobre as concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas. **Diário Oficial da União**, Brasília, 09 jun.2006. Seção 1, p. 15-16.

_____. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa MAPA Nº 5, de 23 de fevereiro de 2007. Dispõe sobre os materiais autorizados para o uso como fertilizantes. **Diário Oficial da União**, Brasília, 01 mar. 2007a. Anexo II, 5 p.

_____. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa SDA No 24, de 20 de julho de 2007. Dispõe sobre os métodos analíticos reconhecidos para determinação de metais pesados tóxicos em fertilizantes, corretivos agrícolas, condicionadores do solo e substratos para plantas. **Diário Oficial da União**, Brasília, 21 jul. 2007b. Seção 1, p. 23.

GÁZQUEZ, M.J.; BOLÍVAR J.P; GARCÍA-TENORIO R; VACA F. Physicochemical characterization of raw materials and co-products from the titanium dioxide industry. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 166, p. 1429-1440, 2009.

GOMIDE, I. Materiais secundários com potencial de utilização na produção de fertilizantes micronutrientes. In: REUNIÃO ORDINÁRIA DO GRUPO DE TRABALHO INTERINSTITUCIONAL SOBRE USO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS INDICADOS COMO MATÉRIA PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE PRODUTOS FORNECEDORES DE MICRONUTRIENTES UTILIZADOS COMO INSUMO AGRÍCOLA, 4., 2009, São Paulo. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/reunalt.cfm?cod_reuniao=1143>. Acesso em: 25 jul. 2013.

INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE. **Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754**. Eggenstein-Leopoldshafen, 2007.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **ICCD PDF-2 inorganic database**. Newton Square, 2003. 1485 p.

MORAES, M.F. **Micronutrientes e metais pesados tóxicos: do fertilizante ao produto agrícola**. 2009. 108 p. Tese (Doutorado em Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

MORTVEDT, J.J. Micronutrients fertilizer technology. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M.; WELCH, R.M. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p. 523-548.

MOURA, T.A. de. **Fontes de zinco e cobre de origem secundária: caracterização, solubilidade e disponibilidade à plantas de arroz**. 2010. 103 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

POMPÉIA, S. Uso de produtos secundários como fonte de micronutrientes na fabricação de fertilizantes. In: WORKSHOP MATERIAIS SECUNDÁRIOS E A INDÚSTRIA DE MICRONUTRIENTES, 2008, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ANDA, 2008. p. 31.

RAIJ, B. van. Pesquisa e desenvolvimento em micronutrientes e metais pesados. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. cap. 1, p. 1-11.

RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. **Talanta**, Salt Lake City, v. 46, p. 449-455, 1998.

SILVA, F.A.M. **Fracionamento e biodisponibilidade de metais para o feijoeiro em solos tratados com pó de forno de aciaria elétrica**. 1999. 80 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1999.

SOUZA, C.P.C. de. **Disponibilidade de cobre e zinco em fertilizantes minerais e materiais secundários**. 2011. 181 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, 2011.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3050 B**. 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em: 01 fev. 2014.

_____. **Method 3051a 1998**: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Disponível em: <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em: 01 fev. 2014.

VALE, F. **Avaliação química da disponibilidade dos micronutrientes contidos nos fertilizantes**. 1997. 67 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

_____. **Avaliação e caracterização da disponibilidade de boro e zinco contidos em fertilizantes**. 2001. 170 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

VALE, F.; ALCARDE, J.C. Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 441-451, 1999.

_____. Extratores para avaliar a disponibilidade do zinco em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 655-662, 2002.

X'PERT highsore plus program: version 2.2.4.111; PANalytical.Almelo, 2007.

3 DISPONIBILIDADE DE ZINCO, COBRE E METAIS PESADOS TÓXICOS A PLANTAS DE ARROZ DE TERRAS ALTAS EM DOIS CULTIVOS

Resumo

A eficiência agrônômica de materiais secundários pode variar com a diversidade de compostos que pode existir dentro de determinada matriz. Óxidos pró análise (óxidos de zinco e cobre) foram utilizados como fontes padrão em experimentos conduzidos em vasos sob Latossolo Vermelho distroférrico, por dois ciclos consecutivos, com objetivo de avaliar os efeitos da aplicação de 11 materiais secundários divididos em 9 fontes de zinco com diferentes composições mineralógicas (Escória de Latão II, Minério de Zn acidificado, Cinza de Zn I, II, IV, VI, Torta de Zn I, Pó de Escória e Pó de Escória acidulado) e 2 fontes binárias (Escória de Latão I e III) contendo diferentes concentrações de Zn e Cu em quatro diferentes doses (6; 9; 12; 18 kg ha⁻¹ Zn) na eficiência em fornecer nutrientes e potencial de contaminação do solo e planta. No experimento de fontes de Zn, o padrão utilizado foi o óxido de zinco pró análise e para as fontes binárias o padrão foi uma mistura de óxido de cobre + óxido de zinco pró análise correspondente a composição de cada escória. Determinou-se o efeito da aplicação dos materiais na cultura do arroz, cultivar BRS Sertaneja, através do teor de Zn, Cu, Pb, Ba, Cd e Cr no solo, índice de eficiência relativa para zinco e cobre, concentração de zinco, chumbo e cádmio nos grãos, produção de matéria seca de parte vegetativa e grãos, acúmulo de cobre e zinco pela planta de arroz na parte vegetativa e grãos e índice de eficiência agrônômica. Foi avaliada a correlação da solubilidade de Zn e Cu em extratores com o acúmulo total do nutriente na planta. Os resultados obtidos permitem concluir que o IEA é semelhante ou superior à fonte padrão óxido de zinco, para todos os materiais secundários avaliados no primeiro cultivo de arroz. Matrizes com zinco de baixa disponibilidade, Pó de escória, Pó de escória acidulado a 10% e Torta de Zn disponibilizaram menores quantidades de zinco no solo sem, no entanto, comprometer o IEA. As fontes Cinza de Zinco I e Escória de Latão I apresentaram menor efeito residual e menor IEA no segundo cultivo de arroz. O IEA das demais fontes foi semelhante ou superior à fonte padrão Óxido de Zn no segundo cultivo de arroz. As fontes binárias são eficientes em disponibilizar cobre e zinco ao solo em relação a suas respectivas misturas, bem como atingir IEA, semelhante ou superior a suas respectivas misturas no primeiro cultivo de arroz. A fonte Escória de Latão III tem efeito residual inferior a sua mistura pró análise na avaliação do IEA em relação à sua fonte padrão no segundo cultivo de arroz. Nos dois cultivos avaliados as fontes e doses dos materiais secundários não aumentaram os teores dos metais pesados tóxicos no solo e nos grãos de arroz. Avaliadas separadamente, apenas a fonte Escória de latão III apresentou correlação significativa com os teores de Cu extraídos por citrato neutro de amônio para o nutriente Cu e AC 2% para o nutriente Zn.

Palavras-chave: Materiais secundários; Eficiência agrônômica; Elementos traço; Micronutrientes

Abstract

The agronomic efficiency of secondary materials can vary with the diversity of compounds that can exist within a particular matrix. Pro analysis oxides (zinc and copper oxides) were used as standard sources in experiments conducted in pots in Oxisol over two consecutive cycles, in order to evaluate the effects of 11 secondary materials, split into 9 zinc sources with different mineralogical compositions (Slag Brass II, Zn Ore acidified, Zn Ash I,

II, IV, VI, Filter Pie Zn I, Slag Powder and Slag Powder acidulated) and two binary sources (Slag Brass I and III) containing different concentrations of Zn and Cu in four different rates (6, 9, 12, 18 kg ha⁻¹ Zn) on the efficiency to provide nutrients and potential contamination of soil and plant. In the Zn sources trial, the standard used was pro analysis zinc oxide, for binary sources the standard was a mixture of pro analysis copper + zinc oxide corresponding to the composition of each slag. It was determined the effect of these materials on rice, BRS Sertaneja through the content of Zn, Cu, Pb, Ba, Cd and Cr in the soil, relative efficiency index to copper and zinc, concentration of zinc, lead and cadmium grains, dry matter production of vegetative parts and grain, accumulation of copper and zinc by rice plant in vegetative parts and grain and agronomic efficiency index. The solubility of Zn and Cu in different extractants was correlated with the total accumulation of nutrients in the plant. The results suggest that the AEI is similar or superior to standard font zinc oxide, for all secondary materials evaluated in the first rice crop. Matrices with low zinc availability, slag powder, slag powder 10% sulfuric acid have provided lower amounts of Zn in soil without, however compromise the AEI. The Zinc Ash I and Slag Brass II sources had reduced residual effect and lower AEI in the second crop of rice. The AEI from other sources is similar or superior to standard Zn Oxide in the second crop of rice. The binary sources are effective on delivering Cu and Zn to soil compared to their respective mixtures, reaching AEI similar to or greater than their respective mixtures for the first crop of rice. The source Slag Brass III has lower residual effect its blend pro analysis in evaluating the AEI regarding your default font for the second crop of rice. In both crops evaluated the sources and rates of secondary materials did not increase the contents of toxic heavy metals in soil and rice grains. Evaluated separately, only the source Slag Brass III correlated significantly with the levels of Cu extracted by neutral ammonium citrate for nutrient Cu and AC 2% for Zn nutrient.

Keywords: Secondary materials; Agronomic efficiency; Trace Elements; Micronutrients

3.1 Introdução

Os nutrientes contidos nos fertilizantes podem reagir com o solo e, consequentemente, ter sua disponibilidade diminuída para as plantas. A velocidade de tais reações químicas pode diferir consideravelmente com o fertilizante utilizado, o ambiente solo, além do fator planta.

A concentração de metais pesados tóxicos nas plantas é resultado da sua abundância no meio, ou seja, solo, água e ar. Diversos processos podem influenciar no acúmulo destes nas plantas como absorção, processos metabólicos, deficiência e toxidez, competição, interação iônica e genética. Alguns metais pesados não tóxicos como o Cu, Fe, Mn, Mo e Zn são elementos chave no metabolismo enzimático das plantas (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). O zinco é o micronutriente de maior deficiência no mundo afetando principalmente as culturas do milho, arroz e trigo e citros. O cobre está em quarto lugar nesta lista, apresentando deficiência com mais severidade em regiões como Austrália e Europa (ALLOWAY, 2008).

Muitas práticas culturais que envolvem o aumento de produtividade nos cultivos podem aumentar o risco de deficiência destes nutrientes, como a extensa escala de aplicação de N, P, K e S sem concentrações adequadas de micronutrientes na fórmula, calagem, fontes de nutrientes em formas não disponíveis, entre outros fatores relativos às transformações químicas no solo e interação entre os nutrientes.

Com o aumento da produtividade associado à maior remoção de nutrientes diminuíram as reservas de micronutrientes do solo (GUPTA; KENING; SYIUAN, 2008). Pesquisas com biofortificação de cereais com zinco, ferro e outros nutrientes ganham visibilidade internacional a fim de proporcionar consumo de alimentos de melhor qualidade nutricional.

A possibilidade da reutilização de materiais secundários de processos industriais recentemente ganhou impulso de novas pesquisas, considerando os esforços em programas para aumentar a ingestão de alimentos com maiores concentrações de micronutrientes, sobretudo zinco, e esforços da indústria em obter matérias primas de qualidade de forma mais acessível.

Fageria (2002) estudando a importância de micronutrientes em culturas anuais e a interação entre os micronutrientes mostrou a variedade nas respostas dos diferentes cultivos a aplicação de micronutrientes, o arroz de terras altas foi o cultivo que apresentou resposta significativa as fertilizações com zinco e cobre.

O bioma do Cerrado apresenta grande potencial para produção de grãos, porém a deficiência por micronutrientes nestes solos torna-se um fator limitante a produção (GALRÃO, 1991; COUTO; KLAMT, 1999, GALRÃO, 1999; FAGERIA et al., 2002).

A deficiência de zinco em solos de cerrados está associada a baixos teores do elemento nos solos altamente intemperizados característicos da região agravado pelo aumento do pH do solo pela calagem. A mobilidade do Zn nos solos tem o pH como fator de maior influência na disponibilidade do nutriente a planta, aumentando –se o pH acima de 5,5 o Zn é adsorvido por hidróxidos de Al, Fe, e Mn, diminuindo sua disponibilidade (FAGERIA; STONE 2008). Na avaliação da fertilidade dos solos, teores de 0 – 0,5, 0,6 – 1,2 e > 1,2 mg.dm⁻³, extraídos por DTPA, são considerados respectivamente baixo, médio e alto (RAIJ et al., 2001).

Na planta o zinco é um importante constituinte de enzimas envolvidas na síntese de carboidratos e proteínas, na manutenção da integridade das membranas, regulação da síntese de auxina e formação do pólen (ALLOWAY, 2008). A ação do Zn na isoenzima superóxido desmutase (SD) (Cu-Zn-SOD) foi explicada por Marschner e Cakmak (1989) e por Cakmak (2000). Essa enzima desempenha papel importante na remoção dos radicais superóxido (O₂) e, portanto, na proteção das membranas e das proteínas contra a oxidação. O Zn controla a

geração de radicais tóxicos de O_2 por sua interferência na oxidação de NADPH, bem como pela captação de radicais de O_2 em seu papel na enzima Cu-Zn-SOD. Sob deficiência de Zn, a geração de O_2 é aumentada e há elevação da permeabilidade da membrana plasmática.

Na forma granulada os micronutrientes têm sua eficiência agronômica diretamente relacionada com sua solubilidade em água, vários autores sugerem que o teor entre 35 a 50% do Zn contido nos fertilizantes na forma granular seja solúvel em água para ser efetivo no fornecimento deste nutriente (MORTVEDT, 1992; AMRANI; WESTFALL; PETERSON, 1999; GANGLOFF et al., 2000, 2002, 2006; WESTFALL et al., 2005).

Shaver et al. (2006) avaliaram a eficiência de três fontes de zinco na forma granular, $ZnSO_4$, ZnO_{x56} e óxido de zinco derivado de material secundário (37,6% de zinco total e 6% solúvel em água) em quatro cultivos sucessivos de milho, concluindo que as fontes com baixa solubilidade em água não apresentaram efeito positivo significativo no tempo na disponibilidade e acúmulo do nutriente na planta. Oliveira et. al., (2003) analisou doses de zinco via oxissulfato em pó, 0,84 mm (ABNT 20), (24,9% de Zn totais sendo 69% solúvel em água) e granulado que resultaram em eficiência semelhante ao sulfato de zinco na produção de grãos para os cultivares IAC 165 e IAC 202 e correlação significativa entre as doses aplicadas (0, 1, 2, 5 e 10 $mg.dm^{-3}$) e os teores no solo.

Mortvedt e Gilkes (1993), analisaram a eficiência de óxido e sulfato de zinco em solos alcalinos, os quais sugerem que a primeira fonte é menos efetiva mesmo estas sendo aplicadas na forma de pó, nestas condições de solo. Por outro lado, Brennan e Bolland (2006) trabalhando com solos ácidos (pH 5,5) e alcalinos (pH 7,5) do sudeste da Austrália confirmaram a baixa eficiência do óxido de zinco em condições alcalinas, porem em solos ácidos o óxido de zinco apresentou eficiência relativa igual a fonte sulfato no fornecimento de zinco a planta e na produção de matéria seca. Nesta condição experimental as duas fontes foram fornecidas na forma de pó passando por peneira de 300 Mesh, 0,040mm. Galvão (1994), avaliou o fornecimento de diversas fontes solúveis e insolúveis em diferentes formas de aplicação verificando que mesmo uma fonte insolúvel como o óxido de zinco (80% Zn), 1kg ZnO por 20 kg de sementes, atingiu produções de $6,5t.ha^{-1}$ em comparação, no segundo e terceiros cultivos, com $3,88 t.ha^{-1}$ como tratamento sem zinco, porem com menor eficiência quando comparado a fonte solúvel aplicada a lanço, $7,36t ha^{-1}$.

Vale e Alcarde (2002), comparando a solubilidade e eficiência de diferentes materiais, incluindo um “resíduo” moído, mostraram que as plantas que receberam este material apresentaram eficiência agronômica de 83% em relação à fonte padrão, sulfato de zinco. No

mesmo trabalho a fonte óxido de zinco pró análise apresentou 90% de eficiência agronômica em relação à mesma fonte padrão.

Moura (2010), comparando dois materiais secundários fornecedores de zinco e cobre, mostraram que embora materiais com eficiência agronômica de 92%, em relação à fonte padrão óxido de zinco, não atendiam ao critério de solubilidade no segundo extrator, exigido pela legislação de fertilizantes do MAPA (BRASIL, 2007). Resultados semelhantes foram obtidos recentemente por Souza (2011) que avaliou a eficiência de diferentes materiais secundários e fertilizante comerciais em fornecer os micronutrientes cobre e zinco a plantas de trigo e milho, estes materiais apresentaram eficiência agronômica adequados ou mesmo superiores a fonte padrão utilizada.

Desta forma os objetivos deste estudo foram (i) avaliar o efeito da adição de materiais secundários na eficiência agronômica destas fontes em relação a fonte padrão em condições de casa-de-vegetação; (ii) avaliar o efeito da adição de materiais secundários em disponibilizar micronutrientes ao solo em relação a fonte padrão; (iii) verificar a inocuidade destes materiais em relação aos metais pesado tóxicos no solo e planta, (iv) verificar se o método do segundo extrator é adequado para garantir a eficiência agronômica no fornecimento de micronutrientes. Tendo como hipóteses que (i) a variação da composição mineralógica dos materiais secundários, afeta a eficiência agronômica das fontes; (ii) a variação da composição mineralógica dos materiais secundários afeta a disponibilidade de micronutrientes ao solo; (iii) as concentrações de metais pesados tóxicos nos materiais secundários contaminam os grãos de arroz; (iv) a solubilidade de 60% no segundo extrator ácido cítrico para concentração de zinco e citrato neutro de amônio para concentração de cobre, garante a eficiência de fontes micronutrientes.

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Local e Solo

O experimento foi desenvolvido em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo da Universidade de São Paulo (ESALQ/USP). O preparo da amostra e análises foi realizado no Laboratório de Análises Ambientais do Departamento de Ciência do Solo (ESALQ/USP), Piracicaba, SP. Foram utilizadas amostras de um Latossolo Vermelho Escuro (LV) distroférico, textura argilosa coletada por técnicos da Fundação Mato Grosso em Rondonópolis-MT.

3.2.2 Caracterização física e química do solo

Foram determinados pH (CaCl_2), matéria orgânica, fósforo, enxofre (VITTI, 1998) cátions trocáveis e micronutrientes (RAIJ et al., 2001). O boro foi extraído com água quente e Cu, Fe, Mn e Zn por extração com DTPA (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Características químicas do solo usado no experimento

Variáveis	Solo – Latossolo Vermelho
pH (CaCl_2)	4,2
Matéria Orgânica (g.dm^{-3})	27
P (mg.dm^{-3}) ⁽¹⁾	5
S (mg.dm^{-3})	5
K ($\text{mmol}_c.\text{dm}^{-3}$)	0,8
Ca ($\text{mmol}_c.\text{dm}^{-3}$)	2
Mg ($\text{mmol}_c.\text{dm}^{-3}$)	1
Al ($\text{mmol}_c.\text{dm}^{-3}$)	14
H + Al ($\text{mmol}_c.\text{dm}^{-3}$)	80
SB ($\text{mmol}_c.\text{dm}^{-3}$)	3,8
CTC ($\text{mmol}_c.\text{dm}^{-3}$)	83,8
V (%)	5
B (mg.dm^{-3})	<0,1
Cu (mg.dm^{-3})	0,2
Fe (mg.dm^{-3})	50
Mn (mg.dm^{-3})	4,1
Zn (mg.dm^{-3})	0,2
Argila (g.kg^{-1})	540
Silte (g.kg^{-1})	20
Areia (g.kg^{-1})	440

⁽¹⁾ Extratores: B = água quente; P, K, Ca e Mg = resina; Al = KCl; Micronutrientes = DTPA; Acidez potencial (H+Al) = tampão SMP; Granulometria = método da pipeta

3.2.3 Tratamentos e delineamento experimental

Após a caracterização dos materiais por DRX, FRX e teor extraído em HCl, optou-se por agrupar os materiais que apresentavam processos de geração semelhantes e que tivessem

sua matriz e concentração também semelhantes, viabilizando assim o estudo em casa de vegetação com variação de doses. Desta forma, obteve-se 3 grupos, correspondendo a 2 experimentos, sendo: Experimento 1 – para as fontes contendo exclusivamente Zn (Tabela 3.2) e Experimento 2 – para fontes binárias, contendo Zn e Cu (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 - Descrição das fontes e doses utilizadas nas fontes de zinco

Material	Zn (kg ha ⁻¹)	Nome material	Zn (%)
Experimento 1 – Fontes de Zn			
ZnO - PA	(0 - 6,0 - 9,0 - 12,0 - 18,0)	Óxido de Zn P.A.	99
B	(0 - 6,0 - 9,0 - 12,0 - 18,0)	Escória de latão II	26,7
C	(0 - 6,0 - 9,0 - 12,0 - 18,0)	Cinzas de Zinco I	74,6
F	(0 - 6,0 - 9,0 - 12,0 - 18,0)	Torta de Zinco I	28,3
I	(0 - 6,0 - 9,0 - 12,0 - 18,0)	Cinzas de Zinco II	59
R	(0 - 6,0 - 9,0 - 12,0 - 18,0)	Cinzas de Zn IV	63,1
T	(0 - 6,0 - 9,0 - 12,0 - 18,0)	Cinzas de Zn VI	59
U	(0 - 6,0 - 9,0 - 12,0 - 18,0)	Pó de Escória	14,4
U*	(0 - 6,0 - 9,0 - 12,0 - 18,0)	Pó de Escória*	14,4
AB*	(0 - 6,0 - 9,0 - 12,0 - 18,0)	Minério de Zinco*	39,2

*Fontes tratadas com ácido sulfúrico 10%

Tabela 3.3 - Descrição das fontes e doses utilizadas nas fontes binárias

Material	Zn (kg ha ⁻¹)	Nome material	Zn %	Cu %
Experimento 2 – Fontes de Zn e Cu				
MPA	(0 - 6,0 - 9,0 - 12,0 - 18,0)	Escória de latão I	25,3	14,7
A	(0 - 6,0 - 9,0 - 12,0 - 18,0)	Óxido Cu e Zn P.A. Escória de latão I		
MPQ	(0 - 6,0 - 9,0 - 12,0 - 18,0)	Escória de latão III	61,3	13,1
Q	(0 - 6,0 - 9,0 - 12,0 - 18,0)	Óxido Cu e Zn P.A. Escória de latão III		

As plantas de arroz foram conduzidas em vasos plásticos revestidos com sacos plásticos contendo 4 kg de terra fina seca ao ar (TFSA) com 3 repetições. Dez sementes de arroz cultivar BRS Sertaneja foram semeadas em cada vaso e o desbaste foi realizado para quatro plantas por vaso em cada cultivo de arroz.

O solo foi corrigido para atingir saturação (V) de 50% com mistura de carbonato de cálcio e magnésio na relação 3:1, no segundo cultivo não foi realizada correção de solo. No primeiro cultivo os nutrientes foram aplicados nas doses de 50 mg dm⁻³ de N, 200 mg dm⁻³ de P, 50 mg dm⁻³ de K e 50 mg dm⁻³ de S na forma de MAP para N e P e, sulfato de potássio para K e S, em todos os vasos. Os micronutrientes foram adicionados nas quantidades de 1,0 mg dm⁻³ de B, 0,1 mg dm⁻³ de Co, 5,0 mg dm⁻³ de Cl, 0,15 mg dm⁻³ de Mo, 5,0 mg dm⁻³ de Mn e 3,0 mg dm⁻³ de Zn em todos os vasos. Outras duas adubações de cobertura foram

realizadas em todos os vasos, na fase de perfilhamento pleno e início do florescimento, contendo 50 mg dm^{-3} de N, na forma de ureia e, 50 mg dm^{-3} de K, na forma de sulfato de potássio. Os vasos foram supridos diariamente com água sob sistema de irrigação por gotejamento com água destilada e o solo mantido a 70% da sua capacidade de retenção.

A parte vegetativa foi cortada rente ao solo aos 110 dias após a semeadura e secas em estufa com circulação forçada de ar a 60°C por 72 horas, pesadas e moídas em moinho tipo Willey (peneiras de 20 mesh). Os grãos foram separados da casca por brunidor modelo Suzuki na Embrapa Agroindústria de Alimentos.

Após cada cultivo foram coletadas amostras de solos para determinação dos teores de micronutrientes e metais pesados tóxicos.

No segundo cultivo foi fornecido apenas N, K e S em cobertura parcelado nas épocas, plantio, perfilhamento pleno e início do florescimento, sendo adicionados na forma de solução contendo 50 mg dm^{-3} de N, na forma de ureia e, 50 mg dm^{-3} de K, na forma de sulfato de potássio. Não foram adicionados micronutrientes nesta solução.

No estágio final de enchimento dos grãos as folhas e principalmente as panículas apresentaram sintomas de infecção por doenças fungicas e/ou bacterianas, além da alta incidência de pulgões impedindo a determinação do teor de nutrientes nos grãos.

3.2.4 Determinações dos teores de micronutrientes e metais pesados

As amostras da parte aérea e grãos do arroz do 1º cultivo e parte aérea do arroz do 2º cultivo foram digeridas em sistema fechado em microondas para determinação dos teores de micronutrientes e contaminantes. Foram extraídas com 2 mL de peróxido de hidrogênio mais 2 mL de ácido nítrico e 5 mL água ultra pura (MiliQ), seguindo a programação do microondas:

- 3 minutos de aquecimento até atingir a temperatura de 80°C , potência 1600 W;
- 5 minutos à 150°C , potência de 1600 W,
- 10 minutos à 200°C , potência de 1200 W; e,
- 5 minutos para resfriamento.

Após a abertura das amostras, elas foram transferidas a tubos de polipropileno tipo Falcon de 50 mL e aferido o volume final para 25 mL. As determinações dos teores são realizadas em ICP-OES no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ/USP.

As amostras de planta inteira, folha diagnóstico e grãos foram moídas e digeridas por solução nítrico perclórica, usando reagentes purificados e água MilliQ na proporção de 0,25 g

massa seca, 2,5 mL HNO₃ purificado e 1 mL HClO₄, o volume foi completado para 30 ml (modificado de MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997) com quantificação dos teores de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn em ICP – OES.

As amostras de solo do 1º e 2º cultivo foram digeridas em sistema fechado em microondas para determinação dos teores de micronutrientes e contaminantes. Foram extraídas com 9 mL de ácido nítrico mais 3 mL de ácido clorídrico (Método USEPA 3051A), seguindo a programação do micro-ondas:

- 5 minutos e 30 segundos de aquecimento até atingir a temperatura de 175 °C, potência 1600 W;
- 4 minutos e 30 segundos à 175 °C, potência de 1600 W,
- 5 minutos para resfriamento.

Após a abertura das amostras, elas foram transferidas a tubos falcon e aferido o volume final para 25 mL. As determinações dos teores foram realizadas em ICP-OES no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ/USP.

3.2.5 Índice de Eficiência Relativa - IER

A eficiência relativa das fontes em aumentar o teor de Zn no solo foi calculada através o Índice de Eficiência Relativa (IER), em relação às fontes padrão (teores extraídos em DTPA) utilizando a seguinte expressão:

$$IER(\%) = \frac{Teor\ no\ solo\ (fonte) - Teor\ no\ solo(controle)}{Teor\ no\ solo(fonte\ padrão\ p.a.) - Teor\ no\ solo(controle)}$$

3.2.6 Índice de Eficiência Agronômica - IEA

As recuperações dos micronutrientes dos materiais secundários pela planta de arroz (parte aérea e grãos) para primeiro e segundo cultivo, foram calculadas empregando-se o Índice de Eficiência Agronômica (IEA) das fontes, em relação à fonte óxido de zinco P.A. para as fontes de zinco e das respectivas misturas de óxidos (óxido de Zn P.A. + Óxido de Cu P.A.) para as fontes contendo os dois nutrientes simultaneamente, tal como descrito por Vale e Alcarde (2002) para fertilizantes com Zn, utilizando-se a seguinte expressão:

$$IEA(\%) = \frac{Acúmulo(fonte) - Acúmulo(controle)}{Acúmulo(fonte\ padrão\ p.a.) - Acúmulo(controle)}$$

3.2.7 Análise dos dados

Os dados de teores de micronutrientes (Zn, Cu) presentes no solo após o primeiro e segundo cultivo, concentração de Zn, Pb e Cd no grão no primeiro no primeiro cultivo, acúmulo de zinco na parte vegetativa e grãos no primeiro e segundo cultivo, foram submetidos à análise de variância - ANAVA, segundo o delineamento inteiramente casualizado com 3 repetições para cada fonte e dose de micronutrientes estudada. A partir da significância dos resultados obtidos pela ANAVA, estes foram desdobrados das interações significativas entre os fatores fontes e doses, através do programa SISVAR[®] versão 4.0 (FERREIRA, 2000).

Utilizou-se os procedimentos PROC REG para análises de regressões múltiplas e PROC CORR para correlações de Pearson (r) do software estatístico “SAS” Statistical Analysis System – SAS (SAS INSTITUTE, 2004). As regressões múltiplas foram ajustadas utilizando o software Sigmaplot[®] versão 11 (SYSTAT SOFTWARE, 2008).

O modelo da equação que apresentou o maior coeficiente de determinação, significado biológico e menor desvio padrão da média foi o ajustado. Para cada modelo de regressão, foi avaliada a significância dos estimadores dos parâmetros da equação considerando-se a probabilidade de 5%, não significativo e sem ajuste, sendo representados respectivamente pelos símbolos, *, ns e SA.

A correlação entre a concentração obtidas em Ácido cítrico 2% para zinco e Citrato Neutro de Amônio + água (1:1) para cobre e o acúmulo destes nutrientes obtidos na parte vegetativa, grãos e total (parte vegetativa + grãos) das plantas de arroz nos dois cultivos foi realizada pelos procedimentos PROC CORR para correlações de Pearson (r), do software estatístico “SAS” Statistical Analysis System – SAS[®] (SAS INSTITUTE, 2004).

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Avaliação das fontes fornecedoras exclusivamente de Zn para as plantas arroz no primeiro e segundo cultivo.

3.3.1.1 Disponibilidade de zinco no solo após o primeiro cultivo.

Os fatores fonte e dose e a interação destes fatores foram significativos para avaliação deste parâmetro (Tabela 1 e Anexo A).

Considerando apenas o efeito de fonte, o teor médio no solo do material Cinza de Zn II (1,15 mg dm⁻³) diferiu das fontes Óxido de Zn P.A. (0,91 mg dm⁻³), Cinzas de Zn IV (0,92

mg dm⁻³), Cinzas de Zn VI (0,90 mg dm⁻³), Escória de latão II (0,70 mg dm⁻³), Pó de escória* (0,72 mg dm⁻³) e Cinza de Zinco I (0,67 mg dm⁻³) (Figura 3.1).

O índice de eficiência relativa das fontes em prover aumento nos teores disponíveis de Zn no solo, em relação à fonte padrão, retrata a influência da composição mineralógica do material em disponibilizar os nutrientes nas diferentes doses analisadas. Excetuando-se a análise do IER em cada dose, o valor médio deste índice indicou que as fontes Torta de Zn, Pó de Escória e Pó de Escória* apresentaram menor IER médio, -2, -166 e -142 respectivamente. A baixa eficiência da fonte pó de escória pode estar associada a sua matriz (Figura 2.19) composta de zinco nas formas de silicatos e aluminatos de zinco, uma forma de óxido de zinco. Vale e Alcarde (2002) estudaram a disponibilidade de Zn para plantas de arroz e milho e verificaram que as formas silicatadas e metálicas foram eficientes em fornecer o micronutriente. Recentemente, Moura (2010) identificou duas escórias de latão (A e B) que apresentaram IER médio de 28 e 56%, respectivamente, para um Latossolo Vermelho Distroférrico, o autor relata que as matrizes dos materiais secundários tinham compostos silicatados e metálicos em sua composição.

O material Torta de Zn I, com matriz contendo sulfato de zinco e sulfeto de zinco foi eficiente em disponibilizar este nutriente ao solo, Arnon (1975) cita que o sulfeto de zinco foi menos eficiente que o sulfato e óxido de zinco em varias culturas. Entretanto, a análise do IER em cada dose indica que a partir da dose 6 kg ha⁻¹ os índices de eficiência relativa foram crescentes para as três fontes (Tabela 3.4). As demais fontes apresentaram IER médio entre 71 e 493%, sendo que estas fontes estão no grupo de materiais que contem óxido de zinco como forma predominante em suas matrizes.

Para o efeito de doses realizou-se o ajuste de modelos de regressão para cada nível (Figura 3.2). O ajuste do efeito das doses foi linear para todas as fontes, com exceção do Minério de Zinco* que não se ajustou a nenhum modelo de regressão. Os teores de zinco no solo aumentaram, na média, para 0,63, 0,82, 0,96 e 1,25 mg dm⁻³ respectivamente para as doses 6, 9, 12 e 18 kg ha⁻¹, correspondendo a teores médios entre as doses 6 e 12 kg ha⁻¹ e alto na dose 18 kg ha⁻¹ de Zn.

Figura 3.1- Efeito do fator fonte no teor de Zn no solo

Figura 3.2 - Efeito das doses dentro do fator fonte, no teor de zinco no solo

Tabela 3.4 - Índice de Eficiência Relativa (IER) após o primeiro cultivo de arroz

	Zn (kg ha ⁻¹)				Média
	6	9	12	18	
	IER (%)				
Óxido de Zn P.A.	100	100	100	100	100
Minério de Zn*	1300	196	14,3	31	389
Escória de latão II	700	43	19	27	197
Cinza de Zinco I	100	39	186	-38	71
Torta de Zinco I	-200	22	62	107	-2
Cinza de Zinco II	700	62	214	155	301
Cinza de Zinco IV	700	135	214	155	282
Cinza de Zinco VI	1700	30	176	67	493
Pó de Escória	-900	13	119	104	-166
Pó de Escória*	-700	30	43	60	-142

3.3.1.2 Teor de metais pesados tóxicos no solo após o primeiro cultivo

Não houve interação significativa de fontes e doses e sua interação nos teores de metais pesados tóxicos extraídos do solo. A dose recomendada de zinco para plantas de arroz é de 5 kg ha⁻¹, existe certa preocupação com o uso destes materiais possa aumentar o teor de metais pesados tóxicos no solo, entretanto mesmo nas doses mais elevadas utilizadas durante o experimento não houve influencia significativa no aumento dos teores destes elementos no solo.

Todas as fontes e doses aplicadas de Zn apresentaram teores de metais pesados tóxicos (Ba, Cd, Cr e Pb) no solo abaixo dos valores de referencia de qualidade para solo (Tabela 3.5) (CETESB 2014). Exceto para a dose de 12 kg ha⁻¹ de Zn para Cinza de Zn VI e Pó de escoria (Tabela 3.6).

Tabela 3.5 - Valores de referência de qualidade para metais pesados tóxicos no solo

Elementos	Solo (mg kg ⁻¹)		
	Valor de referencia de qualidade (VRQ)	Valor de prevenção (VP)	Valor de intervenção agrícola
Bário	75	120	500
Cádmio	<0,5	1,3	3,6
Chumbo	17	72	150
Cobre	35	60	760
Crômio Total	40	75	150
Níquel	13	30	190
Zinco	60	86	1900

Valores orientadores de qualidade do solo (CETESB, 2014)

Tabela 3.6 – Concentração de metais pesados tóxicos no solo (USEPA 3051) após o primeiro cultivo

Fontes	Dose	Ba	Pb	Cd	Cr
	kg ha ⁻¹	----mg kg ⁻¹ ----		-----µg kg ⁻¹ ----	
Controle	0	13,66	3,97	4,04	85,44
Óxido Zn P.A.	6	7,89	4,40	3,31	71,90
	9	6,41	4,63	1,95	98,49
	12	5,56	4,01	1,74	66,22
	18	5,56	4,31	1,85	80,46
Minério Zn*	6	5,66	4,15	1,79	69,25
	9	16,70	12,19	5,25	191,69
	12	4,79	3,93	1,64	62,90
	18	6,26	4,91	2,83	54,80
Escória de latão II	6	5,75	4,90	1,82	73,33
	9	5,31	4,46	1,76	61,21
	12	6,58	4,67	1,80	67,16
	18	4,90	5,05	1,71	58,54
Cinzas de Zn I	6	5,22	4,52	1,74	89,94
	9	6,67	4,25	1,57	51,24
	12	9,69	3,99	1,79	70,51
	18	5,59	4,22	1,74	81,77
Torta de Zn I	6	5,49	4,91	1,80	94,10
	9	6,40	4,79	2,07	97,77
	12	5,50	4,05	1,70	66,51
	18	10,28	4,48	1,80	65,74
Cinzas de Zn II	6	7,93	3,90	1,73	61,34
	9	6,11	4,48	1,71	54,10
	12	5,74	5,11	1,75	57,77
	18	5,20	5,15	1,78	63,88
Cinzas de Zn IV	6	4,81	4,87	1,64	58,54
	9	5,14	4,32	1,73	65,49
	12	21,04	5,15	2,03	84,38
	18	14,15	4,79	1,80	75,10
Cinzas de Zn VI	6	6,22	4,24	1,62	66,86
	9	7,96	4,07	1,62	53,74
	12	38,31	17,65	6,34	224,72
	18	5,26	5,10	1,78	55,44
Pó de Escória	6	14,81	7,52	2,35	70,77
	9	8,08	5,81	1,99	71,85
	12	23,10	23,69	7,90	259,84
	18	7,40	3,90	1,82	64,15
Pó de Escória *	6	5,92	3,76	1,75	62,48
	9	65,34	3,74	1,82	64,34
	12	5,25	4,01	1,68	57,19
	18	5,83	4,24	1,69	76,10
NIST**		96,62		21,01	909,04

3.3.1.3 Efeitos agronômicos das fontes contendo zinco em plantas de arroz no primeiro cultivo.

Para a produção de matéria seca da parte vegetativa das plantas de arroz houve efeito significativo apenas na interação fonte x dose (Tabela 1 e Anexo D).

Na produção de grãos, entretanto, apenas o fator dose influenciou nesta variável (Tabela 2 e Anexo D). O efeito na produção de grãos foi linear negativo, com aumento na dose de zinco houve diminuição na produção de grãos (Figura 3.3). Na avaliação do efeito das doses sobre a produção de grãos observa-se que, na média, as doses 12 e 18 kg ha⁻¹ Zn proporcionaram as menores produções, diferindo significativamente de onde não aplicado o nutriente (Tabela 3.7). Este efeito linear negativo das doses foi significativo nos tratamentos Óxido de Zn, Cinzas de Zn I, Torta de Zn I e Cinzas de Zn IV, os coeficientes de determinação das demais fontes restantes foram significativos ou não se ajustaram a modelos de regressão (Figura 3.3). O efeito negativo das doses crescentes de Zn na produção de MS de grãos, pode estar associado à adição de metais pesados que iriam concorrer com carregadores de Zn, promovendo inibição competitiva. Entretanto Moura (2010) avaliando dois materiais secundários, escórias com matrizes complexas e zinco na forma de silicatos, óxidos e ligas metálicas, nas doses 2,5; 5,0; 10 e 15 kg/ha, não encontrou efeito, positivo ou negativo, destas doses na produção de grãos de arroz cultivar IAC 202. Segundo Fageria (2000), doses entre 2 a 20 kg ha⁻¹ de Zn proporcionaram maior produção de matéria seca em arroz, feijão, milho, soja e trigo, mostrando não ser uma dose tóxica as plantas, doses tóxicas iniciaram-se a partir de 80 kg ha⁻¹ de Zn.

Tabela 3.7 – Efeito de doses na produção de grãos da parte vegetativa de arroz, primeiro cultivo.

Fontes	Matéria Seca Grãos (g)					
	Zn (kg ha ⁻¹)					Média das fontes
	0	6	9	12	18	
Óxido Zn P.A.	60,48	59,13 a	58,79 a	53,38 a	53,53 a	57,26
Minério de Zn	60,48 a	53,51 a	56,76 a	62,26 a	54,13 a	57,43
Escória de latão II	60,48 ab	56,07 b	57,93 ab	56,24 ab	70 a	60,16
Cinzas de Zn I	60,48 a	61,15 a	54,39 a	52,27 a	51 a	55,86
Torta de Zn I	60,48 a	59,92 a	56,27 a	55,15 a	50,55 a	56,47
Cinzas de Zn II	60,48 a	62,80 a	57,11 a	53,64 a	59,20 a	58,64
Cinzas de Zn IV	60,48 a	56,46 a	57,35 a	57,73 a	47,89 a	55,98
Cinzas de Zn VI	60,48 a	52,81 a	56,40 a	46,20 a	56,96 a	54,57
Pó de escória	60,48 a	54,66 a	56,75 a	60,69 a	64,45 a	59,41
Pó de escória*	60,48 a	55,23 a	51,95 a	58,34 a	54,66 a	56,13
Média das doses	60,48 a	57, 17 ab	56,37 ab	56,24 b	55,69 b	

Letras minúsculas diferem entre si para o fator dose (linha), todo ao nível de 5% de probabilidade de Tukey;

*Fontes tratadas com 10% de ácido sulfúrico concentrado.

Figura 3.3 – Efeito das doses de Zn dentro do fator fonte na produção de matéria seca de grãos de arroz

Menores produtividades de grãos podem estar relacionadas à maiores concentrações de Zn nos grãos, Moraes (2009) trabalhando com diferentes genótipos de arroz e fontes (subprodutos) e doses de zinco concluiu que há pouco ou nenhum incremento na produção devido a fertilização quando os teores no solo estão em faixa considerada média, mas que no entanto pode haver melhorias na qualidade do produto. De fato, trabalhos demonstram haver relação inversa entre as concentrações de micronutrientes em grãos e produtividade (MCDONALD et al., 2008; MURPHY et al., 2008). Seleções de cultivares para alta produtividade podem “diluir” os micronutrientes. Nos tratamentos onde houve decréscimo de produção em função do aumento da dose (Figura 3.3) ocorreram as maiores concentrações de zinco nos grãos (Tabela 3.8).

Neste experimento houve interação entre as fontes utilizadas e a concentração média de zinco nos grãos (Tabela 1 e Anexo B) com variação entre 16,42 e 21,95 mg kg⁻¹, a fonte Pó de escória, com menor média, diferiu dos materiais Cinzas de Zn I e Torta de Zn I. Estes dois tratamentos não diferiram dos demais (Figura 3.4).

Segundo Heinemann et al. (2005) ao analisar amostras de arroz em todo Brasil, os valores médios de zinco foram de 20 mg kg⁻¹. Entretanto, os programas de biofortificação buscam atualmente através de manipulação genética e eficiência agrônômica aumentar o teor de zinco no grão para o valor alvo de 30 mg kg⁻¹ (MORAES et al., 2009). Alves, (2014) ao utilizar diferentes estratégias de fertilização para aumentar o teor de zinco nos grãos, usou a dose de 10 kg ha⁻¹ na forma de óxido via solo e atingiu a concentração de 39 mg kg⁻¹ de zinco no grão utilizando a cultivar BRS Sertaneja. Considerando o efeito do fator dose de entre todas as fontes a diferença ocorreu apenas entre a dose 0 e as demais doses (6, 9, 18 kg ha⁻¹) (Tabela 3.8). O provável não efeito do aumento das doses de zinco na concentração de zinco no grão está relacionado a outros fatores. Recentes estudos tem demonstrado positiva relação entre Zn, Fe e proteínas nos grãos, dependendo do método de aplicação de fertilizantes com Zn pode-se aumentar a concentração de Zn nos grãos em até três ou quatro vezes (YILMAZ et al., 1997; CAKMAK et al., 2010). O método mais eficaz para aumentar o teor de Zn nos grãos tem sido a aplicação no solo conciliada a pulverização foliar. O ambiente também pode influenciar os teores de nutrientes nos grãos e, segundo Peleg et al. (2008), ocorre significativa interação (genótipo vs ambiente), para todas as concentrações de minerais nos grãos. Embora a interação entre os fatores fontes x doses não tenha sido significativa (Tabela 1 e Anexo B), comportamentos diferenciados na concentração de zinco em função da dose em cada fonte foram observados. As fontes Óxidos de Zinco P.A. e Escória de Latão II, aumentaram a concentração de forma linear e as fontes restantes apresentaram ajustes quadráticos negativos ao aumento das doses com ponto de máximo na dose de 12 kg ha⁻¹ de Zn (Figura 3.5).

Figura 3.4 Efeito de fonte na concentração de zinco nos grãos

Tabela 3.8 – Efeito de fontes e doses de Zn nas concentrações de zinco no grãos de arroz

Fontes	Concentração de Zn nos grãos mg kg ⁻¹					
	Zn (kg ha ⁻¹)					Média
	0	6	9	12	18	
Óxido Zn P.A.	14,83 A b	18,43 A ab	20,68 A ab	22,72 A ab	25,09 A a	20,35 A
Minério de Zn	14,83 A a	20,93 A a	18,13 A a	19,07 A a	20,75 AB a	18,78 AB
Escória de latão II	14,83 A a	18,19 A a	19,13 A a	17,87 A a	22,04 AB a	18,21 AB
Cinzas de Zn I	14,83 A b	22,01 A ab	23,14 A b	20,82 A ab	22,11 AB ab	20,58 A
Torta de Zn I	14,83 A b	20,55 A ab	24,96 A a	26,16 A a	23,89 A a	21,95 A
Cinzas de Zn II	14,83 A b	22,01 A ab	22,47 A ab	19,82 A ab	22,75 A a	20,52 AB
Cinzas de Zn IV	14,83 A a	21,07 A a	20,97 A a	20,88 A a	19,45 AB a	19,44 AB
Cinzas de Zn VI	14,83 A a	21,38 A a	20,49 A a	18,04 A a	19,18 AB a	18,78 AB
Pó de escória	14,83 A a	18,22 A a	17,70 A a	18,20 A a	13,16 B a	16,42 B
Pó de escória*	14,83 A a	19,14 A a	19,90 A a	19,76 A a	19,97 AB a	18,72 AB
Média	14,83 b	20,19 a	20,32 a	20,68 a	20,80 a	

Letras maiúsculas diferem entre si para o fator fonte (coluna) e letras minúsculas diferem entre si para o fator dose (linha), todo ao nível de 5% de probabilidade de Tukey *Fontes tratadas com 10% de ácido sulfúrico concentrado

Figura 3.5 - Efeito das doses dentro do fator fonte, na concentração de Zn nos grãos

Houve efeito de dose para a concentração de Pb no grão (Tabela 2 e Anexo B) (Tabela 3.9), entretanto em todas as fontes e doses de Zn as concentrações foram inferiores ($0,03$ a $0,15$ mg kg⁻¹ Pb) ao valor de referência ($0,19$ mg kg⁻¹) para grãos de arroz. As concentrações de cádmio nos grãos de arroz variaram entre $0,005$ a $0,020$ mg kg⁻¹. Moraes (2009) e Moura (2010) ao utilizarem diferem subprodutos em doses crescentes de zinco e não encontraram aumento excessivo de metais pesados tóxicos nos grãos de arroz.

Para grãos de arroz, os valores limites ou de ocorrência natural são: Cd, $0,2 - 0,4$ mg kg⁻¹ (CODEX, 2004) e Pb, $0,19$ mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Tabela 3.9 - Efeito de dose dentro do fator fonte nas concentrações de chumbo nos grãos de arroz

Fontes	Concentração de Pb Grãos mg kg ⁻¹				
	Zn (kg ha ⁻¹)				
	0	6	9	12	18
Óxido Zn P.A.	0,14 a	0,03 b	0,11 a	0,13 a	0,15 a
Minério de Zn*	0,14 a	0,1 a	0,06 a	0,08 a	0,08 a
Escória de latão II	0,14 a	0,12 a	0,13 a	0,10 a	0,15 a
Cinzas de Zn I	0,14 a	0,08 a	0,10 ab	0,10 a	0,07 a
Torta de Zn I	0,14 a	0,13 a	0,12 a	0,10 a	0,08 a
Cinzas de Zn II	0,14 a	0,08 a	0,08 a	0,09 a	0,15 a
Cinzas de Zn IV	0,14 a	0,09 a	0,10 a	0,10 a	0,09 a
Cinzas de Zn VI	0,14 a	0,09 ab	0,10 ab	0,05 b	0,10 ab
Pó de escória	0,14 a	0,10 a	0,08 a	0,10 a	0,07 a
Pó de escória*	0,14 a	0,09 a	0,09 a	0,04 a	0,08 a
Média doses	0,14 b	0,09 b	0,10 b	0,09 b	0,10 b

Letras minúsculas diferem entre si para o fator dose (linha), todo ao nível de 5% de probabilidade de Tukey

*Fontes tratadas com 10% de ácido sulfúrico concentrado

A fonte Cinza de Zinco IV diferiu apenas da fonte Escória de Latão II (Figura 3.6), de maneira geral as fontes acumularam quantidades similares de zinco, traduzindo o efeito em índices de eficiência agrônômicos partindo de 90 para a Escória de latão II até 173% na fonte Cinza de Zinco IV (Tabela 3.10). Souza (2011) avaliou o IEA de materiais secundários em dois tipos de solo, LVAA e LVD, na média destes solos os índices foram de 31, 58, 73, 90, 129 e 180 % respectivamente para as fontes Escória de Latão III, Cinza de Galvanização, Escória de Latão II, Zn Gr com IV e Lama de Galvanização. Embora estes índices sejam ligeiramente inferiores que os encontrados neste trabalho, ressalta-se que a autora utilizou como fonte padrão o Sulfato de zinco, fonte mais solúvel em relação ao óxido.

O acúmulo de zinco na matéria seca de parte vegetativa foi significativo para efeito de fonte e dose na interação destes fatores (Tabelas 1 Anexo C), para o acúmulo nos grãos houve resposta apenas para o efeito dose (Tabela 2 Anexo C); onde houve resposta ao efeito de dose foram realizados ajustes nos modelos de regressão para cada nível (Figura 3.7 e 3.8).

O comportamento do acúmulo de zinco na matéria seca parte vegetativa (MSPV) da plantas variou de acordo com a fonte utilizada (Figura 3.7) apresentaram efeito linear ao acréscimo das doses as fontes Óxido de Zinco P.A., Escória de Latão II*, Cinza de Zinco I, Cinza de Zn II, Cinza de Zn IV, Cinza de Zinco VI, Minério de Zinco* e Torta de Zinco I. As fontes Pó de Escória e Pó de Escória* apresentaram efeito quadrático negativo para o acúmulo de zinco. O perfil de acúmulo de zinco na MSG diferiu da MSPV, somente o Óxido de Zn P.A. e o Minério de Zinco* acumularam zinco linearmente no grão, nas fontes Cinza de

zinco VI, Pó de Escória e Pó de Escória* não ocorrem ajustes para os valores obtidos. Para as demais fontes o efeito foi quadrático.

As fontes que apresentaram IER negativo, Torta de Zinco I, Pó de Escória e Pó de Escória* (Tabela 3.5) aumentaram os teores de zinco no solo acima dos níveis médios ($0,6 \text{ mg dm}^{-3}$) suficientes para garantir bom desempenho no índice de eficiência agronômica (Tabela 3.10)

Figura 3.6 - Efeito de fonte no acúmulo de Zn na parte vegetativa, 1 cultivo

Tabela 3.10 - Índice de Eficiência Agronômica (IEA) na massa seca da parte vegetativa e grãos de plantas de arroz em função de fontes e doses de zinco

	Zn (kg ha ⁻¹)				Média
	6	9	12	18	
	IEA (%)				
Óxido de Zinco	100	100	100	100	100
Minério de Zn*	98	113	108	279	150
Escória de latão II	55	59	88	160	90
Cinza de Zinco I	89	179	97	161	131
Torta de Zinco I	67	132	136	156	122
Cinza de Zinco II	71	106	135	295	152
Cinza de Zinco IV	107	127	179	279	173
Cinza de Zinco VI	62	132	132	186	128
Pó de Escória	149	115	200	25	122
Pó de Escória*	62	125	150	132	117

* fontes tratadas com 10% de ácido sulfúrico concentrado

Figura 3.7 - Efeito das doses dentro do fator fonte, no acúmulo de Zn na massa seca da parte vegetativa de arroz

Figura 3.8 - Efeito das doses dentro do fator fonte, no acúmulo de Zn nos grãos

3.3.1.4 Disponibilidade de zinco no solo após o segundo cultivo.

Considerando o efeito residual, os fatores estudados (fontes e doses) influenciaram no teor de zinco no solo, extraído por DTPA, (Tabela 2 do Anexo A), havendo também interação entre estes fatores.

Observa-se, de maneira geral, efeito da fonte Minério de Zinco* em disponibilizar mais zinco ao solo neste cultivo (Figura 3.9), este fato é evidenciado pelo seu índice de eficiência relativa de 180% (Tabela 3.11), superior aos demais tratamentos. Somente a fonte Cinza de Zinco IV teve comportamento semelhante, não diferindo significativamente. (Figura 3.9).

Todas as cinzas de zinco avaliadas obtiveram IER acima de 100% (Tabela 3.11) e não diferiram entre si para o efeito de fonte (Figura 3.9). A Escória de Latão II apresentou menor média entre as fontes diferindo de todas os materiais, exceto Óxido de Zinco e Pó de Escória* (Tabela 3.9). Houve efeito linear para aumento do teor em função das doses em todas as fontes estudadas (Figura 3.10).

Figura 3.9 - Efeito do fator fonte no teor de zinco no solo após 2 cultivo de arroz

Figura 3.10 - Efeito das doses dentro do fator fonte, no teor de zinco no solo após 2 cultivo de arroz

Tabela 3.11 - Índice de Eficiência Relativa (IER) após o segundo cultivo de arroz

	Zn (kg ha ⁻¹)				Média
	6	9	12	18	
	IER (%)				
Óxido de Zinco	100	100	100	100	100
Minério de Zn*	136	178	147	259	180
Escória de latão II	54	100	64	72	73
Cinza de Zinco I	81	121	100	223	126
Torta de Zinco I	90	85	88	204	117
Cinza de Zinco II	136	143	153	141	143
Cinza de Zinco IV	136	143	153	118	137
Cinza de Zinco VI	145	150	147	172	153
Pó de Escória	118	114	135	140	127
Pó de Escória*	72	78	152	118	105

*Fontes tratadas com 10% de ácido sulfúrico concentrado

3.3.1.5 Teor de metais pesados tóxicos no solo após o segundo cultivo.

Todas as fontes e doses de Zn aplicadas não influenciaram os teores de Ba, Cd, Cr e Pb no solo abaixo do VRQ (CETESB 2014) (<75; 0,5; 40 e 17,0 mg kg⁻¹ solo, respectivamente), com exceção dos teores de chumbo nas fontes Escória de Latão II doses 9 e 12 kg ha⁻¹; Cinzas de Zinco II nas doses 12 e 18 kg ha⁻¹; Cinzas de Zinco VI na dose 6 kg ha⁻¹ (Tabela 3.12), entretanto estes valores ficaram abaixo do valor de prevenção de 70 mg kg⁻¹.

Tabela 3.12 - Teor de metais pesados tóxicos no solo (USEPA 3051) após o segundo cultivo

Fontes	Dose	Ba	Pb	Cr	Cd
	kg ha ⁻¹	-----mg kg ⁻¹ -----		-----µg kg ⁻¹ -----	
Controle	0	4,61	11,32	61,41	4,36
Óxido Zn P.A.	6	5,15	11,57	58,56	4,35
	9	4,42	12,39	66,69	4,49
	12	4,44	11,62	63,43	4,32
	18	4,80	10,98	60,61	4,27
Minério Zn*	6	4,51	7,12	51,12	3,25
	9	5,27	7,02	65,27	3,40
	12	4,61	-	54,71	2,96
	18	4,51	7,10	58,11	3,32
Escória de latão II	6	5,00	14,15	57,23	4,15
	9	9,44	18,19	62,83	4,14
	12	3,29	17,20	55,55	3,33
	18	4,03	13,39	51,80	3,73
Cinzas de Zn I	6	3,64	14,66	74,05	4,34
	9	3,92	16,81	64,25	4,27
	12	4,40	14,70	52,12	3,92
	18	4,64	15,25	55,66	3,92
Torta de Zn II	6	5,02	7,16	66,41	3,58
	9	10,06	7,47	63,57	3,45
	12	4,12	6,93	58,54	3,16
	18	5,71	7,83	75,11	3,58
Cinzas de Zn II	6	4,25	15,09	69,79	4,04
	9	4,81	15,43	57,95	3,99
	12	7,18	17,30	62,54	4,40
	18	4,27	19,17	66,81	3,97
Cinzas de Zn IV	6	11,74	16,27	66,53	4,42
	9	3,88	13,29	53,88	4,13
	12	4,34	12,00	54,28	4,02
	18	3,17	11,87	61,37	3,91
Cinzas de Zn VI	6	13,86	21,04	73,10	4,34
	9	4,51	16,68	63,36	3,59
	12	7,01	12,39	60,21	3,72
	18	6,16	13,80	60,06	3,86
Pó de Escória	6	3,27	15,43	47,40	4,12
	9	4,73	14,72	61,20	4,10
	12	4,91	15,83	54,87	4,17
	18	5,51	16,14	56,91	4,30
Pó de Escória *	6	9,37	11,80	57,31	3,92
	9	7,37	7,35	61,19	4,03
	12	7,97	7,10	54,55	3,73
	18	5,25	7,79	92,21	3,96

* Fontes tratadas com 10% de ácido sulfúrico concentrado

3.3.1.6 Efeitos agronômicos das fontes contendo zinco em plantas de arroz segundo cultivo

As produções de massa seca da parte aérea não foram influenciadas pelos fatores fontes e doses (Tabela 7 Anexo D).

Os resultados da análise de variância para o acúmulo de Zn na parte vegetativa (Tabela 9 Anexo C) indicam efeito significativo de fonte, dose e da interação destes fatores. Embora sem resultados significativos para a produção de matéria seca, os resultados de acúmulo de zinco indicam que a fonte Cinza de Zn II acumulou maior quantidade de zinco ($3,2 \text{ g vaso}^{-1}$) apenas em relação à fonte Escória de Latão II e Cinzas de Zinco I (Figura 3.9). Consequentemente, o IEA desta fonte (246%) foi superior às demais fontes, considerando o efeito residual da aplicação dos tratamentos no primeiro cultivo, os IEA foram similares aos do primeiro cultivo para a maioria dos materiais, com exceção a Cinza de Zn I que obteve IEA médio de 5% (Tabela 3.14), inferior ao IEA de 131% obtido no primeiro cultivo e da fonte Escória de Latão I 58%, inferior ao IEA de 90% obtido no primeiro cultivo. Interessante ressaltar que os dois materiais são gerados no mesmo processo de produção, em rotas diferentes (Figura 2.5), e tem sua matriz o zinco em formas silicatadas para na Escória de Latão II (Figura 2.16) e aluminatos (Figura 2.10). De maneira geral as fontes foram eficiente em disponibilizar zinco durante os dois cultivos sucessivos de arroz.

Na média, houve aumento do acúmulo de zinco com aumento das doses, com acúmulo máximo na dose $12 \text{ kg ha}^{-1} \text{ Zn}$ ($3,30 \text{ mg vaso}^{-1}$) diferindo significativamente de todas as doses (Tabela 3.13).

Tabela 3.13 - Acumulo de zinco na parte vegetativa de plantas de arroz, 2 cultivo

Acumulo de Zn Parte vegetativa (mg vaso ⁻¹)						
Fontes	Doses (kg/ha)					Média fontes
	0	6	9	12	18	
Óxido Zn P.A.	1,96 A a	2,49 A a	2,67 B a	3,18 B a	2,70 A a	2,55 AB
Minério de Zn*	1,96 A a	2,41 A a	2,50 B a	3,26 AB a	2,62 AB a	2,55 AB
Escória de latão II	1,96 A a	3,28 A a	1,76 B a	1,90 B a	2,08 AB a	2,2 B
Cinzas de Zn I	1,96 A a	2,01 A a	1,41 B a	2,27 B a	2,39 AB a	2,01B
Torta de Zn I	1,96 A a	2,23 A a	3,01 AB a	3,46 AB a	2,26 AB a	2,58 AB
Cinzas de Zn II	1,96 A b	3,02 A ab	5,19 A a	3,66 AB ab	2,63 AB b	3,2 A
Cinzas de Zn IV	1,96 A b	2,49 A b	3,27 AB b	5,22 A a	2,07 AB b	3 AB
Cinzas de Zn VI	1,96 A ab	3,57 A b	3,03 AB b	3,80 AB a	1,08 B b	2,69 AB
Pó de escória	1,96 A a	1,85 A a	2,39 B a	3,18 AB a	3,60 A a	2,6 AB
Pó de escória*	1,96 A a	2,59 A a	2,39 B a	3,30 AB a	2,04 AB a	2,46 AB
Média das doses	1,96 c	2,59 b	2,76 ab	3,30 a	2,35 bc

Figura 3.11 - Efeito de fonte no acumulo de Zn na parte vegetativa, 2 cultivo

Tabela 3.14 - Índice de Eficiência Agronômica (IEA) na massa seca da parte vegetativa de plantas de arroz para o segundo cultivo

	Zn (kg ha ⁻¹)				Média
	6	9	12	18	
	IEA (%)				
Óxido de Zinco	100	100	100	100	100
Minério de Zn*	86	76	134	89	96
Escória de latão II	251	-28	-7	16	58
Cinza de Zinco I	10	-79	32	58	5
Torta de Zinco I	51	148	155	40	98
Cinza de Zinco II	203	456	243	84	246
Cinza de Zinco IV	101	185	337	14	159
Cinza de Zinco VI	306	151	190	-120	131
Pó de Escória	-22	60	205	224	116
Pó de Escória*	119	61	138	11	82

* Fontes tratadas com 10% de ácido sulfúrico concentrado

Figura 3.12 – Efeito das doses dentro do fator fonte para o acumulo de zinco na matéria seca da parte vegetativa de arroz, segundo cultivo

O resíduo da concentração de zinco no solo após dois cultivos consecutivos de arroz apresentaram pouca variação entre os cultivos. Observou maior diferença entre a segunda e primeira colheita para os materiais Minério de Zinco* e Cinza de Zn I, com variação de 1,3 mg dm⁻³ de Zn, sendo que no tratamento na dose 18 kg ha⁻¹ de Zn na fonte Minério de Zinco* a variação de 2,2 para 1,0 mg dm⁻³ entre a 2ª e 1ª colheita; para a Cinza de Zn I, foi de 1,55 para 0,23 mg dm⁻³ (Figuras 3.12 e 3.13, Tabela 3.15).

Figura 3.13 - Teores de zinco no solo (DTPA) após dois cultivos consecutivos de arroz para os materiais secundárias escórias e torta

Figura 3.14 - Teores de zinco no solo (DTPA) após dois cultivos consecutivos de arroz para os materiais secundárias cinzas

Tabela 3.15 - Teores de zinco no solo (DTPA) após dois cultivos consecutivos de arroz

Fontes	Dose	Toeres de Zinco		Δ Concentração Zn
		1º cultivo	2º cultivo	
	kg ha ⁻¹	mg dm ⁻³		
Controle	0	0,58	0,30	-0,28
Óxido Zn P.A.	6	0,60	0,67	0,07
	9	0,97	0,77	-0,20
	12	0,93	0,87	-0,07
	18	1,50	1,03	-0,47
Escória de latão II	6	0,70	0,50	-0,20
	9	0,75	0,77	0,02
	12	0,65	0,67	0,02
	18	0,83	0,83	0,00
Cinzas de Zn I	6	0,60	0,60	0,00
	9	0,73	0,87	0,13
	12	1,23	1,03	-0,20
	18	0,23	1,55	1,32
Torta Zn II	6	0,55	0,63	0,08
	9	0,67	0,70	0,03
	12	0,80	0,80	0,00
	18	1,57	1,80	0,23
Cinzas Zn II	6	0,70	0,85	0,15
	9	1,10	1,00	-0,10
	12	1,33	1,25	-0,08
	18	2,00	1,30	-0,70
Cinzas Zn IV	6	0,60	0,80	0,20
	9	0,70	0,97	0,27
	12	1,17	1,17	0,00
	18	1,60	1,17	-0,43
Cinzas de Zn VI	6	0,87	0,83	-0,03
	9	0,70	0,95	0,25
	12	1,20	1,50	0,30
	18	1,20	1,43	0,23
Pó escória	6	0,43	0,75	0,32
	9	0,63	0,80	0,17
	12	1,00	0,95	-0,05
	18	1,53	1,35	-0,18
Pó escória*	6	0,47	0,57	0,10
	9	0,70	0,67	-0,03
	12	0,73	1,00	0,27
	18	1,13	1,17	0,04
Minério Zn*	6	0,80	0,80	0,00
	9	1,33	1,13	-0,20
	12	0,63	1,13	0,50
	18	1,00	2,20	1,20

3.3.1.7 Extratores de Zn e sua disponibilidade para plantas de arroz

As correlações estatísticas para avaliar a eficiência dos extratores na predição da disponibilidade de Zn de diferentes materiais secundários foram realizadas de duas formas: em separado por massa seca da parte aérea (MSPA) e de grão (MSG) da primeira colheita do arroz e da MSPA da segunda colheita; e a outra, na soma de acúmulo de Zn das MSPA das duas colheitas e das MSG da primeira colheita. Todos os extratores testados foram ineficientes para avaliar o comportamento do Zn acumulado na MSG de arroz, independente do material secundário fornecido à planta, bem como para o acúmulo de Zn total (Tabela 3.16 a 3.24).

Resultados semelhantes foram observados para a Zn acumulado nas diferentes partes das plantas de arroz nos dois cultivos consecutivos para o minério de Zn acidificado a 10% (Tabela 3.16), para a cinza de Zn I (Tabela 3.17) e II (Tabela 3.18).

Tabela 3.16 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn (%) do Minério de Zn nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Zn (mg kg⁻¹) total e massa seca da parte vegetativa e grãos para cada cultivo das plantas de arroz

Extratores	Zn acumulado na massa seca			
	Primeiro cultivo		Segundo Cultivo	Total
	Parte aérea	Grão	Parte aérea	
HCl	-0,35 ns	0,29 ns	0,42 ns	0,08 ns
HCl + HNO ₃	-0,38 ns	0,30 ns	0,44 ns	0,06 ns
USEPA 3050B	-0,25 ns	0,05 ns	0,16 ns	-0,08 ns
Ac. Cítrico 2%	0,31 ns	-0,10 ns	-0,22 ns	0,07 ns

ns, * e **, não significativo, significativo a 5% e a 1% pelo teste de Tukey, respectivamente

Tabela 3.17 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn (%) da Cinza de Zn I nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Zn (mg kg⁻¹) total e para massa seca da parte vegetativa e grãos para cada cultivo das plantas de arroz

Extratores	Zn acumulado na massa seca			
	Primeiro cultivo		Segundo cultivo	Total
	Parte aérea	Grãos	Parte aérea	
HCl	-0,44 ns	-0,24 ns	-0,19 ns	-0,44 ns
HCl + HNO ₃	-0,50 ns	-0,22 ns	0,05 ns	-0,36 ns
USEPA 3050B	0,44 ns	0,17 ns	-0,18 ns	0,24 ns
Ac. Cítrico 2%	0,44 ns	0,24 ns	0,20 ns	0,45 ns

ns, * e **, não significativo, significativo a 5% e a 1%, respectivamente

Tabela 3.18 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn (%) da Cinza de Zn II (I) nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Zn (mg kg⁻¹) total e para massa seca da parte vegetativa e grãos para cada cultivo das plantas de arroz

Extratores	Zn acumulado na massa seca			
	Primeiro cultivo		Segundo cultivo	Total
	Parte aérea	Grãos	Parte aérea	
HCl	0,13 ns	-0,22 ns	0,48 ns	-0,44 ns
HCl + HNO ₃	-0,09 ns	0,29 ns	-0,50 ns	-0,36 ns
USEPA 3050B	0,23 ns	0,49 ns	-0,12 ns	0,24 ns
Ac. Cítrico 2%	-0,26 ns	-0,29ns	-0,20 ns	-0,41 ns

ns, * e **, não significativo, significativo a 5% e a 1%, respectivamente

Para a escória de latão II, o extrator ácido cítrico 2% foi o único extrator que apresentou correlação significativa entre o Zn acumulado na parte aérea do arroz do segundo cultivo (Tabela 3.19).

Correlações significativas para o cultivo de arroz foram obtidas por Vale e Alcarde (1999). O AC 2% apresentou coeficiente de correlação significativa entre o Zn extraído nas diferentes fontes de fertilizantes comerciais e o acumulado nas plantas de arroz desenvolvidas em placas de petri.

Tabela 3.19 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn (%) da Escória de latão II nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Zn (mg kg⁻¹) total e para massa seca da parte vegetativa e grãos para cada cultivo das plantas de arroz

Extratores	Zn acumulado na massa seca			
	Primeiro cultivo		Segundo cultivo	Total
	Parte aérea	Grãos	Parte aérea	
HCl	0,40 ns	-0,26 ns	0,15 ns	0,41 ns
HCl + HNO ₃	-0,30 ns	0,18 ns	-0,29 ns	-0,51 ns
USEPA 3050B	-0,50 ns	0,37 ns	0,27 ns	0,03 ns
Ac. Cítrico 2%	0,29 ns	-0,25 ns	-0,52 *	-0,44 ns

ns, * e **, não significativo, significativo a 5% e a 1%, respectivamente

O método da água régia (HNO₃+HCl) foi o único que apresentou correlação significativa para Zn acumulado na massa seca da parte aérea do arroz do primeiro cultivo, para a torta de zinco II (Tabela 3.20).

Tabela 3.20 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn (%) da Torta de Zinco I nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Zn (mg kg⁻¹) total e para massa seca da parte vegetativa e grãos para cada cultivo das plantas de arroz

Extratores	Zn acumulado na massa seca			
	Primeiro cultivo		Segundo cultivo	Total
	Parte aérea	Grãos	Parte aérea	
HCl	-0,46 ns	-0,21 ns	0,27 ns	0,02 ns
HCl + HNO ₃	0,53 *	0,05 ns	-0,46 ns	-0,24 ns
USEPA 3050B	-0,03 ns	0,21 ns	0,19 ns	0,25 ns
Ac. Cítrico 2%	-0,45 ns	-0,21 ns	0,27 ns	0,02 ns

ns, * e **, não significativo, significativo a 5% e a 1%, respectivamente

O Zn acumulado na massa seca da parte aérea do segundo cultivo apresentou correlação significativa para os extratores água régia (HNO₃+HCl) e USEPA 3050B, para o material secundário cinzas de Zn IV (Tabela 3.21).

Tabela 3.21 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn (%) da Cinza de Zn IV nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Zn (mg kg⁻¹) total e para massa seca da parte vegetativa e grãos para cada cultivo das plantas de arroz

Extratores	Zn acumulado na massa seca			
	Primeiro cultivo		Segundo cultivo	Total
	Parte aérea	Grãos	Parte aérea	
HCl	0,01 ns	0,02 ns	0,05 ns	0,06 ns
HCl + HNO ₃	-0,10 ns	-0,20 ns	0,53 *	0,41 ns
USEPA 3050B	0,11 ns	0,24 ns	-0,58*	-0,45 ns
Ac. Citrico 2%	0,03 ns	0,09 ns	-0,09 ns	-0,06 ns

ns, * e **, não significativo, significativo a 5% e a 1%, respectivamente.

Para a cinza de Zn VI, os extratores HCl e USEPA 3050B foram eficientes em avaliar o comportamento do Zn acumulado na massa seca da parte aérea do arroz do primeiro cultivo (Tabela 3.22).

Tabela 3.22 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn (%) da Cinza de Zn VI nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Zn (mg kg⁻¹) total e para massa seca da parte vegetativa e grãos para cada cultivo das plantas de arroz

Extratores	Zn acumulado na massa seca			
	Primeiro cultivo		Segundo cultivo	Total
	Parte aérea	Grãos	Parte aérea	
HCl	0,61 *	0,13 ns	-0,18 ns	0,24 ns
HCl + HNO ₃	-0,30 ns	0,10 ns	0,07 ns	-0,03 ns
USEPA 3050B	0,61 *	0,22 ns	-0,18 ns	0,29 ns
Ac. Citrico 2%	0,33 ns	-0,09 ns	-0,08 ns	0,05 ns

ns, * e **, não significativo, significativo a 5% e a 1%, respectivamente

O método USEPA 3050B foi eficiente para avaliar o Zn acumulado na massa seca para a parte aérea das plantas de arroz do primeiro cultivo que receberam pó de escória (Tabela 3.23).

Tabela 3.23 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn (%) do Pó de Escória nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Zn (mg kg⁻¹) total e para massa seca da parte vegetativa e grãos para cada cultivo das plantas de arroz

Extratores	Zn acumulado na massa seca			
	Primeiro cultivo		Segundo cultivo	Total
	Parte aérea	Grãos	Parte aérea	
HCl	-0,34 ns	-0,44 ns	0,06 ns	-0,29 ns
HCl + HNO ₃	-0,38 ns	-0,41 ns	0,09 ns	-0,27 ns
USEPA 3050B	0,53 *	-0,10 ns	-0,26 ns	0,00 ns
Ac. Citrico 2%	-0,44 ns	0,29 ns	0,27 ns	0,12 ns

ns, * e **, não significativo, significativo a 5% e a 1%, respectivamente

O Zn acumulado na massa seca da parte aérea de arroz do segundo cultivo, cultivadas com pó de escória acidulada a 10%, apresentaram eficiência significativa para os métodos HCl e USEPA 3050B (Tabela 3.24).

Tabela 3.24 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn (%) do Pó de Escória* nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Zn (mg kg⁻¹) total e para massa seca da parte vegetativa e grãos para cada cultivo das plantas de arroz

Extratores	Zn acumulado na massa seca			
	Primeiro cultivo		Segundo cultivo	Total
	Parte aérea	Grãos	Parte aérea	
HCl	-0,33 ns	-0,28 ns	0,52 *	0,05 ns
HCl + HNO ₃	-0,05 ns	-0,13 ns	0,21 ns	0,29 ns
USEPA 3050B	0,28 ns	0,31 ns	-0,52 *	-0,27 ns
Ac. Citrico 2%	-0,05 ns	-0,13 ns	0,21 ns	0,29 ns

ns, * e **, não significativo, significativo a 5% e a 1%, respectivamente

3.3.2 Avaliação das fontes binárias (Zn e Cu) para as plantas arroz no primeiro e segundo cultivo

3.3.2.1 Disponibilidade de cobre e zinco no solo, primeiro cultivo

Os teores de zinco no solo extraídos por DTPA foram afetados significativamente pelas fontes e doses e na interação destes fatores (Tabela 4 Anexo A). Embora as doses deste experimento tenham como alvo o fornecimento de zinco, as fontes tem em sua composição quantidades expressivas de cobre, sendo assim, todos os parâmetros foram avaliados para

ambos nutrientes. Os teores de cobre extraídos por DTPA foram também afetados pelas fontes, doses e na interação entre estes fatores (Tabela 3 Anexo A).

Para efeito de fonte, a mistura pró análise de igual concentração ao material Escória de latão III disponibilizou maior quantidade de zinco, diferindo do material secundário (Figura 3.15), entretanto o IER desta fonte, 93%, ficou próximo a sua fonte padrão (Tabela 2.29). A fonte Escória de latão I e sua mistura pró análise correlata não diferiram quanto a disponibilidade de zinco ao solo (Figura 3.15) e sua eficiência relativa média foi de 66%, inferior a Escória de Latão III. Observando o efeito das doses no IER, verificou-se que o aumento da dose proporcionou aumento do IER apenas para a fonte Escória de Latão I (Tabela 3.29) enquanto na Escória de Latão III o acréscimo da dose diminuiu o IER de zinco. Moura (2010), ao utilizar a mesma Escória de Latão I nas doses 2,5; 5,0; 10 e 15 kg ha⁻¹, verificou os mesmo aumentos na eficiência relativa, com média de 56%.

Para o efeito das fontes na concentração de cobre, a fonte Escória de latão III foi superior a sua mistura pró análise correspondente (Figura 3.15).

O efeito de dose foi linear positivo para todas as fontes nos teores de zinco e cobre no solo (Figura 3.16).

Figura 3.15 – Efeito das fontes no teor de zinco e cobre no solo

Figura 3.16 – Efeito das doses dentro do fator fonte, no teor de zinco e cobre no solo

Tabela 3.25 - Índice de Eficiência Relativa (IER) após o primeiro cultivo de arroz

<i>IER (%) Zn</i>					
	Zn (kg ha⁻¹)				
	6	9	12	18	Média
Óxido Cu + Zn P.A. (Escória latão I)	100	100	100	100	100
Escória latão I	18	67	58	116	66
Óxido Cu + Zn P.A. (Escória latão III)	100	100	100	100	100
Escória latão III	123	151	50	50	93
<i>IER (%) Cu</i>					
Óxido Cu + Zn P.A. (Escória latão I)	100	100	100	100	100
Escória latão I	100	111	94	105	102
Óxido Cu + Zn P.A. (Escória latão III)	100	100	100	100	100
Escória latão III	95	98	79	204	93

3.3.2.2 Teor de metais pesados tóxicos no solo após primeiro cultivo

Todas as fontes e doses de Zn aplicadas não influenciaram nos teores de metais pesados tóxicos (Ba, Cd, Cr e Pb), sendo que as concentrações destes elementos ficaram abaixo dos valores de referencia para qualidade para solo (Tabela 3.5) (CETESB, 2014).

Tabela 3.26 - Teor metais pesados tóxicos no solo (USEPA 3051) após o primeiro cultivo

Fontes	Doses	Ba	Pb	Cr	Cd
	kg ha ⁻¹	mg kg ⁻¹		μg kg ⁻¹	
Controle	0	5,78	6,31	83,09	5,35
Óxido Cu + Zn P.A. (Escória de latão I)	6	5,68	6,13	87,30	5,10
	9	5,64	6,00	64,24	5,15
	12	5,11	5,79	62,97	4,84
	18	9,33	5,10	65,48	4,69
Escória de latão I	6	5,57	5,28	64,79	4,63
	9	5,62	6,01	90,07	5,40
	12	5,84	5,67	78,69	5,11
	18	6,13	6,10	73,29	5,44
Óxido Cu + Zn P.A. (Escória de latão III)	6	5,91	5,91	75,24	5,43
	9	5,08	6,05	69,59	4,87
	12	6,20	6,33	76,17	5,19
	18	5,62	6,68	78,91	5,99
Escória de latão III	6	5,92	5,83	76,25	4,96
	9	7,60	6,57	90,61	5,82
	12	7,53	6,71	95,84	6,03
	18	7,34	7,47	126,18	6,77

3.3.2.3 Efeitos agrônômicos das fontes binárias contendo cobre e zinco em plantas de arroz no primeiro cultivo.

Não houve efeito de doses e fontes e interação deste fatores para a produção de matéria seca de grãos (Tabela 4 Anexo D). Para a produção de matéria seca da parte vegetativa houve efeito significativo apenas para o efeito de fonte (Tabela 3 Anexo D). Este efeito porem foi verificado apenas quando comparado as Escória de Latão III e a mistura pró analise correspondente à escória de latão I. Quando comparados aos pares, escórias e suas respectivas misturas pró analise, não existiram diferenças para a produção de matéria seca da parte vegetativa (Figura 3.17).

Figura 3.17 – Efeito de fonte na produção de matéria seca da parte vegetativa

Para a concentração de zinco nos grãos houve efeito de fontes, dose e da interação entre estes fatores (Tabela 4 e Anexo B). A mistura pró análise referente ao material Escória de Latão I, foi significativamente superior em acumular Zn nos grãos (Figura 3.18). Na análise do desdobramento da interação fonte x dose (Tabela 3.27), observa-se que a mistura pró análise da Escória de Latão I foi significativamente superior na concentração de zinco nas doses 6 e 9 kg ha⁻¹ (28,24 mg kg⁻¹ e 31,88 mg kg⁻¹).

O efeito de dose teve efeito quadrático para esta fonte (Figura 3.19) com maior acúmulo na dose 9 kg ha⁻¹ (31,88 mg kg⁻¹), concentração alvo para grãos de arroz, segundo o programa HarverstPlus (Moraes et al., 2009). Efeito quadrático negativo foi observado na mistura pró análise do material Escória de latão III com maior concentração na dose 9 kg ha⁻¹ (20,68 mg kg⁻¹). No entanto, a fonte Escória de latão III teve efeito linear positivo ao aumento das doses (Figura 3.19). O fato de esta fonte apresentar efeito linear pode estar relacionado a menor biodisponibilidade de fontes que tem em sua composição o zinco em formas químicas como silicatos e óxidos. A Escória de latão I não se ajustou aos modelos de regressão compatíveis.

A concentração de Pb nos grãos (Tabela 3.28) foi influenciada apenas pela interação fonte x dose (Tabela 5 e Anexo B), este efeito foi verificado na Escória de latão III (0,51 mg kg⁻¹), embora sem efeito de dose e fonte, observa-se que a Escória de latão I e III na dose 6 kg ha⁻¹, apresentou valor superior ao limites de ocorrência natural de 0,19 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Resultados obtidos por Moura (2010) mostram valores máximos de 0,29 mg kg⁻¹, na dose 10 kg ha⁻¹, quando utilizado a mesma fonte Escória de Latão I. Não houve efeito de fonte e dose para as concentrações de cádmio nos grão de arroz

(Tabela 6 e Anexo B) e os valores ficaram abaixo dos estabelecidos pelo CODEX (2004) 0,2 – 04 mg kg⁻¹.

Tabela 3.27 – Efeito de fontes e doses na concentração de zinco nos grãos

Fontes	Concentração de Zn Grãos mg kg ⁻¹					Média fontes
	Zn kg ha ⁻¹					
	0	6	9	12	18	
Óxido Cu + Zn P.A. (Escória latão I)	16,44 Ac	28,24 Aab	31,88 Aa	20,97 Abc	23,18 Abc	24,14 A
Escória latão I	16,44 Aa	18,32 Ba	16,11 Ba	20,44 Aa	16,97 Aa	17,66 B
Óxido Cu + Zn P.A. (Escória latão III)	16,44 Aa	22,47 Aba	20,68 Ba	16,98 Aa	17,10 Aa	18,74 B
Escória latão III	16,44 Aa	16,89 Ba	17,65 Ba	17,34 Aa	20,70 Aa	17,80 B
Média doses	16,44 b	21,48 a	21,58 a	18,93 ab	19,49 ab

Figura 3.18 - Efeito de fonte na concentração de zinco nos grãos

Figura 3.19 – Efeito de dose dentro do fator fontes, na concentração de zinco no grão

Tabela 3.28 – Efeito das doses na concentração de chumbo nos grãos de zinco

Fontes	Concentração de Pb Grãos mg kg ⁻¹					Média
	Zn kg ha ⁻¹					
	0	6	9	12	18	
Óxido Cu + Zn P.A. (Escória latão I)	0,1	0,17	0,12	0,1	0,12 B	0,12
Escória latão I	0,1	0,22	0,06	0,14	0,08 B	0,12
Óxido Cu + Zn P.A. (Escória latão III)	0,1	0,12	0,13	0,1	0,13 B	0,13
Escória latão III	0,1 b	0,25 b	0,13 b	0,07 b	0,51 A a	0,19
Média	0,1	0,19	0,11	0,1	0,21	

Houve efeito significativo apenas das doses para o acúmulo de zinco e cobre na parte vegetativa das plantas de arroz (Tabelas 3 e 4 e Anexo C). O efeito de acúmulo de Cu foi linear positivo para a Escória de Latão I e quadrático negativo para as demais fontes. O efeito de acúmulo de Zn foi quadrático negativo em todas as fontes (Figura 3.21).

Para o acúmulo de cobre nos grãos não houve resposta às fontes, doses ou interação destes fatores (Tabela 5 e Anexo C). Entretanto, houve efeito de fonte para o acúmulo de zinco no grão (Tabela 6 e Anexo C). A mistura pró análise referente à escória de latão I diferiu de sua fonte correspondente e das demais (Figura 3.20).

Figura 3.20 – Efeito de fonte no acúmulo de zinco na matéria seca de grãos

Figura 3.21 – Efeito de doses dentro do fator fonte no acúmulo de zinco e cobre na matéria seca de parte vegetativa de arroz

A partir do Zn e Cu acumulado na MSPA e MSG obteve-se o IEA para as duas fontes estudadas em relação à fonte padrão correspondentes a cada uma delas (Tabela 3.29). A eficiência da Escória de Latão I foi de 93% em relação a sua correspondente, Moura (2010) utilizando a mesma fonte, no mesmo tipo de solo nas doses de 2,5; 5,0; 10; 15 kg ha⁻¹, obteve IEA médio de 94%. Souza (2011) utilizando duas escórias de latão (Escória de Latão II e III) obtiveram IEA médio, para dois tipos de solos, de 73%.

A eficiência agronômica de zinco média da fonte Escória de Latão III, 434%, foi superior a sua mistura correspondente, sobretudo na dose 18 kg ha⁻¹ (Tabela 3.29). A diferença na eficiência destas fontes pode estar associada à matriz de cada material, a Escória de latão I composta por zinco na forma de ligas metálicas, aluminatos e silicatos (Figura 2.21), compostos de menor disponibilidade às plantas em relação à Escória de latão III (Figura 2.22) que contem em sua matriz zinco preferencialmente na forma de óxido de zinco. Souza (2011) observou diferenças de eficiência agronômica de acordo com a matriz de cada material, em uma escória de latão II com matriz de zinco na forma de óxidos o IEA foi de 73%, em outra fonte, escória de latão III com matriz silicatada, o IEA foi de 31%.

Os índices de eficiência para fornecimentos de cobre (Tabela 3.29) foram similares aos índices de zinco. O IEA para Escória de latão I foi de 85%, enquanto o IEA para a Escória de latão III foi de 110%. As formas de cobre identificadas na escória de latão I apontam para a formação de ligas metálicas com o zinco, porém devido à maior concentração de zinco e suas formas não foi possível identificar outros componentes, é possível supor que o sistema radicular foi capaz de acessar o cobre desta e de outras formas não identificadas. Para a fonte Escória de Latão III (Figura 2.22), com maior concentração de cobre, foi possível identificar o cobre como aluminato (CuAl_2O_4), forma possivelmente mais acessível ao sistema radicular das plantas de arroz.

Tabela 3.29 - Índice de Eficiência Agronômica (IEA) de Cu e Zn em função da massa seca total

IEA (%) Zn					
	Zn (kg ha ⁻¹)				Média
	6	9	12	18	
Óxido Cu + Zn P.A.					
(Escória latão I)	100	100	100	100	100
Escória latão I	78	126	90	78	93
Óxido Cu + Zn P.A.					
(Escória latão III)	100	100	100	100	100
Escória latão III	133	71	147	1387	434
IEA (%) Cu					
Óxido Cu + Zn P.A.					
(Escória latão I)	100	100	100	100	100
Escória latão I	35	10	207	88	85
Óxido Cu + Zn P.A.					
(Escória latão III)	100	100	100	100	100
Escória latão III	177	70	65	161	112

3.3.2.4 Disponibilidade de cobre e zinco no solo após o segundo cultivo

O efeito residual dos teores de zinco e cobre no solo, extraído por DTPA, foram afetados significativamente pelas fontes e doses e na interação destes fatores (Tabelas 5 e 6 Anexo A).

As fontes Escória de Latão I e a mistura pró análise correspondente diferiram da escória de latão III e sua mistura pró análise correspondente, em aumentar os teores médios de cobre no solo (Figura 3.22), traduzindo-se em índices de eficiência relativa de 133% para a Escória de Latão I e 73% para a Escória de Latão III.

A fontes responderam de forma linear positiva ao aumento das doses de Zn, no aumento dos teores de Zn e Cu no solo extraídos por DTPA (Figura 3.23).

Figura 3.22 – Efeito de fonte nas concentrações de zinco e cobre no solo

Figura 3.23 – Efeito das doses dentro do fator fonte, no teor de zinco e cobre no solo

Tabela 3.30 - Índice de Eficiência Relativa (IER) após o segundo cultivo

IER (%) Zn					
Zn (kg ha⁻¹)					
	6	9	12	18	Média
Óxido Cu + Zn P.A.					
(Escória latão I)	100	100	100	100	100
Escória latão I	73	50	61	73	64
Óxido Cu + Zn P.A.					
(Escória latão III)	100	100	100	100	100
Escória latão III	212	89	147	147	149
IER (%) Cu					
Óxido Cu + Zn P.A.					
(Escória latão I)	100	100	100	100	100
Escória latão I	114	156	106	149	133
Óxido Cu + Zn P.A.					
(Escória latão III)	100	100	100	100	100
Escória latão III	0	57	150	85	73

3.3.2.5 Teor de metais pesados tóxicos no solo após segundo cultivo

Os teores de Ba, Pb, Cr e Cd, provenientes dos materiais secundários e suas respectivas doses aplicados não foram influenciados pelas fontes e doses de Zn, uma vez que seus teores estiveram abaixo do VRQ da CETESB (2014) (Tabela 3.6).

Tabela 3.31 - Teor de metais pesados tóxicos no solo (USEPA 3051) após o segundo cultivo

Fontes	Doses	Ba	Pb	Cr	Cd
	kg ha ⁻¹	mg kg ⁻¹		μg kg ⁻¹	
Controle	0	4,80	6,21	62,42	5,04
Óxido Zn + Cu P.A. (Escória latão I)	6	4,57	5,75	64,10	4,71
	9	3,92	6,04	58,58	4,91
	12	5,25	6,23	77,28	4,59
	18	5,20	6,24	64,64	4,97
Escória de latão I	6	4,72	6,93	90,87	4,91
	9	5,55	7,03	85,25	5,38
	12	5,21	7,78	63,12	4,55
	18	4,77	7,27	98,55	4,79
Óxido Cu + Zu P.A. (Escória de latão III)	6	4,74	6,52	61,25	4,73
	9	4,50	6,72	69,83	4,65
	12	4,05	7,02	76,48	4,87
	18	4,45	6,78	62,82	4,57
Escória de latão III	6	4,48	6,84	70,28	4,85
	9	4,72	7,05	69,28	4,92
	12	3,38	6,46	56,86	4,26
	18	3,59	6,90	61,08	4,55

3.3.2.6 Efeitos agronômicos das fontes contendo cobre e zinco em plantas de arroz segundo cultivo

Neste cultivo o efeito residual das fontes foi avaliado apenas pelo acúmulo dos nutrientes Cu e Zn na matéria seca da parte vegetativa. Para este parâmetro não houve resposta significativa para os fatores fonte, dose e interação fonte x dose no acúmulo de zinco (Tabela 10 Anexo C). A não resposta deste parâmetro está relacionada aos teores médios no solo no segundo cultivo terem alcançado valores médios de (0,6 -1,2 mg dm⁻³) a partir da dose 6 kg ha⁻¹ em todas fontes. O acúmulo de cobre foi influenciado apenas pelo efeito de fonte (Tabela 11 Anexo C). Embora sem resposta ao efeito das fontes na análise do acúmulo de Zn, quando analisado o índice de eficiência agrônômica, observa-se maior efeito residual da fonte com o zinco em formas químicas de disponibilidade média (silicatos), Escória de latão I, com índice de eficiência 215%. Por outro lado a Escória de latão III que no primeiro cultivo obteve IEA médio de 434%, atingiu baixo efeito residual de sua matriz composta por óxidos com

maior disponibilidade com IEA médio de 13% (Tabela 3.32). Este efeito é mais evidente ao compararmos o IEA para o nutriente cobre, sendo que a Escória de latão I diminui o IEA, em relação ao primeiro cultivo de 93 para 73%. Enquanto a Escória de latão diminuiu o índice de 112 para -91%. A diferença de matriz para o cobre é ainda mais marcante nestes materiais, com a Escória de latão I apresentando ligas metálicas de cobre e zinco (Figura 2.21) e a Escória de latão III aluminatos de cobre (Figura 2.23). As diferenças de eficiência agrônômica resultaram em diferenças significativas no efeito das fontes (Figura 3.24), no acúmulo de cobre com maiores médias obtidas pelas fontes Escória de Latão I e sua mistura pró análise correspondente.

Figura 3.24 – Efeito de fonte no acúmulo de cobre na parte vegetativa de plantas de arroz

Tabela 3.32 - Índice de Eficiência Agronômica de Cu e Zn na massa seca total de plantas de arroz em função das fontes binárias

<i>IEA (%) Zn</i>					
	Zn (kg ha ⁻¹)				Média
	6	9	12	18	
Óxido Cu + Zn P.A.					
(Escória latão I)	100	100	100	100	100
Escória latão I	125	210	578	-53	215
Óxido Cu + Zn P.A.					
(Escória latão III)	100	100	100	100	100
Escória latão III	88	-141	104	0	13
<i>IEA (%) Cu</i>					
Óxido Cu + Zn P.A.					
(Escória latão I)	100	100	100	100	100
Escória latão I	81	90	74	45	73
Óxido Cu + Zn P.A.					
(Escória latão III)	100	100	100	100	100
Escória latão III	-136	-42	-123	-61	-91

As variações entre os teores de Cu e Zn do primeiro e segundo cultivo foram geralmente negativas (Tabela 3.33), indicando menor efeito residual de Cu e Zn no solo, ou seja, a maior parte do Cu e Zn disponível no solo foi disponibilizada e absorvida pela planta ao longo do primeiro cultivo, bem como, pela fixação pela argila e complexação pela matéria orgânica

Tabela 3.33 - Concentração e resíduo da concentração de cobre e zinco no solo (DTPA) após dois cultivos consecutivos de arroz

Fontes	Dose	Concentração Cobre		Δ Conc Cu	Concentração Zinco		Δ Conc Zn
		1º cultivo	2º cultivo		1º cultivo	2º cultivo	
	kg ha ⁻¹	mg dm ⁻³			mg dm ⁻³		
Controle	0	0,17	1,23	1,06	0,58	0,37	-0,21
Óxido Zn + Cu P.A. (Escória latão I)	6	1,60	1,47	-0,13	1,07	0,87	-0,20
	9	1,73	1,53	-0,20	1,27	1,10	-0,17
	12	1,93	1,80	-0,13	1,47	1,30	-0,17
	18	1,97	2,20	0,23	1,90	1,97	0,07
Escória de latão I	6	1,60	1,50	-0,10	0,67	0,73	0,07
	9	1,90	1,70	-0,20	1,07	0,73	-0,33
	12	1,83	1,83	0,00	1,13	0,93	-0,20
	18	2,05	2,77	0,72	2,10	1,53	-0,57
Óxido Cu + Zu P.A. (Escória latão III)	6	1,47	1,30	-0,17	0,93	0,63	-0,30
	9	1,53	1,47	-0,07	1,27	1,00	-0,27
	12	1,90	1,43	-0,47	1,40	0,87	-0,53
	18	1,97	1,90	-0,07	1,37	1,70	0,33
Escória de latão III	6	1,40	1,37	-0,03	0,87	0,93	0,07
	9	1,50	1,37	-0,13	1,03	0,93	-0,10
	12	1,53	1,53	0,00	2,23	1,10	-1,13
	18	3,83	1,80	-2,03	2,17	2,33	0,17

3.3.3 Extratores de Cu e Zn e sua disponibilidade para plantas de arroz

As correlações estatísticas para avaliar a eficiência dos extratores na predição da disponibilidade de Cu e Zn de diferentes materiais secundários foram realizadas de duas formas: em separado por massa seca da parte vegetativa (MSPV) e de grão (MSG) da primeira colheita do arroz e da MSPV da segunda colheita; e a outra, na soma de acúmulo de Cu e Zn das MSPV das duas colheitas e da MSG da primeira colheita.

Para a escória de latão I todos os extratores testados foram ineficientes para avaliar o comportamento do Cu e Zn acumulado na massa seca da parte aérea das plantas de arroz, independente do cultivo (Tabela 3.34). Exceto para a disponibilidade de Zn acumulado na massa seca dos grãos de arroz do segundo cultivo, apenas o HCl foi eficiente em predizer o Zn acumulado na matéria seca do arroz..

Tabela 3.34 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn (%) da Escória de latão I K nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Cu e Zn (mg kg⁻¹) total e para massa seca da parte aérea e grãos para cada cultivo das plantas de arroz

Extratores	Cu acumulado na massa seca			
	Primeiro cultivo		Segundo cultivo	Total
	Parte aérea	Grãos	Parte aérea	
HCl	-0,18 ns	0,49 ns	0,03 ns	0,03 ns
HCl + HNO ₃	-0,16 ns	0,43 ns	0,00 ns	0,00 ns
USEPA 3050B	-0,14 ns	0,35 ns	0,04 ns	0,04 ns
CNA	-0,01 ns	0,04 ns	0,04 ns	0,04 ns

	Zn acumulado na massa seca			
	Primeiro cultivo		Segundo cultivo	Total
	Parte aérea	Grãos	Parte aérea	
HCl	0,43 ns	0,59 *	0,27 ns	0,27 ns
HCl + HNO ₃	-0,22 ns	-0,45 ns	-0,02 ns	-0,02 ns
USEPA 3050B	-0,22 ns	-0,16 ns	-0,25 ns	-0,25 ns
Ac. Cítrico 2%	-0,06 ns	-0,24 ns	0,10 ns	0,10 ns

ns, * e **, não significativo, significativo a 5% e a 1%, respectivamente

Para a escória de latão III, todos os extratores testados foram significativamente eficientes para avaliar o comportamento do Cu acumulado na massa seca da parte aérea das plantas de arroz total e para cada cultivo, com exceção do HCl e do CNA para MSPV primeiro cultivo e total (Tabela 3.35).

Todos os extratores não apresentaram correlações significativas para a disponibilidade de Zn acumulado total e para MSPV para cada cultivo, para a escória de latão III. Entretanto, os extratores HCl+HNO₃, USEPA 3050B e Ac. Cítrico 2% foram eficientes para o Zn acumulado na MSG (Tabela 3.35).

Tabela 3.35 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Cu (%) da Escória de Latão III (Q) nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Cu e Zn (mg kg⁻¹) total e para massa seca da parte aérea e grãos para cada cultivo das plantas de arroz

Extratores	Cu acumulado na massa seca			
	Primeiro cultivo		Segundo cultivo	Total
	Parte vegetativa	Grãos	Parte vegetativa	
HCl	0,43 ns	-0,19 ns	0,17 ns	0,43 ns
HCl + HNO ₃	-0,69 **	-0,62 *	0,63 *	-0,70**
USEPA 3050B	-0,77 **	-0,57 *	0,58 *	-0,77 **
CNA	0,42 ns	0,63 *	-0,63 *	0,42 ns
	Zn acumulado na massa seca			
	Primeiro cultivo		Segundo cultivo	Total
	Parte vegetativa	Grãos	Parte vegetativa	
HCl	0,38 ns	0,35 ns	-0,18 ns	0,12 ns
HCl + HNO ₃	-0,22 ns	-0,74 **	-0,06 ns	-0,30 ns
EPA 3050B	-0,36 ns	-0,62 *	0,09 ns	-0,24 ns
Ac. Cítrico 2%	-0,09 ns	0,58 *	0,19 ns	0,25 ns

ns, * e **, não significativo, significativo a 5% e a 1%, respectivamente

3.4 Conclusões

O índice de eficiência agronômica, para acúmulo de zinco, é semelhante ou superior à fonte padrão óxido de zinco, para todos os materiais secundários avaliados no primeiro cultivo de arroz, mesmo nos materiais que não atingiram a solubilidade mínima de 60% no segundo extrator, ácido cítrico 2%.

A matrizes com zinco de baixa disponibilidade, Pó de escória, Pó de escória acidulado a 10% de H₂SO₄ e Torta de Zn diminuíram a disponibilidade de zinco no solo sem, no entanto, comprometer a eficiência agronômica destas fontes.

As fontes Cinza de Zinco I e Escória de Latão I, influenciadas pela composição de sua matriz, apresentaram menor efeito residual e consequentemente menor índice de eficiência agronômica no segundo cultivo de arroz. A eficiência agronômica das demais fontes foi semelhante ou superior à fonte padrão óxido de zinco no segundo cultivo de arroz.

As fontes binárias são eficientes em disponibilizar cobre e zinco ao solo em relação a suas respectivas misturas pró análise, bem como atingir índices de eficiência agronômica, semelhante ou superior a suas respectivas misturas no primeiro cultivo de arroz.

A fonte Escória de Latão III tem efeito residual inferior a sua mistura pró análise na avaliação do índice de eficiência agronômica, para cobre e zinco, em relação à sua fonte padrão no segundo cultivo de arroz.

Nos dois cultivos avaliados as fontes e doses dos materiais secundários não aumentaram os teores dos metais pesados tóxicos no solo e nos grãos de arroz.

Avaliadas separadamente, apenas a fonte Escória de latão III apresentou correlação significativa com os teores de Cu extraídos por citrato neutro de amônio para o nutriente cobre e ácido cítrico 2% para o nutriente zinco.

Referências

ALLOWAY, B.J. Micronutrients and crop production: an introduction. In: _____. **Micronutrients deficiencies in global crop production.**, New York: Springer, 2008. chap. 1, p. 1-39.

ARNON, I. **Mineral nutrition of maize.** Bern: International Potash Institute, 1975. 452 p.

BASTOS, A.R.R.; CARVALHO, J.G.; FERREIRA, E.V.O.; JÚNIOR, L.A.F.; ALCARDE, J.C.; Métodos para quantificação de manganês disponível em fertilizantes. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1616-1622 2007.

BRENNAN, R.F.; BOLLAND, M.D.A. Zinc sulfate is more effective at producing wheat shoots than zinc oxide in an alkaline soil but both sources are equally effective in an acid soil. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, Melbourne, v.46, p. 1615–1620, 2006.

CAKMAK, I. Possible roles of zinc in protecting plant cells from damage by reactive oxygen species. **New Phytologist**, Cambridge, v. 146, p. 185-205, 2000.

COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Valores orientados para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo. **Diário Oficial**, Brasília, 21 fev. 2014, Seção 1, p. 53.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. In: SESSION OF THE CODEX COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES AND CONTAMINANTS, 36., 2004, Rotterdam. **Report...** Rome: FAO; WHO, 2004. 210 p.

COUTO, E.G.; KLAMT, E. Variabilidade espacial de micronutrientes em solo sob pivô central no sul do estado de Mato Grosso. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 34, p. 2321-2329, 1999.

FAGERIA, N.K. Nutrição mineral. In: VIEIRA, N.R.A.; SANTOS, A.B.; SANT'ANA, E.P. (Ed.). **A cultura do arroz no Brasil**. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 2000. cap. 7, p. 172-196.

_____. Influence of micronutrients on dry matter yield and interaction with other nutrients in annual crops. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.37 p. 1765–1772, 2002.

FAGERIA, N.K.; STONE, L.F. Micronutrient deficiency problems in South America. In: ALLOWAY 2008, New York. **Micronutrients deficiencies in global crop production**. Whiteknights: Springer, 2007. chap. 10, p. 245-266.

FERREIRA, D.F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. **Revista Symposium**, Lavras, v. 6, p. 36-41, 2008.

GALRÃO, E.Z. Micronutrientes e cobalto no rendimento da soja em solo de Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 15, p. 117-120, 1991.

_____. Métodos de aplicação de cobre e avaliação da disponibilidade para a soja num Latossolo Vermelho-Amarelo, franco-argilo-arenoso, fase cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 265-272, abr./jun. 1999.

GANGLOFF, W.L.; WESTFALL, D.G.; PETERSON, G.A.; MORTVEDT, J.J. **Availability of organic and inorganic Zn fertilizers**. Fort Collins: Colorado State University, Agricultural Experiment Station, 2000. (Technical Bulletin, TB00-1). Disponível em: <<http://www.colostate.edu/Depts/AES/Pubs/pdf/tb00-1.pdf>>. Acesso em: 21 jul. 2014.

_____. Relative availability coefficients of organic and inorganic Zn fertilizers. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 25, p. 259-273, 2002.

_____. Mobility of organic and inorganic zinc fertilizers in soils. **Communication Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 37, p. 199-209, 2006.

GUPTA, U.C.; KENING, W.; SYIUAN, L. Micronutrients in soils, crops, and livestock. **Earth Science Frontiers**, Beijing, v. 15, n. 5 p. 110-125, 2008.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE A.B. **Trace elements from soil to human**. Boca Raton- Florida: CRC Press, 2007. 519 p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e perspectivas**. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319 p.

MARSCHNER, H.; CAKMAK, I. High light intensity enhances chlorosis and necrosis in leaves of zinc, potassium and magnesium deficient bean (*Phaseolus vulgaris*) plants. **Journal of Plant Physiology**, Stuttgart, v. 134, p. 308-315, 1989.

MCDONALD, G.K.; GENC, Y.; GRAHAM, R.D. A simple method to evaluate genetic variation in grain zinc concentration by correcting for differences in grain yield. **Plant and Soil**, New York, v. 306, p. 49-55, 2008.

MORAES, M.F. **Micronutrientes e metais pesados tóxicos: do fertilizante ao produto agrícola**. 2009 108 p. Tese (Doutorado Energia Nuclear na Agricultura) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MORAES, M.F.; NUTTI, M.R.; WATANABE, E.; CARVALHO, J.L.V. Práticas agronômicas para aumentar o fornecimento de nutrientes e vitaminas nos produtos agrícolas alimentares. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE AGROPECUÁRIA SUSTENTÁVEL, 1., 2009, Viçosa. **Anais...** Viçosa: Editora da UFV, 2009. p. 299-312.

MORTVEDT, J.J. Crop response to level of water-soluble zinc in granular zinc fertilizers. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v. 33, n. 3, p. 249-255, 1992.

MORTVEDT, J.J.; GILKES, R.J. Zinc fertilizers. In: ROBSON, A.D. (Ed.) **Zinc in soils and plants**. Dordrecht: Kluwer, 1993. p. 33-44.

MOURA, T.A. de. **Fontes de zinco e cobre de origem secundária: caracterização, solubilidade e disponibilidade à plantas de arroz**. 2010. 103 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

MURPHY, K.M.; REEVES, P.G.; JONES, S.S. Relationship between yield and mineral nutrient concentrations in historical and modern spring wheat cultivars. **Euphytica**, Amsterdam, v. 163, p. 381-390, 2008.

OLIVEIRA, S.C.; COSTA, M.C.G.; CHAGAS, R.C.S.; FENILLI, T.A.B.; HEINRICHS, R.; CABRAL, C.P.; MALAVOLTA, E. Resposta de duas cultivares de arroz a doses de zinco aplicado como oxissulfato. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 23, n. 3, p. 387-396, 2003.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 285 p.

SAS INSTITUTE. **SAS for linear models: a guide to ANOVA and GLM porcedures**. Cary, 2004.

SYSTATE SOFTWARE. **SSI: sigmaplot for windows**, version 12. 2011. Disponível em: <<http://www.systat.com/products/sigmaplot>>. Acesso em: 22 fev. 2013.

VALE, F.; ALCARDE, J.C. Extratores para avaliar a disponibilidade do zinco em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 655-662, 2002.

VITTI, G.C. **Avaliação e interpretação do enxofre no solo e na planta**. Jaboticabal: Funep, 1989. 37 p.

WESTFALL, D.G.; MORTVEDT, J.J.; PETERSON, G.A.; GANGLOFF, W.J. Efficient and environmentally safe use of micronutrients in agriculture. **Communication of Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 36, p. 169-182, 2005.

4 DISPONIBILIDADE DE COBRE A PLANTAS DE ARROZ EM DOIS CULTIVOS

Resumo

Materiais secundários como fontes de cobre, podem apresentar eficiência agrônômica diferenciada em função de seu processo de origem e composição mineralógica. Com objetivo de avaliar os efeitos da aplicação de três materiais secundários (Torta de Cu, Minério de Cu, Cu Oxidado) contendo diferentes concentrações de cobre em cinco doses (0;1,5;3,0;4,5 e 6,0 kg.ha⁻¹ Cu) na eficiência em fornecer o nutriente e potencial de contaminação ao solo. Foi conduzido um experimento em vasos de 4 dm³ com Latossolo Vermelho distroférico, Determinou-se o efeito de aplicação das fontes na cultura do arroz, cultivar BRS SERTANEJA em dois cultivos, através dos parâmetros, produção de matéria seca de parte vegetativa e grãos, acúmulo de cobre na massa seca de parte vegetativa e grãos, índice de eficiência agrônômica, teor de cobre no solo e índice de eficiência relativa. Foi avaliada a correlação da solubilidade de Cu nos diferentes extratores com o acúmulo total do nutriente na planta. As fontes Torta de Cu e Cu Oxidado foram eficientes em disponibilizar cobre ao solo e planta no primeiro cultivo com índices de eficiência relativa de 77 e 129% e índices de eficiência agrônômica de 90 e 68% respectivamente. Os resultados obtidos permitem concluir que a fonte Minério de Cu apresentou baixo desempenho em todos os parâmetros avaliados no primeiro cultivo, índice de eficiência relativa 17% e índice de eficiência agrônômica -65%. No segundo cultivo os índices de eficiência relativa da Torta de Cu, Cu Oxidado e Minério de Cu foram respectivamente 82, 92 e 32%, não refletindo na eficiência agrônômica devido ao teor no solo ter alcançado valores considerados altos (>0,8 mg dm⁻³) em todos os tratamentos. Nos dois cultivos avaliados nenhum dos materiais influenciou os teores de metais pesados tóxicos no solo. O extrator citrato neutro de amônio não apresentou correlação significativa com o conteúdo de cobre acumulado na planta de arroz em dois cultivos.

Palavras-chave: Eficiência agrônômica; Materiais secundários; Arroz; Cobre

Abstract

Secondary materials as sources of copper, may have different agronomic efficiency due to their origin and mineralogical composition. To evaluate the effects of three secondary materials (Cu Filter Pie, Cu Ore, Oxidized Cu) containing different concentrations of copper in five rates (0, 1.5, 3.0, 4.5 and 6.0 kg ha⁻¹ Cu) in the efficiency of delivering the nutrient to soil and potential contamination in soil and plant. An experiment was conducted under Oxisol determined the effect of the sources in rice, BRS Sertaneja, in two consecutive crops, using as parameters, dry matter production of vegetative parts and grain, copper accumulation in dry matter (vegetative parts and grains), agronomic efficiency index, copper content in soil and relative efficiency index. The solubility of Cu in different extractants was correlated with the total accumulation of nutrients in the plant. The Cu Filter Pie and Oxidized Cu were effective in delivering copper to soil and plant in the first crop with relative efficiency index of 77 and 129% and agronomic efficiency of 90 and 68% respectively. The results indicated that the Cu Ore obtained poor performance in all parameters evaluated for the first crop, relative efficiency index 17% and agronomic efficiency index -65%. The second crop indicates relative efficiency index of Cu Filter Pie, Cu Oxidized and Cu Ore were 82, 92 and 32%, not reflecting in the agronomic efficiency index due to the content in the soil has reached values considered high (> 0.8 mg dm⁻³) in all treatments. In both experiments evaluated any of the materials influence the levels of toxic heavy metals in the soil. The extractor neutral

ammonium citrate showed no significant correlation with the content of copper accumulated in two rice crops.

Keywords: Agronomic effectiveness; Secondary materials; Rice; Copper

4.1 Introdução

Para correção ou manutenção dos teores de micronutrientes no solo, como o Cu, são utilizados fertilizantes que variam consideravelmente na sua forma física, reatividade química, custos e, principalmente, na eficiência agronômica.

Muitas práticas culturais que envolvem o aumento de produtividade nos cultivos podem aumentar o risco de deficiência deste nutriente, como a extensa escala de aplicação de N, P, K e S sem concentrações adequadas de micronutrientes na fórmula, calagem, fontes de nutrientes em formas não disponíveis entre outros fatores relativos às transformações químicas no solo e interação entre os nutrientes.

O cobre, lemento essencial para o crescimento das plantas, sendo conhecido por desempenhar importante papel na formação de clorofila e precursor de diversas enzimas Sua principal função é relacionada ao processo fotossintético e metabolismo de proteínas e carboidratos (MARSCHNER, 1995).

Nas plantas, o cobre tende a acumular-se nas raízes. Sua mobilidade é restrita, mas, pelo menos em parte, pode sair das folhas velhas para as mais novas. Tanto na seiva bruta como na elaborada, o Cu está em forma orgânica, provavelmente quelatizado por aminoácidos (MALAVOLTA, 2006).

A deficiência de cobre em solos de Cerrado tem sido relatada há anos (GALRÃO, 1991,1999; LOPES, 1999; FAGERIA 2001). Da mesma forma que o zinco, os principais fatores de influência na disponibilidade são a remoção do nutriente pelos cultivos e aumento do pH pela pratica da calagem. Outros fatores associados à baixa eficiência da fertilização com micronutrientes são a baixa taxa de adição ao solo, baixa mobilidade do elemento no solo e reações com o solo, tornando o elemento indisponível (FAGERIA;STONE 2008). Na avaliação da fertilidade dos solos, teores de 0 – 0,2, 0,3 – 0,8 e > 0,61 - 1,10 mg.dm⁻³ são considerados respectivamente baixo, médio e alto (RAIJ, 2001).

Característica peculiar deste nutriente é associada à interação no solo do íon Cu²⁺, adsorvido por óxidos de ferro, alumínio e manganês na forma complexada, sendo os

complexos orgânicos formados relativamente mais abundantes que os inorgânicos (CAMARGO, 1988).

Gilkes e Sadleir (1978) compararam fontes de Cu tradicionais (óxido, sulfato e Cu-EDTA) com superfosfato simples enriquecido com cobre e um fosfato de cobre na produção de matéria seca do trigo. Todas as fontes de Cu aumentaram a produção de matéria seca em comparação com a testemunha sem Cu. Posteriormente Gilkes e Lim-Nunez (1979) realizaram um trabalho nessa mesma linha, usando vários fosfatos de cobre e as mesmas fontes tradicionais de Cu alterando, porém, as doses aplicadas, que foram 0, 30, 100 e 500 g vaso⁻¹. As respostas ao uso de cobre neste experimento foram bastante expressivas; não houve diferenças significativas na produção de matéria seca e na absorção de cobre entre as fontes de cobre em qualquer dose aplicada. Mesmo as grandes diferenças de solubilidade em água das várias fontes não afetaram o suprimento de cobre para as plantas. Segundo os autores, não houve diferença entre compostos solúveis com sulfato ou quelato, em relação a fontes como óxido de cobre e cobre metálico.

Volkweiss (1988) comenta que o efeito residual de cobre é, em geral, bastante pronunciado, podendo durar até oito anos, dependendo da dose aplicada e do tipo de solo. Conforme Martens e Westermann (1991), existem evidências de que a reversão de fontes de Cu para formas não disponíveis para as plantas é baixa. Os intervalos para novas aplicações de Cu podem ser superiores a cinco anos, dependendo da sensibilidade das culturas e da severidade da deficiência.

Com relação às fontes com Cu, Mortvedt (1991) comenta que a calcopirita (CuFeS_2) é o mineral mais comum, seguido de calcocita (Cu_2S) e bornita (Cu_5FeS_4), todos com liberação de nutrientes a longo prazo. O sulfato de cobre é o fertilizante cúprico mais utilizado, estando disponível em diversos tamanhos de partículas, desde pó muito fino até cristais grandes. Segundo esse autor, os óxidos, em geral, custam menos por unidade de micronutrientes do que os sulfatos, porém tem baixa solubilidade em água (CuO) ou não são solúveis (Cu_2O). Consequentemente, podem ser menos eficientes se aplicados na forma granular, pois assim a superfície específica é reduzida. Contudo, o autor comenta que o óxido de cobre em pó tem eficiência semelhante à do sulfato.

Bastos et al, (2007a) ao utilizar como fonte de cobre mistura de óxido cúprico p.a. e Cu metálico moído p.a.; óxido de Cu 40 Ind.; sulfato de Cu p.a.; minério calcopirita; Cu metal moído p.a. e óxido cúprico p.a. em dois cultivos consecutivos de arroz concluíram que todas as fontes testadas foram eficientes em prover Cu às plantas. As fontes minério calcopirita e óxido de Cu 40 Ind. disponibilizaram menores quantidades do nutriente às plantas de arroz.

Os mesmos autores afirmam que todas as fontes apresentaram efeito residual de Cu no solo após o segundo cultivo das plantas de arroz. Souza (2011) atribui este efeito de solubilidade lenta a não correlação entre os diferentes extratores utilizados para prever a disponibilidade de cobre nos diversos extratores utilizados na avaliação do primeiro cultivo de plantas de trigo.

Souza (2011) utilizou diferentes materiais secundários como fonte de cobre (Escória de sucata I e II) uma mistura de minério de cobre e escória de latão, sulfato de cobre, carbonato de cobre e duas fontes fertilizantes fornecedoras de cobre observaram que houve menor produção de massa seca nas diferentes partes da planta de trigo no solo LVD de textura argilosa. Além disso, não houve efeito das fontes de Cu na massa seca do trigo no LVD, o que pode estar relacionado ao seu teor médio de Cu, o que contrasta com o teor baixo de Cu no solo arenoso, cujas respostas em função da fonte de Cu foram verificadas.

No solo arenoso, NQOT, a produção de massa seca da parte aérea foi estatisticamente superior no tratamento escória de sucata I, seguido dos tratamentos minério de Cu + escória de latão, escória de latão I e sulfato de Cu que não diferiram estatisticamente entre si.

Souza (2011) observou eficiência agrônômica alta (72%) na escória de sucata I, para o solo arenoso NQOT, com Cu predominantemente na forma de óxidos cúprico (mineral cuprita) e cuproso (mineral tenorita) e na forma de Cu metálico. Entretanto, esta fonte apresentou baixa eficiência (35%) para o solo LVD de textura argilosa. O fertilizante Cu Gr comercial e os materiais secundários escória de sucata I e o minério de Cu + escória de latão, embora reprovados por não apresentar solubilidade mínima de 60% no extrator CNA + água (1:1) tiveram eficiência agrônômica respectivamente de 87%, 53% e 343%.

Diversos autores desenvolveram trabalhos a fim de estudar a solubilidade de micronutrientes em fertilizantes e posteriormente avaliaram sua correlação com o aproveitamento pelas plantas. Todos relatam que o teor total não apresenta correlação com o teor extraído pela planta (VALE; ALCARDE, 1997, 1999, 2002; BASTOS, 2004; BASTOS et al., 2007a, 2007b). Os resultados gerados destes trabalhos culminaram com a mudança na legislação brasileira através da Instrução Normativa 27 (BRASIL 2007), onde 60% do teor total do micronutriente em HCl deve ser solúvel em ácido cítrico 2% para Zn, Co, Mo, Ni e Fe e Citrato Neutro de Amônio (1:1) para Cu e Mn.

Embora consagrado até o momento como metodologia adequada na predição da disponibilidade dos micronutrientes, trabalhos realizados por Moura (2010) e Souza (2011) não observaram correlação significativa das fontes de cobre de origem secundária com o extrator citrato neutro de amônio, porém apresentaram eficiência agrônômica elevada.

Desta forma os objetivos deste estudo foram (i) avaliar o efeito da adição de materiais secundários na eficiência agronômica destas fontes em relação a fonte padrão em condições de casa-de-vegetação; (ii) avaliar o efeito da adição de materiais secundários em disponibilizar micronutrientes ao solo em relação a fonte padrão; (iii) verificar a inocuidade destes materiais em relação aos metais pesado tóxicos no solo e planta. Tendo como hipóteses (i) a variação da composição mineralógica dos materiais secundários afeta a eficiência agronômica das fontes (ii) a variação da composição mineralógica dos materiais secundários afeta a disponibilidade de micronutrientes ao solo; (iii) a solubilidade de 60% no segundo extrator citrato neutro de amônio para cobre garante a eficiência de fontes micronutrientes.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Local e Solo

O experimento, preparo da amostra e análises laboratoriais foram desenvolvidas no Departamento de Ciência do Solo da Universidade de São Paulo (ESALQ/USP), Piracicaba, SP.

Foram utilizadas amostras de um Latossolo Vermelho Escuro (LV) distroférico, textura argilosa coletada por técnicos da Fundação Mato Grosso em Rondonópolis-MT.

4.2.2 Caracterização física e química do solo

Foram determinados pH (CaCl_2), matéria orgânica, fósforo, enxofre (VITTI, 1998), cátions trocáveis, micronutrientes e metais pesados tóxicos (RAIJ et al., 2001). O boro foi extraído com água quente e Cu, Fe, Mn e Zn por extração com DTPA (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Características químicas do solo usado no experimento

Variáveis	Solo – Latossolo Vermelho
pH (CaCl ₂)	4,2
Matéria Orgânica (g.dm ⁻³)	27
P (mg.dm ⁻³) ⁽¹⁾	5
S (mg.dm ⁻³)	5
K (mmol _c .dm ⁻³)	0,8
Ca (mmol _c .dm ⁻³)	2
Mg (mmol _c .dm ⁻³)	1
Al (mmol _c .dm ⁻³)	14
H + Al (mmol _c .dm ⁻³)	80
SB (mmol _c .dm ⁻³)	3,8
CTC (mmol _c .dm ⁻³)	83,8
V (%)	5
B (mg.dm ⁻³)	<0,1
Cu (mg.dm ⁻³)	0,2
Fe (mg.dm ⁻³)	50
Mn (mg.dm ⁻³)	4,1
Zn (mg.dm ⁻³)	0,2
Argila (g.kg ⁻¹)	540
Silte (g.kg ⁻¹)	20
Areia (g.kg ⁻¹)	440

⁽¹⁾ Extratores: B = água quente; P, K, Ca e Mg = resina; Al = KCl; Micronutrientes =DTPA; Acidez potencial (H+Al) = tampão SMP; Granulometria = método da pipeta.

4.2.3 Tratamentos e delineamento experimental

Os tratamentos foram constituídos de tres materiais secundarios contendo cobre em sua composição (torta de cobre, minério de cobre e cobre oxidado), uma fonte padrão (óxido de cobre P.A), todas simulando quatro niveis de adição de cobre (1,5; 3,0; 4,5 e 6 kg ha⁻¹ Cu) e uma fonte controle sem adição de cobre.

Os tratamentos foram dispostos em delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial, 4 fontes x 5 doses x 3 repetições, totalizando 60 unidades experimentais.

Tabela 4.2 - Descrição das fontes e doses utilizadas nas fontes de cobre

Trat	Material	Cu (kg ha ⁻¹)	Nome material	Cu (%)
1	CuO - PA	(0 -1,5 – 3,0 – 4,5 – 6,0)	Óxido de Cobre P.A.	79,60
2	Z	(0 -1,5 – 3,0 – 4,5 – 6,0)	Cobre oxidado	18,7
3	K	(0- 1,5 – 3,0 – 4,5 – 6,0)	Torta de Cobre	7,9
4	AA	(0- 1,5 – 3,0 – 4,5 – 6,0)	Minério de Cobre	20,8

As plantas de arroz foram conduzidas em vasos plásticos revestidos com sacos plásticos contendo 4 kg de terra fina seca ao ar (TFSA) com 3 repetições. Dez sementes de arroz cultivar BRS Sertaneja foram semeadas em cada vaso e o desbaste foi realizado para quatro plantas por vaso em dois cultivos.

O solo foi corrigido para atingir saturação (V) de 50% com mistura de carbonato de cálcio e magnésio na relação 3:1, no segundo cultivo não foi realizada correção de solo. No primeiro cultivo os nutrientes foram aplicados nas doses de 50 mg dm⁻³ de N, 200 mg dm⁻³ de P, 50 mg dm⁻³ de K e 50 mg dm⁻³ de S na forma de MAP para N e P e, sulfato de potássio para K e S, em todos os vasos. Os micronutrientes foram adicionados nas quantidades de 1,0 mg dm⁻³ de B, 0,1 mg dm⁻³ de Co, 5,0 mg dm⁻³ de Cl, 0,15 mg dm⁻³ de Mo, 5,0 mg dm⁻³ de Mn e 3,0 mg dm⁻³ de Zn em todos os vasos. Outras duas adubações de cobertura foram realizadas em todos os vasos, na fase de perfilhamento pleno e início do florescimento, contendo 50 mg dm⁻³ de N, na forma de ureia e, 50 mg dm⁻³ de K, na forma de sulfato de potássio. Os vasos foram supridos diariamente com água sob sistema de irrigação por gotejamento com água destilada e o solo mantido a 70% da sua capacidade de campo.

A parte vegetativa foi cortada rente ao solo aos 110 dias após a semeadura e secas em estufa com circulação forçada de ar a 60 °C por 72 horas, pesadas e moídas em moinho tipo Willey (peneiras de 20 mesh). Os grãos foram separados da casca por brunidor modelo Suzuki na Embrapa Agroindústria de Alimentos. Após cada cultivo foram coletadas amostras de solos para determinação dos teores de micronutrientes e metais pesados tóxicos.

No segundo cultivo foi fornecido apenas N e K em cobertura parcelado nas épocas, plantio, perfilhamento pleno e início do florescimento, sendo adicionados na forma de solução contendo 50 mg dm⁻³ de N, na forma de ureia e, 50 mg dm⁻³ de K, na forma de sulfato de potássio. Não foram adicionados micronutrientes nesta solução.

No estágio final de enchimento dos grãos as folhas e principalmente as panículas apresentaram sintomas de infecção por doenças fungicas, além da alta incidência de pulgões impedindo a determinação do teor de nutrientes nos grãos.

4.2.4 Determinações dos teores de micronutrientes e metais pesados

As amostras da parte aérea e grãos do arroz do 1º cultivo e parte aérea do arroz do 2º cultivo foram digeridas em sistema fechado em microondas para determinação dos teores de micronutrientes e contaminantes. Foram extraídas com 2 mL de peróxido de hidrogênio, 2 mL de ácido nítrico e 5 mL água ultra pura (MiliQ), seguindo a programação do micro-ondas:

- 3 minutos de aquecimento até atingir a temperatura de 80 °C, potência 1600 W;
- 5 minutos à 150 °C, potência de 1600 W,
- 10 minutos à 200 °C, potência de 1200 W; e,
- 5 minutos para resfriamento.

Após a abertura, as amostras, foram transferidas a tubos falcon e aferido o volume final para 25 mL. As determinações dos teores de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Cu foram realizadas em ICP-OES na parte vegetativa das plantas no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ/USP. As determinações dos teores de Zn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Cu nos grãos de arroz foram realizadas em ICP-MS no Laboratório do Centro de Estudos Ambientais UNESP/Rio Claro.

As amostras de solo do 1º e 2º cultivo foram digeridas em sistema fechado em microondas para determinação dos teores de micronutrientes e contaminantes. Foram extraídas com 9 mL de ácido nítrico mais 3 mL de ácido clorídrico (Método USEPA 3051A), seguindo a programação do micro-ondas:

- 5 minutos e 30 segundos de aquecimento até atingir a temperatura de 175 °C, potência 1600 W;
- 4 minutos e 30 segundos à 175 °C, potência de 1600 W,
- 5 minutos para resfriamento.

Após a abertura, as amostras, foram transferidas a tubos falcon e aferido o volume final para 25 mL. As determinações dos teores são realizadas em ICP-OES no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ/USP.

Os teores disponíveis de micronutrientes disponíveis foram extraídos pelo método DTPA (ABREU; ABREU; ANDRADE, 2001; PIRES; MATTIAZZO; BERTON, 2004). Os elementos foram quantificados por ICP-OES.

4.2.5 Índice de Eficiência Relativa - IER

A eficiência relativa das fontes em aumentar o teor de cobre no solo foi calculada através o Índice de Eficiência Relativa (IER), em relação às fontes padrão, óxido de cobre P.A., utilizando a seguinte expressão:

$$IER(\%) = \frac{Teor\ no\ solo\ (fonte) - Teor\ no\ solo(controle)}{Teor\ no\ solo(fonte\ padrão\ p.a.) - Teor\ no\ solo(controle)}$$

4.2.6 Índice de Eficiência Agronômica - IEA

A recuperação do micronutriente cobre dos materiais secundários pela planta de arroz (parte aérea e grãos) para primeiro e segundo cultivo foram calculadas empregando-se o Índice de Eficiência Agronômica (IEA) das fontes, em relação às misturas de óxido de cobre P.A., tal como descrito por Vale e Alcarde (2002), utilizando-se a seguinte expressão.

$$IEA(\%) = \frac{Acúmulo(fonte) - Acúmulo(controle)}{Acúmulo(fonte\ padrão\ p.a.) - Acúmulo(controle)}$$

4.2.7 Análise dos dados

Os dados de teores do micronutriente Cu presente no solo após o primeiro e segundo cultivo e acúmulo de cobre na parte vegetativa e grãos no primeiro e segundo cultivo, foram submetidos à análise de variância - ANAVA, segundo o delineamento inteiramente casualizado com 3 repetições para cada fonte e dose de micronutrientes estudada. A partir da significância dos resultados obtidos pela ANAVA, estes foram desdobrados das interações significativas entre os fatores fontes e doses, através do programa SISVAR[®] versão 4.0 (FERREIRA, 2000).

Utilizou-se os procedimentos PROC REG para análises de regressões múltiplas e PROC CORR para correlações de Pearson (r) do software estatístico “SAS” Statistical Analysis System – SAS (SAS INSTITUTE, 2004). As regressões múltiplas foram ajustadas utilizando o software Sigmaplot[®] versão 11 (SYSTAT SOFTWARE, 2008).

O modelo da equação que apresentou o maior coeficiente de determinação, significado biológico e menor desvio padrão da média foi o ajustado. Para cada modelo de regressão, foi avaliada a significância dos estimadores dos parâmetros da equação considerando-se a

probabilidade 5%, não significativo e sem ajuste sendo representados respectivamente pelos símbolos, *, ^{ns} e SA.

A correlação entre a concentração de cobre obtidas em Citrato Neutro de Amonio + água (1:1) e o acúmulo destes nutrientes obtidos na parte vegetativa, grãos e total (parte vegetativa + grãos) das plantas de arroz nos dois cultivos foi realizada pelo procedimento PROC CORR para correlações de Pearson (r), do software estatístico “SAS” Statistical Analysis System – SAS[®] (SAS INSTITUTE, 2004).

4.3. Resultados e Discussão

4.3.1 Disponibilidade de cobre no solo após o primeiro cultivo.

As fontes de cobre, bem como as doses, e a interação destes fatores influenciaram significativamente a quantidade de cobre recuperado pelo extrator DTPA (Tabela 7 Anexo A).

Observa-se que o teor de cobre no solo aumentou linearmente para as fontes Óxido de Cu P.A. e Torta de Cu e de forma quadrática para as fontes Minério de Cu e Cu Oxidado (Figura 4.2), o efeito linear refletiu a maior disponibilidade destas duas fontes, a primeira, fonte de alta pureza e a segunda contendo em sua composição sulfato de cobre (Figura 2.24) de alta solubilidade em água. As fontes Minério de Cu e Cu oxidado responderam de forma quadrática positiva ao aumento de cobre no solo, desta forma as respostas a adição das doses foram diferentes, este fato pode estar relacionado à matriz de cada fonte, o Minério de Cu com o cobre na forma de Calcopirita (CuFeS_2) e carbonato (CuCO_3) (Figura 2.25) e o Cu Oxidado com o cobre na forma dos óxidos cuprita (Cu_2O), defalossita (CuFeO_2) e em menores proporções Cu metálico e ligas metálicas de cobre e zinco (Figura 2.23).

Embora com efeito quadrático para estas fontes, ressalta-se que houve diferença significativa na quantidade de cobre que cada fonte disponibilizou ao solo, neste efeito a fonte Cu oxidado diferenciou-se das demais em aumentar os níveis de cobre no solo ($0,86 \text{ mg dm}^{-3}$) (Figura 4.1) e a fonte Minério de Cu apresentou desempenho inferior no fornecimento de cobre ao solo ($0,25 \text{ mg dm}^{-3}$), diferenciando de todas as outras fontes.

O comportamento do efeito das fontes na disponibilidade de cobre refletiu nos índices de eficiência relativa, assim a fonte Minério de Cu apresentou baixa eficiência em todas as doses em aumentar a disponibilidade de cobre em relação à fonte padrão (Tabela 4.3). A baixa eficiência média obtida (17%) é relacionada ao cobre na forma de sulfeto (CuFeS_2) (Figura 2.25). O mesmo para ser comercializado deveria passar por processo de ustulação e

solubilização parcial conforme normas do MAPA (2007). Resultados de baixa eficiência no primeiro cultivo de arroz, 40% em média, na parte vegetativa foram encontrados por Bastos (2007) ao estudar diferentes materiais secundários em diferentes doses. A fonte Cu oxidado apresentou eficiência superior (143, 157, 151%) a fonte padrão nas doses 3,0; 4,5 e 6,0 kg ha⁻¹ respectivamente (Tabela 4.3), o valor médio para todas as doses foi superior ao tratamento padrão Óxido de cobre P.A. Resultados de eficiência semelhante à fonte padrão relaciona-se a sua composição mineralógica com cobre na forma de óxidos (Figura 2.23).

O material torta de Cu, gerado em processo de obtenção de sulfato de cobre, resulta em material com composição predominante do cobre na forma de sulfato (Figura 4.24), embora de maior solubilidade, o IER desta fonte foi de 77%, a alta solubilidade inicial desta fonte pode ter favorecido a adsorção por complexos orgânicos presentes no solo, cátion mais fortemente quelatizado pela matéria orgânica (Tabela 4.3).

Figura 4.1 – Efeito de fonte no teor de cobre do solo, 1 cultivo

Tabela 4.3 - Índice de Eficiência Relativa (IER) após o primeiro cultivo

IEA (%)					
Cu kg ha ⁻¹					
	1,5	3,0	4,5	6,0	Média
Óxido de Cu P.A.	100	100	100	100	100
Minério de Cu	-30	43	19	35	17
Torta de Cu	100	79	69	62	77
Cu Oxidado	67	143	157	151	129

Figura 4.2 – Efeito de doses dentro do fator fontes, no teor de cobre no solo

4.3.2 Teor de metais pesados tóxicos no solo após o primeiro cultivo

Todas as fontes e doses aplicadas de cobre não influenciaram nos teores de metais pesados tóxicos (Ba, Cd, Cr e Pb) e as concentrações destes elementos ficaram abaixo dos valores de referência para qualidade do solo (Tabela 3.6) (CETESB 2014).

Tabela 4.4 - Teor metais pesados tóxicos no solo (USEPA 3051) após primeiro cultivo

Fontes	Cu	Ba	Pb	Cd	Cr
	kg ha ⁻¹	mg kg ⁻¹		µg kg ⁻¹	
Controle	0	7,42	5,30	3,48	65,25
Óxido Cu P.A.	1,5	7,43	5,67	3,46	70,32
	3	7,43	5,44	3,43	65,35
	4,5	7,42	5,26	3,28	62,56
	6	7,41	5,11	3,31	61,38
Minério de cobre	1,5	7,41	5,36	3,23	65,94
	3	7,43	5,34	3,30	67,20
	4,5	7,43	5,07	3,17	60,16
	6	7,42	4,87	3,14	53,59
Cu oxidado	1,5	7,40	4,62	3,21	64,42
	3	7,40	4,09	3,22	67,81
	4,5	7,42	3,67	3,23	75,03
	6	7,44	3,72	3,16	69,53
Torta de cobre	1,5	7,44	3,65	3,06	64,94
	3	7,44	3,43	2,97	59,02
	4,5	7,44	3,26	2,87	51,21
	6	7,44	3,44	2,99	51,14

4.3.3 Efeitos agrônômicos das fontes cobre em plantas de arroz primeiro cultivo

O resumo da análise de variância para produção de matéria seca de parte vegetativa e grãos não mostraram significância para o efeito de fontes, doses ou na interação destes fatores (Tabelas 5 e 6 Anexo D).

O acúmulo de cobre na matéria seca da parte vegetativa foi significativo para os efeitos de fonte e dose (Tabela 7 Anexo C) e apenas para o efeito do fator fonte no acúmulo de cobre nos grãos (Tabela 8 Anexo C). A baixa capacidade de disponibilizar cobre ao solo da fonte Minério de Cu, refletiu no acúmulo de cobre na matéria seca de parte vegetativa e grãos, diferindo dos demais tratamentos (Figura 4.3). Bastos (2007) trabalhando com diversas fontes de cobre, inclusive o minério de cobre, relata que esta fonte apresentou o pior desempenho no acúmulo de cobre em plantas de arroz em dois cultivos, a autora relata que a difratometria de raios X identificava minerais sulfetos de baixa disponibilidade em sua composição. Por outro lado, Souza (2011) avaliando plantas de trigo, encontrou resultados diferentes, com maiores acúmulos e eficiência para a fonte minério de cobre + escória de latão em relação a fonte sulfato, a autora atribui o melhor desempenho da fonte a presença do mineral rambesckita, cobre na forma de sulfato, cuprita além de sulfetos.

As fontes Óxido de Cu P.A., Torta de Cu e Cu Oxidado se ajustaram a uma função linear positiva em função das doses aplicadas, não havendo diferenças entre estas fontes na avaliação deste parâmetro. Assim, a partir do acúmulo de Cu na matéria seca total (MSPV + MSG) calculou-se o índice de eficiência agrônômica das fontes (IEA) (Tabela 4.5). A fonte Minério de Cu apresentou menor disponibilidade de cobre no solo, menor absorção e acúmulo e índice de eficiência médio negativo (-68%) em relação à fonte padrão. A Torta de Cu apresentou IEA médio de 90%, enquanto a fonte Cu oxidado, IEA médio de 68%, respondeu ao aumento das doses com índices de eficiência próximo (95%) ou superior (125%) à fonte padrão nas doses 4,5 e 6,0 kg ha⁻¹ Cu respectivamente. Bastos (2007) e Souza (2011) verificaram que as maiores quantidades de cobre foram acumuladas na raiz das plantas. Assim, é possível alcançar maiores índices de eficiência quando utilizados este parâmetro de acúmulo para cálculo do IEA.

Figura 4.3 – Efeito do fator fonte no acúmulo de cobre na matéria seca da parte vegetativa (MSPV) e matéria seca de grãos (MSG)

Tabela 4.5 – Índice de Eficiência Agronômica (IEA) na massa seca total de plantas de arroz em função das fontes e doses de Cu

	IEA (%)				
	Cu (kg ha ⁻¹)				
	1,5	3,0	4,5	6,0	Média
Óxido de Cu P.A.	100	100	100	100	100
Minério de Cu	-24	-94	-64	-77	-65
Torta de Cu	70	181	58	49	90
Cu Oxidado	31	21	95	125	68

Figura 4.4 - Efeito de doses dentro do fator fontes no acúmulo de cobre de MSPV

4.3.4 Disponibilidade de cobre no solo após o segundo cultivo

Na avaliação dos teores de cobre residual no solo observou-se efeito significativo dos fatores em estudo, bem como da interação destes (Tabela 8 Anexo A).

Observa-se que o teor de cobre no solo aumentou linearmente para todas as fontes (Figura 4.6). As fontes Óxido de Cu e Cu Oxidado foram significativamente superiores às fontes Torta de Cu e Minério de Cu, sendo que esta última apresentou o mesmo comportamento das avaliações do primeiro cultivo, ou seja, desempenho inferior em aumentar o teor de cobre no solo (Figura 4.5).

De forma geral, a partir dos resultados obtidos do teor de Cu no solo ao longo dos cultivos, observou-se aumento da concentração de Cu no solo da segunda colheita em relação

à primeira (Figura 4.7, Tabela 4.7), possivelmente, esta liberação ocorreu devido a fatores associados como decréscimo de pH, solubilização das fontes ao longo do tempo e não retirada das raízes do 1 cultivo, sendo este um órgão de maior tendência de acúmulo de cobre nas raízes (Bastos 2007, Souza 2012). Este aumento de disponibilidade é evidenciado no tratamento controle, sem aplicação de cobre, entre o primeiro ($0,17 \text{ mg.dm}^{-3}$) e segundo cultivo ($1,20 \text{ mg.dm}^{-3}$). Entretanto o aumento na disponibilidade de cobre não se traduziu em maior acúmulo deste nutriente na massa seca de parte aérea ou maior eficiência agronômica no segundo cultivo (Tabela 4.8).

Figura 4.5 – Efeito do fator fonte no teor de cobre no solo após o 2 cultivo

Tabela 4.6 - Índice de Eficiência Relativa (IER) após o segundo cultivo

IER (%)					
Cu kg ha ⁻¹					
	1,5	3,0	4,5	6,0	Média
Óxido de Cu P.A.	100	100	100	100	100
Minério de Cu	0	67	33	27	32
Torta de Cu	61	66	116	86	82
Cu Oxidado	-57	175	127	123	92

Figura 4.6 – Efeito do fator doses dentro do fator fontes no teor de cobre no solo

Tabela 4.7 - Concentração e resíduo da concentração de cobre no solo (DTPA) após dois cultivos consecutivos de arroz

Fontes	Cu	Concentração Cobre		Δ Concentração Cu
		1º cultivo	2º cultivo	
	kg ha ⁻¹		mg dm ⁻³	
Controle	0	0,17	1,20	1,03
Óxido Cu	1,5	0,37	1,43	1,07
	3	0,40	1,40	1,00
	4,5	0,87	1,77	0,90
	6	1,25	2,23	0,98
Torta Cu	1,5	0,37	1,40	1,03
	3	0,35	1,43	1,08
	4,5	0,65	1,60	0,95
	6	0,83	1,73	0,90
Minério Cu	1,5	0,11	1,20	1,09
	3	0,27	1,33	1,07
	4,5	0,30	1,40	1,10
	6	0,55	1,43	0,88
Cu oxidado	1,5	0,30	1,07	0,77
	3	0,50	1,55	1,05
	4,5	1,27	1,97	0,70
	6	1,80	2,27	0,47

Figura 4.7 - Teor de cobre no solo (DTPA) após dois cultivos consecutivos de arroz para os materiais secundários contendo cobre

4.3.5 Teor de metais pesados tóxicos no solo após o segundo cultivo

Todas as fontes e doses aplicadas de cobre não influenciaram nos teores de metais pesados tóxicos (Ba, Cd, Cr e Pb), sendo que as concentrações destes elementos ficaram abaixo dos valores de referência para qualidade do solo (Tabela 3.5) (CETESB, 2014).

Tabela 4.8 - Teor de metais pesados tóxicos no solo (USEPA 3051) após segundo cultivo

Fontes	Dose	Ba	Pb	Cr	Cd
	kg ha ⁻¹	mg kg ⁻¹		μg kg ⁻¹	
Óxido Cu P.A.	0	6,70	6,90	84,33	5,58
	1,5	5,43	6,18	73,03	5,48
	3	30,34	7,16	87,61	5,65
	4,5	5,80	7,32	81,06	4,49
	6	5,47	5,86	81,95	4,52
Minério Cu	1,5	4,84	5,58	66,37	4,37
	3	5,67	5,79	86,64	4,51
	4,5	6,06	5,03	62,75	4,48
	6	6,50	4,89	74,44	4,39
Torta Cu	1,5	5,27	7,94	56,24	4,03
	3	5,59	10,23	63,93	4,36
	4,5	5,21	10,06	62,02	4,30
	6	5,74	10,07	70,96	4,36
Cu oxidado	1,5	5,97	10,32	91,99	4,56
	3	6,18	10,94	79,95	4,48
	4,5	5,36	9,63	72,04	4,38
	6	5,49	9,68	60,76	4,29

4.3.6 Efeitos agrônômicos das fontes de cobre em plantas de arroz no segundo cultivo

O parâmetro produção de matéria seca de parte vegetativa não foi afetado pelo uso de fontes e doses de cobre (Tabela 9 Anexo D). Entretanto, o parâmetro acúmulo de cobre na matéria seca (MSPV) foi influenciado pelas fontes e na interação entre fontes e doses (Tabela 11 Anexo C). Embora todas as fontes em todas as doses estivessem com os teores de cobre no solo considerados elevados, $> 0,8 \text{ mg dm}^{-3}$ (RAIJ, 1996), houve resposta linear no acúmulo de cobre para a fonte Cu oxidado (Figura 4.9), esta mesma fonte diferenciou-se das demais no acúmulo médio de cobre (Figura 4.8).

Os resultados de IEA foram opostos ao primeiro cultivo, todas as fontes apresentaram IEA médio negativo em relação a fonte padrão, sendo que este comportamento, deve-se provavelmente ao efeito residual das fontes associados a maior disponibilidade de cobre no solo no segundo cultivo elevando os teores médios para acima dos considerados adequados. O acúmulo de cobre no sistema radicular, não contemplado nesta avaliação, poderia contribuir para interpretar de maneira mais adequada os IEA.

Figura 4.8 – Efeito de fonte no acúmulo de cobre na matéria seca de parte vegetativa de plantas de arroz

Tabela 4.9 - Índice de Eficiência Agronômica (IEA) na massa seca da parte vegetativa de plantas de arroz em função das fontes e doses de Cu

IEA (%)					
Cu kg ha ⁻¹					
	6	9	12	18	Média
Óxido de Cu P.A.	100	100	100	100	100
Minério de Cu	-382	193	-161	47	-76
Torta de Cu	253	-77	-228	-86	-34
Cu Oxidado	162	-254	442	-405	-14

Figura 4.9 – Efeito de doses dentro do fator fontes no acúmulo de cobre na MSPV de arroz

4.3.7 Extratores de Cu e sua disponibilidade para plantas de arroz no segundo cultivo

As correlações estatísticas para avaliar a eficiência dos extratores na predição da disponibilidade de Cu de diferentes materiais secundários foram realizadas de duas formas: em separado por massa seca da parte vegetativa (MSPV) e de grão (MSG) da primeira colheita do arroz e da MSPA da segunda colheita; e a outra, na soma de acúmulo de Cu das MSPV das duas colheitas e das MSG da primeira colheita.

Correlações significativas para o 2º cultivo de arroz foram obtidos por Bastos et. al. (2007) quando utilizaram todas as partes da planta, incluindo raiz, que é o órgão com maior acúmulo de cobre. O HCl apresentou coeficiente de correlação significativa de 0,81* entre o Cu extraído nas fontes de fertilizantes, pelo AC 2% ($R = 0,77^*$) e o CNA 1+9 ($R = 0,83^*$) e o acumulado nas plantas de arroz. Os autores concluíram que o extrator CNA (1+9) na relação 1:100, fervura por cinco minutos, como o método confiável para determinação de Cu disponível em fertilizantes. Mais recentemente, Souza (2011) verificou ausência de significância nas várias correlações estatísticas realizadas para dois tipos de solo (NQOT e LVD) considerando o teor de Cu extraído por diversos métodos, incluindo o CNA. Neste trabalho não foram obtidos correlações significativas para este extrator.

Todos os extratores testados foram ineficientes para avaliar adequadamente o comportamento do Cu acumulado na massa seca das partes vegetativas e dos grãos de arroz, independente do material secundário fornecido à planta e do cultivo (Tabela 4.10 a 4.12).

Tabela 4.10 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Cu (%) da Torta de Cobre (K) nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Cu (mg kg^{-1}) total e para massa seca da parte aérea e grãos para cada cultivo das plantas de arroz

Extratores	Cu acumulado na massa seca			
	Primeiro cultivo		Segundo cultivo	Total
	Parte aérea	Grãos	Parte aérea	
HCl	0,01 ns	0,12 ns	-0,26 ns	-0,12 ns
HCl + HNO ₃	-0,06 ns	0,37 ns	-0,36 ns	0,11 ns
USEPA 3050B	-0,12 ns	0,38 ns	-0,09 ns	-0,09 ns
CNA	-0,09 ns	0,25 ns	0,01 ns	0,12 ns

ns, * e **, não significativo, significativo a 5% e a 1%, respectivamente

Tabela 4.11 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Cu (%) do Cu oxidado na fusão de Cu metálico (Z) nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Cu (mg kg⁻¹) total e para massa seca da parte aérea e grãos para cada cultivo das plantas de arroz

Extratores	Cu acumulado na massa seca			
	Primeiro cultivo		Segundo cultivo	Total
	Parte aérea	Grãos	Parte aérea	
HCl	0,38 ns	-0,26 ns	-0,26 ns	0,09 ns
HCl + HNO ₃	0,39 ns	-0,27 ns	-0,09 ns	0,23 ns
USEPA 3050B	0,37 ns	-0,25 ns	0,17 ns	-0,25ns
CNA	-0,40 ns	0,27 ns	0,013 ns	-0,20 ns

ns, * e **, não significativo, significativo a 5% e a 1%, respectivamente

Tabela 4.12 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Cu (%) do Minério de Cobre (AA) nos diferentes métodos extratores e o acúmulo de Cu (mg kg⁻¹) total e para massa seca da parte aérea e grãos para cada cultivo das plantas de arroz

Extratores	Cu acumulado na massa seca			
	Primeiro cultivo		Segundo cultivo	Total
	Parte aérea	Grãos	Parte aérea	
HCl	0,07 ns	-0,02 ns	-0,14 ns	0,11 ns
HCl + HNO ₃	0,05 ns	-0,08 ns	-0,02 ns	0,10 ns
USEPA 3050B	0,07 ns	-0,02 ns	-0,15 ns	0,22 ns
CNA	0,24 ns	-0,17 ns	-0,35 ns	0,10 ns

ns, * e **, não significativo, significativo a 5% e a 1%, respectivamente

4.4 Conclusões

A fonte minério de cobre, nas condições utilizadas, sem passar pelo processo de ustulação apresentou desempenho inferior nos parâmetros avaliados, índice de eficiência relativa e índice de eficiência agrônômica nos dois cultivos de arroz.

Os materiais secundários Torta de Cu e Cu oxidado foram eficientes em fornecer cobre as plantas de arroz em dois cultivos em relação à fonte padrão.

Os teores de metais pesados tóxicos (Ba, Pb, Cd e Cr) no solo estão dentro dos limites estabelecidos pelos órgãos oficiais.

O extrator citrato neutro de amônio + água (1:1), oficial do MAPA para avaliação de Cu disponível em fertilizantes, não apresentou resultados satisfatórios na predição desse elemento para plantas de arroz considerando as fontes avaliadas.

Referências

- BASTOS, A.R.R. **Avaliação da solubilidade de cobre e manganês em fertilizantes e da disponibilidade desses nutrientes a plantas de arroz.** 2004 188 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2004.188 p.
- BASTOS, A.R.R.; CARVALHO, J.G.; FERREIRA, E.V.O.; FARIA JÚNIOR, L.A.; ALCARDE, J.C.; Métodos para quantificação de manganês disponível em fertilizantes. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7,p. 1616-1622 2007.
- BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa SDA No 27, de 05 de junho de 2006. Dispõe sobre as concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas. **Diário Oficial da União**, Brasília, 09 jun.2006. Seção 1, p. 15-16.
- CAMARGO, O.A. de. Micronutrientes no solo. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA, 1., 1988, Jaboticabal. **Anais...** Jaboticabal: FUNEP, 1988. p. 103-120.
- COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Valores orientados para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo. **Diário Oficial**, Brasília, 21 fev. 2014, Seção 1, p. 53.
- FAGERIA, N.K. Adequate and toxic levels of copper and manganese in upland rice, common bean, corn, soybean, and wheat grown on an Oxisol. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**. Philadelphia, v. 32 p. 1659–1676, 2001.
- FAGERIA, N.K.; STONE, L.F. Micronutrient deficiency problems in South America. In: ALLOWAY 2008, Wokingham. **Micronutrients deficiencies in global crop production**. Whiteknights: Springer, 2007. chap. 10, p. 245-266.
- FERREIRA, D.F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. **Revista Symposium**, Ouro Preto, v. 6, p. 36-41, 2008.
- GALRÃO, E.Z. Micronutrientes e cobalto no rendimento da soja em solo de Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 15, p. 117-120, 1991.
- _____. Métodos de aplicação de cobre e avaliação da disponibilidade para a soja num Latossolo Vermelho-Amarelo, franco-argilo-arenoso, fase cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 265-272, abr./jun. 1999.
- GILKES, R.J.; LIM-NUNEZ, R. Insoluble copper phosphates in copper superphosphate and their availability to plants. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 17, n. 2, p. 325-334, 1979.
- LOPES, A. S. **Micronutrientes:** filosofias de aplicação e eficiência agrônômica. São Paulo: ANDA, 1999. 72 p. (Boletim Técnico, 8).
- MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas.** São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 631 p.

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

MARTENS, D.C.; WESTERMANN, D. Fertilizer applications for correcting micronutrient deficiencies. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M.; WELCH, R.M. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p. 549-591.

MORTVEDT, J.J. Micronutrient fertilizer technology – industrial by-products as micronutrient fertilizers. In: AUTOR DO LIVRO. **Micronutrients in agriculture**. Madison: SSSA, 1991. p. 523–548. (Book Series, 4).

MOURA, T.A. de. **Fontes de zinco e cobre de origem secundária: caracterização, solubilidade e disponibilidade à plantas de arroz**. 2010. 103 p. Dissertação (Mestrado Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 284 p.

SAS INSTITUTE. **SAS for linear models: a guide to ANOVA and GLM procedures**. Cary, 2004.

SYSTATE SOFTWARE. **SSI: sigmaplot for windows**, version 12. 2011. Disponível em: <<http://www.systat.com/products/sigmaplot>>. Acesso em: 22 fev. 2013.

SOUZA, C.P.C de. **Disponibilidade de cobre e zinco em fertilizantes minerais e materiais secundários**. 2011. 181 p Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas, 2011.

VALE, F. **Avaliação química da disponibilidade dos micronutrientes contidos nos fertilizantes**. 1997. 67 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1997.

VALE, F.; ALCARDE, J.C. Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 441-451, 1999.

_____. Extratores para avaliar a disponibilidade do zinco em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 655-662, 2002.

VITTI, G.C. **Avaliação e interpretação do enxofre no solo e na planta**. Jaboticabal: Funep, 1989. 37 p.

VOLKWEISS, S.J. Fontes e métodos de aplicação. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA, 1., 1988, Jaboticabal. **Anais...** Piracicaba: POTAFOS; CNPq, 1991. v. 2, p. 391-412.

YILMAZ, A.; EKIZ, H.; TORUN, B. Effect of different zinc application methods on grain yield and zinc concentration in wheat cultivars grown on zinc-deficient calcareous soils. **Journal of Plant Nutrition**, Lexington, v. 20 p. 461–471, 1997.

ANEXOS

Anexo A

Tabela 1 - Resumo da ANAVA para a teor de Zn no solo (DTPA) após 1 cultivo

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	9	2.813667	0.312630	16.694	0.0000
DOSE	4	9.037773	2.259443	120.654	0.0000
FONTE*DOSE	36	7.321626	0.203378	10.860	0.0000
erro	100	1.872662	0.018727		
Total corrigido	149	21.045728			
CV (%) =	16.02				
Média geral:	0.8543315	Número de observações:	150		

Tabela 2 - Resumo da ANAVA para a teor de Zn no solo (DTPA) após 2 cultivo

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	9	2.757483	0.306387	15.210	0.0000
DOSE	4	20.294667	5.073667	251.878	0.0000
FONTE*DOSE	36	3.669600	0.101933	5.060	0.0000
erro	100	2.014333	0.020143		
Total corrigido	149	28.736083			
CV (%) =	16.54				
Média geral:	0.8583333	Número de observações:	150		

Tabela 3 - Resumo da ANAVA para a teor de Cu no solo (DTPA) após 1 cultivo (fontes binárias)

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	0.634792	0.211597	15.342	0.0000
DOSE	4	33.649167	8.412292	609.955	0.0000
FONTE*DOSE	12	7.690833	0.640903	46.470	0.0000
erro	40	0.551667	0.013792		
Total corrigido	59	42.526458			
CV (%) =	7.72				
Média geral:	1.5208333	Número de observações:	60		

Tabela 4 - Resumo da ANAVA para a teor de Zn no solo (DTPA) após 1 cultivo (fontes binárias)

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	0.748667	0.249556	5.345	0.0034
DOSE	4	12.971507	3.242877	69.460	0.0000
FONTE*DOSE	12	2.836333	0.236361	5.063	0.0000
erro	40	1.867467	0.046687		
Total corrigido	59	18.423973			
CV (%) =	17.82				
Média geral:	1.2126667	Número de observações:	60		

Tabela 5 - Resumo da ANAVA para a teor de Cu no solo (DTPA) após 2 cultivo (fontes binárias)

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	1.232500	0.410833	13.182	0.0000
DOSE	4	6.019333	1.504833	48.283	0.0000
FONTE*DOSE	12	1.070000	0.089167	2.861	0.0062
erro	40	1.246667	0.031167		
Total corrigido	59	9.568500			
CV (%) =	11.07				
Média geral:	1.5950000	Número de observações:	60		

Tabela 6 - Resumo da ANAVA para a teor de Zn no solo (DTPA) após 2 cultivo (fontes binárias)

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	0.886667	0.295556	7.677	0.0004
DOSE	4	14.765667	3.691417	95.881	0.0000
FONTE*DOSE	12	0.925000	0.077083	2.002	0.0502
erro	40	1.540000	0.038500		
Total corrigido	59	18.117333			
CV (%) =	19.49				
Média geral:	1.0066667	Número de observações:	60		

Tabela 7 - Resumo da ANAVA para a teor de Cu no solo (DTPA) após 1 cultivo

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	2.158178	0.719393	35.883	0.0000
DOSE	4	7.449843	1.862461	92.899	0.0000
FONTE*DOSE	12	2.033130	0.169428	8.451	0.0000
erro	40	0.801933	0.020048		
Total corrigido	59	12.443085			
CV (%) =	26.00				
Média geral:	0.5445000	Número de observações:	60		

Tabela 8 - Resumo da ANAVA para a teor de Cu no solo (DTPA) após 2 cultivo

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	0.800333	0.266778	24.081	0.0000
DOSE	4	3.827646	0.956912	86.375	0.0000
FONTE*DOSE	12	1.309639	0.109137	9.851	0.0000
erro	40	0.443142	0.011079		
Total corrigido	59	6.380760			
CV (%) =	7.05				
Média geral:	1.4920000	Número de observações:	60		

Anexo B

Tabela 1 -Resumo da ANAVA para a concentração de Zn no grão 1 cultivo

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
-----	-----	-----	-----	-----	-----
FONTE	9	317.713507	35.301501	2.871	0.0047
DOSE	4	779.037063	194.759266	15.842	0.0000
FONTE*DOSE	36	358.605759	9.961271	0.810	0.7600
erro	100	1229.423002	12.294230		
-----	-----	-----	-----	-----	-----
Total corrigido	149	2684.779331			
-----	-----	-----	-----	-----	-----
CV (%) =	18.10				
Média geral:	19.3704583	Número de observações:	150		

Tabela 2 - Resumo da ANAVA para a concentração de Pb no grão 1 cultivo

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
-----	-----	-----	-----	-----	-----
FONTE	9	0.021642	0.002405	1.784	0.0805
DOSE	4	0.054016	0.013504	10.018	0.0000
FONTE*DOSE	36	0.065601	0.001822	1.352	0.1230
erro	100	0.134793	0.001348		
-----	-----	-----	-----	-----	-----
Total corrigido	149	0.276052			
-----	-----	-----	-----	-----	-----
CV (%) =	33.69				
Média geral:	0.1089784	Número de observações:	150		

Tabela 3 - Resumo da ANAVA para a concentração de Cd no grão 1 cultivo

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
-----	-----	-----	-----	-----	-----
FONTE	9	0.000203	0.000023	2.196	0.0283
DOSE	4	0.000091	0.000023	2.209	0.0734
FONTE*DOSE	36	0.000753	0.000021	2.035	0.0030
erro	100	0.001028	0.000010		
-----	-----	-----	-----	-----	-----
Total corrigido	149	0.002075			
-----	-----	-----	-----	-----	-----
CV (%) =	43.65				
Média geral:	0.0073451	Número de observações:	150		

Tabela 4 - Resumo da ANAVA para a concentração de Zn no grão 1 cultivo, fontes binárias

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
-----	-----	-----	-----	-----	-----
FONTE	3	425.499336	141.833112	10.925	0.0000
DOSE	4	215.186713	53.796678	4.144	0.0067
FONTE*DOSE	12	383.666059	31.972172	2.463	0.0163
erro	40	519.315430	12.982886		
-----	-----	-----	-----	-----	-----
Total corrigido	59	1543.667538			
-----	-----	-----	-----	-----	-----
CV (%) =	18.40				
Média geral:	19.5836163	Número de observações:	60		

Tabela 5 - Resumo da ANAVA para a concentração de Pb no grão 1 cultivo, fontes binárias

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	0.049952	0.016651	1.398	0.2573
DOSE	4	0.137212	0.034303	2.881	0.0346
FONTE*DOSE	12	0.359584	0.029965	2.517	0.0143
erro	40	0.476288	0.011907		
Total corrigido	59	1.023037			
CV (%) =	73.78				
Média geral:	0.1479003	Número de observações:	60		

Tabela 6 - Resumo da ANAVA para a concentração de Cd no grão 1 cultivo, fontes binárias

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	0.000028	0.000009	0.811	0.4955
DOSE	4	0.000054	0.000013	1.174	0.3369
FONTE*DOSE	12	0.000109	0.000009	0.792	0.6558
erro	40	0.000460	0.000012		
Total corrigido	59	0.000651			
CV (%) =	75.25				
Média geral:	0.0045067	Número de observações:	60		

Anexo C

Tabela 1 - Resumo da ANAVA para acumulo de Zn na parte vegetativa 1 cultivo

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	9	21.298511	2.366501	1.918	0.0577
DOSE	4	307.577063	76.894266	62.329	0.0000
FONTE*DOSE	36	73.262615	2.035073	1.650	0.0273
erro	100	123.368764	1.233688		
Total corrigido	149	525.506954			
CV (%) =	30.35				
Média geral:	3.6601833	Número de observações:	150		

Tabela 2 - Resumo da ANAVA para acumulo de Zn nos grãos de arroz 1 cultivo

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	9	0.884731	0.098303	1.797	0.0780
DOSE	4	1.740495	0.435124	7.953	0.0000
FONTE*DOSE	36	2.250379	0.062511	1.143	0.2977
erro	100	5.471256	0.054713		
Total corrigido	149	10.346862			
CV (%) =	21.45				
Média geral:	1.0906225	Número de observações:	150		

Tabela 3 – Resumo da ANAVA para acumulo de Cu na parte vegetativa 1 cultivo, fontes binárias

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	0.007025	0.002342	0.811	0.4955
DOSE	4	0.074451	0.018613	6.444	0.0004
FONTE*DOSE	12	0.014156	0.001180	0.408	0.9517
erro	40	0.115534	0.002888		
Total corrigido	59	0.211167			
CV (%) =	37.54				
Média geral:	0.1431518	Número de observações:	60		

Tabela 4 – Resumo da ANAVA para acumulo de Zn na parte vegetativa 1 cultivo, fontes binarias

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	3.882833	1.294278	1.207	0.3198
DOSE	4	98.170360	24.542590	22.879	0.0000
FONTE*DOSE	12	22.202808	1.850234	1.725	0.0976
erro	40	42.908032	1.072701		
Total corrigido	59	167.164033			
CV (%) =	29.98				
Média geral:	3.4546808	Número de observações:	60		

Tabela 5 – Resumo da ANAVA para acúmulo de Cu nos grãos 1 cultivo, fontes binárias

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	0.007041	0.002347	0.262	0.8524
DOSE	4	0.016870	0.004218	0.471	0.7568
FONTE*DOSE	12	0.145094	0.012091	1.350	0.2303
erro	40	0.358336	0.008958		
Total corrigido	59	0.527342			
CV (%) =	38.17				
Média geral:	0.2479577	Número de observações:	60		

Tabela 6 – Resumo da ANAVA para acúmulo de Zn nos grãos 1 cultivo, fontes binárias

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	0.684955	0.228318	4.263	0.0105
DOSE	4	0.560854	0.140213	2.618	0.0492
FONTE*DOSE	12	1.140039	0.095003	1.774	0.0868
erro	40	2.142083	0.053552		
Total corrigido	59	4.527931			
CV (%) =	21.04				
Média geral:	1.0998942	Número de observações:	60		

Tabela 7 - Resumo da ANAVA para acúmulo de Cu na parte vegetativa de arroz 1 cultivo

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	0.061082	0.020361	15.967	0.0000
DOSE	4	0.087876	0.021969	17.228	0.0000
FONTE*DOSE	12	0.027974	0.002331	1.828	0.0763
erro	40	0.051008	0.001275		
Total corrigido	59	0.227939			
CV (%) =	25.38				
Média geral:	0.1406765	Número de observações:	60		

Tabela 8 - Resumo da ANAVA para acúmulo de Cu nos grãos de arroz 1 cultivo

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	0.018051	0.006017	2.875	0.0480
DOSE	4	0.016498	0.004125	1.970	0.1176
FONTE*DOSE	12	0.038326	0.003194	1.526	0.1553
erro	40	0.083729	0.002093		
Total corrigido	59	0.156604			
CV (%) =	16.80				
Média geral:	0.2723618	Número de observações:	60		

Tabela 9 – Resumo de ANAVA para acúmulo de Zn na parte vegetativa de arroz 2 cultivo

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	9	17.776007	1.975112	2.731	0.0068
DOSE	4	29.484377	7.371094	10.192	0.0000
FONTE*DOSE	36	51.536936	1.431582	1.979	0.0042
erro	100	72.325566	0.723256		
Total corrigido	149	171.122887			
CV (%) =	32.74				
Média geral:	2.5976779	Número de observações:	150		

Tabela 10 – Resumo de ANAVA para acúmulo de Zn na parte vegetativa de arroz 2 cultivo, fontes binárias

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	5.822180	1.940727	1.052	0.3802
DOSE	4	5.602331	1.400583	0.759	0.5580
FONTE*DOSE	12	15.188966	1.265747	0.686	0.7545
erro	40	73.790989	1.844775		
Total corrigido	59	100.404466			
CV (%) =	31.91				
Média geral:	4.2566680	Número de observações:	60		

Tabela 11 – Resumo de ANAVA para acúmulo de Cu na parte vegetativa de arroz 2 cultivo, fontes binárias

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	0.272495	0.090832	18.069	0.0000
DOSE	4	0.052111	0.013028	2.592	0.0510
FONTE*DOSE	12	0.147473	0.012289	2.445	0.0171
erro	40	0.201077	0.005027		
Total corrigido	59	0.673156			
CV (%) =	26.69				
Média geral:	0.2656697	Número de observações:	60		

Tabela 11 – Resumo de ANAVA para acúmulo de Cu na parte vegetativa de arroz 2 cultivo

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	0.048617	0.016206	10.306	0.0000
DOSE	4	0.002700	0.000675	0.429	0.7867
FONTE*DOSE	12	0.037906	0.003159	2.009	0.0494
erro	40	0.062900	0.001573		
Total corrigido	59	0.152123			
CV (%) =	29.40				
Média geral:	0.1348923	Número de observações:	60		

Anexo D

Tabela 1 – Resumo de ANAVA para produção de matéria seca parte vegetativa fonte de zinco, 1 cultivo

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	9	404.713205	44.968134	1.490	0.1621
DOSE	4	141.626451	35.406613	1.173	0.3274
FONTE*DOSE	36	1950.295009	54.174861	1.795	0.0122
erro	100	3018.908017	30.189080		
Total corrigido	149	5515.542682			
CV (%) =	8.18				
Média geral:	67.1677000	Número de observações:	150		

Tabela 2 – Resumo de ANAVA para produção de matéria seca de grãos fonte de zinco, 1 cultivo

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	9	414.248651	46.027628	1.322	0.2349
DOSE	4	439.781871	109.945468	3.159	0.0172
FONTE*DOSE	36	1790.570809	49.738078	1.429	0.0852
erro	100	3480.705067	34.807051		
Total corrigido	149	6125.306397			
CV (%) =	10.31				
Média geral:	57.1965333	Número de observações:	150		

Tabela 3 – Resumo de ANAVA para produção de matéria seca parte vegetativa fontes binárias, 1 cultivo

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	519.640365	173.213455	3.154	0.0352
DOSE	4	362.340373	90.585093	1.649	0.1809
FONTE*DOSE	12	1136.289693	94.690808	1.724	0.0978
erro	40	2197.069467	54.926737		
Total corrigido	59	4215.339898			
CV (%) =	11.17				
Média geral:	66.3248333	Número de observações:	60		

Tabela 4 – Resumo de ANAVA para produção de matéria seca de grãos fontes binárias, 1 cultivo

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	227.116221	75.705407	1.694	0.1838
DOSE	4	331.376918	82.844230	1.853	0.1377
FONTE*DOSE	12	489.757502	40.813125	0.913	0.5428
erro	40	1788.026783	44.700670		
Total corrigido	59	2836.277425			
CV (%) =	11.80				
Média geral:	56.6540833	Número de observações:	60		

Tabela 5 – Resumo de ANAVA para produção de matéria seca de parte vegetativa, fontes de cobre, 1 cultivo

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	303.076728	101.025576	3.608	0.0213
DOSE	4	200.962607	50.240652	1.794	0.1490
FONTE*DOSE	12	403.678953	33.639913	1.201	0.3156
erro	40	1120.091117	28.002278		
Total corrigido	59	2027.809405			
CV (%) =	7.51				
Média geral:	70.4914167	Número de observações:	60		

Tabela 6 – Resumo de ANAVA para produção de matéria seca de grãos, fontes de cobre, 1 cultivo

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	208.154950	69.384983	1.568	0.2121
DOSE	4	104.424123	26.106031	0.590	0.6718
FONTE*DOSE	12	261.607617	21.800635	0.493	0.9068
erro	40	1769.727833	44.243196		
Total corrigido	59	2343.914523			
CV (%) =	11.58				
Média geral:	57.4193333	Número de observações:	60		

Tabela 7 – Resumo de ANAVA para produção de matéria seca de parte vegetativa, fontes de zinco, 2 cultivo.

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	9	968.176803	107.575200	1.879	0.0644
DOSE	4	243.457393	60.864348	1.063	0.3792
FONTE*DOSE	36	1725.608548	47.933571	0.837	0.7221
erro	95	5439.281750	57.255597		
Total corrigido	144	8376.524494			
CV (%) =	16.31				
Média geral:	46.3997931	Número de observações:	145		

Tabela 8 – Resumo de ANAVA para produção de matéria seca de parte vegetativa, fontes binárias, 2 cultivo.

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	3069.485153	1023.161718	11.722	0.0000
DOSE	4	914.210943	228.552736	2.619	0.0492
FONTE*DOSE	12	1555.657697	129.638141	1.485	0.1703
erro	40	3491.315600	87.282890		
Total corrigido	59	9030.669393			
CV (%) =	16.69				
Média geral:	55.9703333	Número de observações:	60		

Tabela 9 – Resumo de ANAVA para produção de matéria seca de parte vegetativa, fontes de cobre, 2 cultivo

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
FONTE	3	365.530118	121.843373	1.642	0.1949
DOSE	4	281.903223	70.475806	0.950	0.4454
FONTE*DOSE	12	940.348197	78.362350	1.056	0.4205
erro	40	2967.928117	74.198203		
Total corrigido	59	4555.709655			
CV (%) =	15.55				
Média geral:	55.3955833	Número de observações:	60		