

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CÂMPUS FRANCISCO BELTRÃO  
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

ADRIANA ZEMIANI  
FRANCIELLE DA SILVA AHMANN

**UTILIZAÇÃO DAS TÉCNICAS DE FRX E AAS PARA ANÁLISE DE  
METAIS PESADOS EM SOLO SOB APLICAÇÃO DE DEJETOS  
ORIUNDOS DA SUINOCULTURA**

FRANCISCO BELTRÃO

2014

ADRIANA ZEMIANI  
FRANCIELLE DA SILVA AHMANN

**UTILIZAÇÃO DAS TÉCNICAS DE FRX E AAS PARA ANÁLISE DE  
METAIS PESADOS EM SOLO SOB APLICAÇÃO DE DEJETOS  
ORIUNDOS DA SUINOCULTURA**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Dr. Ivan Evseev

Co-orientador 1: Ms. Marlise Schoenhals

Co-orientador 2: Dra. Thalita Grando Rauen

FRANCISCO BELTRÃO

2014

# **TERMO DE APROVAÇÃO**

**ADRIANA ZEMIANI**

**FRANCIELLE DA SILVA AHMANN**

## **UTILIZAÇÃO DAS TÉCNICAS DE FRX E AAS PARA ANÁLISE DE METAIS PESADOS EM SOLO SOB APLICAÇÃO DE DEJETOS ORIUNDOS DA SUINOCULTURA**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado às 17:00 horas do dia 21 de fevereiro de 2014 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Membro da banca  
Instituição

Membro da banca  
Instituição

Membro da banca  
Instituição (Orientador)

Prof(a). Claudia Eugênia Castro  
Coordenador da COEAM  
UTFPR – Câmpus Francisco Beltrão

Francisco Beltrão, 21 de fevereiro de 2014

Dedicamos aos nossos pais Ademir e Glace, Carlos e Marilene, aos nossos queridos irmãos Laura e Lucas, que sempre estiveram ao nosso lado nos incentivando para que almejássemos o tão sonhado título de Engenheira.

## AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer aos professores Dr. Ivan Evseev, pela orientação, a Dra. Thalita Grando Rauen, Dra. Larissa Kummer e a Ms. Marlise Schoenhals, pela coorientação deste trabalho, a Dra. Sheila pela ajuda prestada durante a pesquisa, mas acima de tudo agradecer pelas ótimas pessoas que são. Os senhores são exemplos de profissionais e seres humanos brilhantes, exemplos a serem seguidos.

Agradecer ao proprietário da fazenda que compreendeu a importância desta pesquisa e nos cedeu tal espaço para a realização deste trabalho.

Agradecer aos laboratoristas João Paulo Mileski e Magali Schllemer (UTFPR - FB) e Edison Barbosa da Cunha (Unioeste - Cascavel) pelas atividades prestadas e a gentileza demonstrada durante as atividades práticas no laboratório

Ao nosso amigo moçambicano Manuel Simbe. E a nossa colega Beatriz de Oliveira Pereira.

Por fim e não menos importante aos nossos queridos amigos e amigas, Nariete R. Arsego, Beatriz Veronezi, Diandra Fausti, Claudia Machado, Joani Oliveira, Rubens Calegare, Diego Moraes, Jorge A. Challiol e Gustavo Aguilar, valeu galera vocês sempre poderão contar conosco, pois esta amizade criada dentro da universidade passou barreiras e hoje as pessoas que somos carregam um pedacinho de cada um de vocês.

*Francielle Ahmann E Adriana Zemiani*

Agradeço a Deus que sempre se faz presente em minha vida!

Agradeço ao meu pai Ademir Luiz Ahmann e minha mãe Glace Fernandes da Silva pelos sacrifícios que se submeteram para que eu concluísse a minha graduação. Gratidão, respeito e amor são os sentimentos dedicados aos senhores.

A minha querida irmã Laura C. Ahmann, por sempre estar ao meu lado e por cuidar da nossa mãe nos momentos em que não estive presente. Amo você e sempre seremos luzes que faíscam no caos e vozes abrindo um grande canal!

Ao meu namorado Jairo Giacomini Junior, esta pessoa maravilhosa que conheci durante a graduação. Obrigada meu amor por transmitir a mim a sua melhor qualidade, a sua serenidade!

Quero agradecer ao meu pai científico, mais conhecido de forma carinhosa como “Desorientador”. Querido Dr. Ivan Evseev, faltam palavras e espaço para dizer o quão grata sou por ser sua aluna e amiga! Obrigada por acreditar e investir em mim! Você sempre será lembrado com muito amor, respeito e pela forma incrível que só você tem de ver o mundo e tentá-lo mostrar para mim. Quero também agradecer a sua esposa Iraci Lara, querida amiga e minha segunda família.

*Francielle Ahmann*

A Deus!

Agradeço ao meu pai Carlos Zemiani e minha mãe Marilene Canello por ter me apoiado, ter transmitido através de suas sábias palavras a calma e a sabedoria que precisava em vários momentos desta longa jornada. Pelos esforços os quais tiveram que fazer para poder me manter em outra cidade, nestes cinco anos de graduação. São muitos os sentimentos que me vem a mente neste momento pra agradecer a vocês, mas o respeito e o amor são mais fortes que todos. Amo vocês.

Ao meu irmão Lucas André que sempre esteve ao meu lado, ajudando a mãe e o pai enquanto estive longe. Te amo muito.

A minha avó Ignês Maria que com sua calma e positividade sempre me apoiou e me estimulou a sempre seguir em frente e entender que cada coisa vem ao seu tempo.

Ao meu namorado Jorge Augusto Challiol por seu amor, cumplicidade e amizade.

Aos meus queridos tios e tias que sempre me ajudaram muito.

Não poderia deixar de agradecer também a minha querida orientadora Larissa Kummer por ter me ensinado o quanto prazeroso pode ser a pesquisa científica, por seus conselhos e por sua amizade.

*Adriana Zemiani*

Faça valer a pena. Alguém amaria estar no teu lugar. Então, se o lugar é teu, ame. Sorria os sorrisos que pode. Cante as canções que sabe. Divida os talentos que tem. Aproveite cada dia que ganhar...

... Sacrifícios momentâneos geram recompensas duradouras.

(Autor desconhecido)

## RESUMO

ZEMIANI, Adriana, AHMANN, Francielle da Silva. Utilização das técnicas de FRX e absorção atômica para análise de solo contaminado por metais pesados oriundos de atividades da suinocultura. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. Coordenação do Curso de Engenharia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2014.

Os resíduos da suinocultura são geralmente conhecidos pelo seu grande potencial poluidor. A principal causa da poluição é decorrente do lançamento direto dos dejetos de suínos nos cursos de água e no solo sem o devido tratamento, acarretando desequilíbrios ecológicos e poluição em função da redução do teor de oxigênio dissolvido na água, disseminação de patógenos no solo e na água, contaminação das águas potáveis com amônia, nitratos, e os processos de bioacumulação, biomagnificação e a persistência no solo dos metais pesados. Os macro e microminerais, ou seja, metais pesados que já passaram pelo trato alimentar do animal, são geralmente suplementados nas dietas dos animais através de rações. Os mais comuns são o Fe, Cu, Mn, Zn, Se e I. Todos estes possuem funções específicas que auxiliam no crescimento e desenvolvimento sadio do suíno. Esses minerais não são completamente absorvidos pelo trato alimentar do animal, ou seja, parte dos minerais não absorvidos pelo animal, um determinado valor excedente posto na ração é eliminado através de seus dejetos, tornando-os uma fonte de poluição. Mediante essa problemática somada ao planejamento inadequado do tratamento dos efluentes e ao descarte em locais impróprios, os dejetos suínos ocasionam em um curto espaço de tempo elevadas concentrações de metais no solo, as quais podem afetar a produtividade, a biodiversidade e a sustentabilidade dos ecossistemas, constituindo risco para a saúde dos seres humanos e animais mesmo depois de cessado as emissões. O objetivo deste Trabalho de Conclusão de Curso é propor o emprego das técnicas denominadas FRX e AAS, para análise de metais pesados em amostras de solo onde foram aplicados dejetos de atividades da suinocultura. Este trabalho nesse sentido pretende contribuir fornecendo dados sobre a concentração de metais pesados adicionados pela aplicação de água residuária e/ou despejo inadequado de dejetos suínos no solo. Para isso foi escolhido uma propriedade rural localizada na cidade de Itapejara D' Oeste que faz o uso da suinocultura e que despeje os resíduos no solo. Observou-se que a utilização desses resíduos tem modificado os teores naturais de Cu e Zn encontrado no solo.

**Palavras-chave:** Suinocultura. Solo. Metais pesados. FRX. AAS

## ABSTRACT

ZEMIANI, Adriana, AHMANN, Francielle da Silva. Using the techniques of XRF and atomic absorption for the analysis of soil contaminated by heavy metals derived from pig farming activities. 2014. 67 f. Trabalho de Conclusão de Curso. Coordenação do Curso de Engenharia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2014.

The swine waste are generally known for their great potential polluter . The main cause of pollution is due to the direct release of swine waste in waterways and soil without proper treatment , causing ecological imbalances and pollution due to the reduction of dissolved oxygen content in water , spread of pathogens in soil and water, contamination of drinking water with ammonia, nitrates , and the processes of bioaccumulation , biomagnification and persistence in soil of heavy metals . The macro and micro minerals , or heavy metals that have been through the alimentary tract of the animal , are usually supplemented in the diets of animals through feed . The most common are Fe , Cu , Mn , Zn , Se and I. All these have specific functions that assist in the growth and healthy development of the pig . These minerals are not completely absorbed by the digestive tract of the animal , ie , some of the minerals not absorbed by the animal , a certain excess amount put in the feed is eliminated through its waste , making them a source of pollution . Upon this issue plus the inadequate planning of the effluent treatment and disposal in inappropriate places , the pig manure cause in a short time high concentrations of metals in the soil , which can affect productivity , biodiversity and ecosystem sustainability , constituting risk to the health of humans and animals even after cessation of emissions. The objective of this work is to propose Completion of course the employment of techniques called XRF and AAS for heavy analysis in soil samples where swine manure activities were applied metals . This paper aims to contribute in this direction by providing data on the concentration of heavy metals added by the application of wastewater and / or inadequate disposal of manure in the soil . It was chosen for a rural property located in Itapejara D 'Oeste making use of swine and pour the waste into the soil. It was observed that the use of modified residues have the natural contents of Cu and Zn found in the soil .

**Keywords:** Swine . Soil. Heavy metals . XRF . AAS

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - ESQUEMA DO DELINEAMENTO ADOTADO PARA COLETA DAS AMOSTRAS DA PRIMEIRA PARCELA.....	33
FIGURA 2 - ESQUEMA DO DELINEAMENTO ADOTADO PARA COLETA DAS AMOSTRAS DA SEGUNDA PARCELA.....	33
FIGURA 3 - ESPECTRO DA AMOSTRA 01.....	39
FIGURA 4 - ESPECTRO DA AMOSTRA 02.....	40
FIGURA 5 - ESPECTRO DA AMOSTRA 03.....	40
FIGURA 6 - ESPECTRO DA AMOSTRA 04.....	41
FIGURA 7 - ESPECTRO DA AMOSTRA 05.....	41
FIGURA 8 - ESPECTRO DA AMOSTRA06.....	42
FIGURA 9 - ESPECTRO DA AMOSTRA 07.....	42
FIGURA 10 - ESPECTRO DA AMOSTRA 08.....	43
FIGURA 11 - ESPECTRO DA AMOSTRA 09.....	43
FIGURA 12 - ESPECTRO DA AMOSTRA10.....	44
FIGURA 13 - ESPECTRO DA AMOSTRA 11.....	44
FIGURA 14 - ESPECTRO DA AMOSTRA 12.....	45
FIGURA 15 - ESPECTRO DA AMOSTRA 13.....	45
FIGURA 16 - ESPECTRO DA AMOSTRA14.....	46
FIGURA 17 - ESPECTRO DA AMOSTRA 15.....	46
FIGURA 18 - ESPECTRO DA AMOSTRA 16.....	47
FIGURA 19 - ESPECTRO DA RAÇÃO DE CRESCIMENTO 01 .....	48
FIGURA 20 - ESPECTRO DA RAÇÃO DE CRESCIMENTO 02 .....	48
FIGURA 21 - ESPECTRO DA RAÇÃO DE CRESCIMENTO 03 .....	49
FIGURA 22 - ESPECTRO DA RAÇÃO DE CRESCIMENTO 04 .....	50
FIGURA 23 - ESPECTRO DA RAÇÃO GESTAÇÃO.....	50
FIGURA 24 - ESPECTRO DA RAÇÃO LACTAÇÃO .....	51
FIGURA 25 - CONCENTRAÇÃO DE Cu E Zn NAS AMOSTRAS DE RAÇÃO SUÍNA.....	52
FIGURA 26 – DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Cu (mg/kg) EM SUPERFÍCIE 3D DAS AMOSTRAS REFERENTES A PRIMEIRA PARCELA.....	54

FIGURA 27 – DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Zn (mg/kg) EM SUPERFÍCIE 3D DAS AMOSTRAS REFERENTES A PRIMEIRA PARCELA.....	55
FIGURA 28 – DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Cu (mg/kg) EM SUPERFÍCIE 3D DAS AMOSTRAS REFERENTES A SEGUNDA PARCELA.....	56
FIGURA 29 – DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Zn (mg/kg) EM SUPERFÍCIE 3D DAS AMOSTRAS REFERENTES A SEGUNDA PARCELA.....	57

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PRODUÇÃO MÉDIA DIÁRIA DE DEJETOS NAS DIFERENTES FASES PRODUTIVAS DOS SUÍNOS.....	24
TABELA 2 - VALORES ORIENTADORES DE METAIS PESADOS EM SOLOS DE ACORDO COM A RESOLUÇÃO CONAMA 420/2009.....	28
TABELA 3 - LOCALIZAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM IDENTIFICADAS A CAMPO.....	32
TABELA 4 - RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS PARA AS AMOSTRAS DE SOLO.....	37
TABELA 5 - ELEMENTOS QUÍMICOS E SEUS E K ALFA (KA) E BETA (KB) CORRESPONDENTES.....	38

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
FRX	Fluorescência de raio X
Cu	Cobre
Mn	Manganês
Zn	Zinco
Se	Selênio
I	Iodo
Hg	Mercúrio
Cd	Cádmio
Pb	Chumbo
Ti	Titânio
Cr	Cromo
Ni	Níquel
Be	Berílio
Co	Cobalto
Mo	Molibdênio
W	Tungstênio
V	Vanádio
pH	Potencial Hidrogênionico
Al	Alumínio
Ca	Cálcio
Mg	Magnésio
K	Potássio
P	Fósforo
Na	Sódio
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
DBO	Demanda Bioquímica Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
SC	Santa Catarina
RG	Rio Grande do Sul
PR	Paraná
MG	Minas Gerais
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
Kg	Quilograma
H	Hidrogênio
Fm	Férmio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
FWHM	Full Width at Half Maximum
TFSA	Terra Fina Seca ao Ar
HCl	Ácido Clorídrico
mL	Mililitro
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico
CTA	Capacidade de troca de Ânions
g	grama

dm	decímetro
Cmol	centímol
CaCl	Cloreto de Cálcio
KeV	Quiloeletrovolt
K $\alpha$	Kalfa
K $\beta$	Kbeta
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido Férrico
MnO	Óxido de Manganês
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio
B	Boro
Si	Silício
Ge	Germânio
As	arsênio

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
1.1	OBJETIVO.....	19
1.1.1	Objetivo Geral.....	19
1.1.2	Objetivo Específico.....	19
1.2	JUSTIFICATIVA.....	20
2	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	21
2.1.	SUINOCULTURA NO BRASIL E ASPECTOS AMBIENTAIS.....	21
2.2.	MINERAIS SUPLEMENTADOS NAS RAÇÕES SUÍNAS.....	22
2.3.	DEJETOS SUÍNOS.....	23
2.4.	DISPOSIÇÃO DE DEJETOS SUÍNOS NO SOLO .....	24
2.5.	METAIS PESADOS NO SOLO .....	25
2.6.	A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	26
2.9.	EFEITOS DELETÉRIOS DOS METAIS PESADOS PARA OS SERES HUMANOS .....	29
3.	<b>PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS</b> .....	31
3.1.	PESQUISA BIBLIOGRÁFICA .....	31
3.2.	COLETA DE AMOSTRAS DE RAÇÃO SUÍNA .....	31
3.3.	AMOSTRAGEM E COLETA DE SOLO .....	31
3.4.	ANÁLISE QUÍMICA DOS SOLOS .....	34
3.5.	DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE METAIS PESADOS NO SOLO.....	34
3.5.1.	Absorção Atômica .....	34
3.5.2.	Fluorescência de Raios X (FRX).....	35
4.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	36
4.1.	ANÁLISES QUÍMICAS DE ROTINA .....	36
4.3.	DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ABSORÇÃO ATÔMICA .....	53
4.4.	COMPARAÇÃO ENTRE OS DOIS MÉTODOS .....	59
4.5.	NÍVEIS DE METAIS ENCONTRADOS NO SOLO E A LEGISLAÇÃO APLICADA .....	60
5.	<b>CONCLUSÃO</b> .....	62

<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>64</b>
<b>7.</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>70</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A presença de certos metais no ambiente tem sido uma preocupação constante, devido à toxicidade e à existência de apenas uma diminuta diferença de concentração entre o seu caráter essencial e tóxico (PONCE et al. 1998). Os elementos metálicos desempenham, em pequenas concentrações, funções biológicas essenciais para o homem e a sua deficiência pode acarretar distúrbios no metabolismo, ( SARGENTELLI; MAURO; MASSANBRI, 1996).

Existem cerca de vinte metais, ou de elementos atuando como estes, considerados tóxicos para os humanos, os quais incluem: Hg, Cd, Pb, As, Mn, Ti, Cr, Ni, Se, Be, Co, Mo, Sn, W, e V. Destes, os 10 primeiros são os de maior utilização industrial, e devido a isso os mais estudados sob o ponto de vista toxicológico. Tais elementos reagem com ligantes difusores, com macromoléculas e com ligantes presentes em membranas, o que, muitas vezes lhes conferem as propriedades de bioacumulação, biomagnificação na cadeia alimentar, persistência no ambiente e distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos (TAVARES, CARVALHO, 1992).

As características de bioacumulação, biomagnificação e a persistência no solo, somadas ao planejamento inadequado do tratamento dos efluentes e ao descarte em locais impróprios, ocasiona em um curto espaço de tempo elevadas concentrações de metais no solo, as quais podem afetar a produtividade, a biodiversidade e a sustentabilidade dos ecossistemas, constituindo risco para a saúde dos seres humanos e animais mesmo depois de cessado as emissões (SUN et al., 2001; MELO et al., 2008).

Dentre as inúmeras atividades as quais utilizam metais em algum momento do seu processo produtivo as agropecuárias, em específico a suinocultura se destaca de forma negativa na geração de resíduos com potencial poluidor. Devido a isso, tal atividade é considerada pelos órgãos ambientais uma “atividade potencialmente causadora de degradação ambiental”, sendo enquadrada como de grande potencial poluidor. Pela Legislação Ambiental (Lei 9.605/98 – Lei de Crimes Ambientais), o produtor pode ser responsabilizado criminalmente por eventuais danos causados ao meio ambiente e à saúde dos homens e animais (BRUSTOLINI & MENDONÇA, 2009)

Até a década de 70, os dejetos da suinocultura não representavam problemas ao meio ambiente, uma vez que, esta prática intensiva era incipiente. A partir da mudança de cenário tornando a suinocultura na região mais competitiva intensificou-se a criação dos animais principalmente em áreas confinadas concomitantemente aumentou-se a geração de resíduos.

Os resíduos da suinocultura são caracterizados pela presença de macro e microminerais. Esses minerais nada mais são que metais os quais já passaram pelo trato alimentar do animal. Estes são geralmente suplementados nas dietas dos animais através de rações. Os mais comuns são o Fe, Cu, Mn, Zn, Se e I. Todos estes possuem funções específicas que auxiliam no crescimento e desenvolvimento sadio do suíno.

A situação que deve maior atenção é que esses minerais não são completamente absorvidos pelo trato alimentar do animal, ou seja, parte dos minerais não absorvidos pelo animal, um determinado valor excedente posto na ração é eliminado através de seus dejetos, tornando-os uma fonte de poluição.

Além disso, os dejetos gerados na suinocultura geralmente são utilizados como fertilizante em áreas agrícolas, sendo esta uma prática convencional de destino final. Isso por um lado permite a reciclagem dos nutrientes dentro da própria unidade de produção o que é altamente desejável. Por outro lado, a criação de suínos no sistema de confinamento tem gerado a produção de uma grande quantidade de dejetos dentro de pequenas propriedades rurais. Tornando a taxa de autodepuração do solo incapaz de suprir a demanda de dejetos lançados diariamente.

Os dejetos de suínos são entendidos como um composto de fezes e de urina dos animais, resíduos de rações em comedouros, água excedente dos bebedouros, utilizada na higienização das baias, além de pêlos e poeira das instalações (DIESEL, 2002, citado por ALVES, 2007).

A preocupação do impacto do dejetos sobre o ambiente em pequenas propriedades rurais cresce em importância, porque além da limitação de área para o descarte do dejetos, sua distribuição em áreas mais distantes das unidades de produção não é economicamente viável (SEGANFREDO & GIROTTO, 2004), a topografia acidentada inviabiliza a aplicação mecânica de dejetos em parte da propriedade, o que tem levado produtores a utilizarem sempre as mesmas áreas como locais de descarte, ocasionando a bioacumulação, biomagnificação, a persistência no solo e possíveis impactos nos recursos hídricos. (BOSCO, et al, 2008).

Mediante a esta crescente preocupação ambiental, é imprescindível o desenvolvimento e o avanço em pesquisas de novas técnicas de otimização do manejo dos dejetos suínos nas propriedades, melhoramento nos sistemas de tratamento dos dejetos, e avanço em pesquisas de métodos de análises quali/quantitativas para materiais complexos como é o caso de amostras oriundas da suinocultura. Devido a isso têm-se buscado a utilização de técnicas não convencionais para realização de análises em amostras que possuem características

multielementares (característica comum das amostras ambientais) como exemplo a técnica de Fluorescência de Raio X – FRX, (XRF do Inglês X-ray Fluorescence).

Desta forma propõe-se neste trabalho o emprego das técnicas denominadas FRX e Absorção Atômica (Atomic Absorption Spectroscopy - AAS), para análise de metais pesados de amostras de solo onde foram aplicados dejetos de atividades da suinocultura.

A FRX mostra-se como uma técnica muito versátil, podendo ser aplicada em diversas amostras, incluindo as de estado sólido e líquidas, sem necessitar de tratamento exaustivo para a preparação destas matrizes. Esta técnica oferece a grande vantagem por analisar as amostras de forma qualitativa, analítica e não destrutiva. Entretanto é carente em trabalhos relacionados a quesitos quantitativos de amostras ambientais oferecendo dificuldades na interpretação dos resultados.

Para suprir à necessidade de análise quantitativa, a técnica de Absorção atômica será utilizada no trabalho devido apresentar seus princípios e limitações amplamente difundidos em análises voltadas ao meio ambiente. Esta técnica irá complementar a análise qualitativa realizada pela técnica de FRX e possibilitará uma complementação dos resultados obtidos.

## 1.1 OBJETIVO

### 1.1.1 Objetivo Geral

Analisar qualitativamente e quantitativamente amostras de solo que recebeu aplicação de dejetos da atividade da suinocultura através das técnicas de FRX e técnica de AAS.

### 1.1.2 Objetivo Específico

Os objetivos específicos estão listados abaixo:

- Realizar coleta de amostras de solo em áreas com aplicação de dejetos de suinocultura e em área sem aplicação de dejetos, afim de comparação dos resultados obtidos.
- Analisar as amostras de solo através de FRX para determinação de metais pesados para amostras ambientais;
- Analisar as amostras de solo para a determinação de metais pesados pela Técnica de AAS;
- Realizar comparação dos resultados entre as técnicas aplicadas;
- Analisar os resultados das análises de metais pesados com as normas legais vigentes para o local de estudo.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

São poucos os estudos no Brasil a respeito do impacto ambiental ocasionados pelos dejetos suínos sobre o solo, as culturas e ao meio ambiente. Tal carência de estudo deixa de subsidiar os produtores rurais no uso racional de dejetos suínos como fertilizantes. Atualmente o desafio maior da suinocultura é a definição de um sistema inteligente/consciente de harmonizar a utilização de dejetos como fertilizantes, reduzir o grau de poluição ambiental e ainda compatibilizar à realidade técnica e econômica dos suinocultores brasileiros.

Para isso é imprescindível conhecer ou realizar análises dos despejos e dos meios receptores, quanto o potencial poluidor em termos de pH, acidez potencial, teores de alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), teores trocáveis de potássio ( $\text{K}^+$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ) e fósforo (P), capacidade de troca catiônica (CTC), matéria orgânica e metais pesados.

Nesse sentido, a concentração de metais pesados é um parâmetro de poluição que deve ser monitorado para prevenir à degradação ambiental e prejuízos à saúde pública.

Atualmente o que se verifica em termos de monitoramento dos locais onde os dejetos suínos são aplicados é a realização de análises rotineiras quanto a carga orgânica (DBO, DQO), acidez e alcalinidade, porém quanto a metais pesados estas ainda são incipientes, aplicadas em poucos locais a pesar da sua importância.

Neste contexto, o processo de análise química do solo é um instrumento que contribui para uma alta produtividade sustentável na agricultura, além disso, funciona como instrumento básico para a transferência de informações sobre possíveis processos de contaminação fornecendo ao agricultor/suinocultor dados sobre a sua propriedade.

Este trabalho pretende contribuir fornecendo dados sobre a concentração de metais pesados adicionados pela aplicação de água residuária e/ou despejo inadequado de dejetos suínos no solo, agregando informações as bases bibliográficas sobre metais pesados no sudoeste do Paraná.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

Os conceitos e teorias utilizados no trabalho estão aqui apresentados.

### 2.1. SUINOCULTURA NO BRASIL E ASPECTOS AMBIENTAIS

Segundo Ministério da agricultura estudos e investimentos na suinocultura, no ano de 2013, posicionaram o Brasil em quarto lugar no ranking de produção e exportação mundial de carne suína. Os estados que se destacam na produção nacional são Santa Catarina (SC), Rio Grande do Sul (RG), Paraná (PR) e Minas Gerais (MG). A suinocultura no estado do Paraná é uma das fortes atividades econômicas tendo como as regiões Oeste e Sudoeste uma das maiores produtoras do estado.

Segundo o senso agropecuário (IBGE, 2006) Toledo é a cidade que mais possui suínos no estado do PR com 448.977 suínos, Francisco Beltrão está em 9º na quantidade de suínos com 79.890 animais. Esses números tendem a aumentar. Estima-se que nos próximos 10 anos o crescimento de consumo de carne suína e bovina, seja de aproximadamente 15%, enquanto o consumo de carne de aves crescerá em média 2%, ao ano. Sobre a produção, a previsão diz que o crescimento irá acontecer predominantemente em países em desenvolvimento como o Brasil.

Devido a danos ambientais verificados pelo governo Europeu (Maiores produtores e consumidores de carne suína), oriundos da utilização em grandes quantidades e longos períodos do uso de dejetos como fertilizantes, o pesquisador e autor do trabalho “Os Dejetos Suínos são um Fertilizante ou um Poluente do Solo?” Milton A. Seganfredo, (2007) comenta que:

“Na Alemanha, principalmente na região da Baixa Saxônica, a poluição ambiental motivou a implantação de medidas restritivas muito rígidas quanto à aplicação de dejetos animais, na tentativa de prevenção e recuperação do solo e das águas superficiais e subsuperficiais. Nesse país, relata-se em publicação do Ministério do Meio Ambiente (Federal Environmental Agency, 1998) que para uma estratégia global de agricultura sustentável, a produção extensiva de animais terá que ser diminuída e, se necessário eliminada” (SEGANFREDO, 2007).

A restrição legal na Europa e Estados Unidos tem limitado a construção de novas unidades de produção, bem como impondo restrições para expansão das existentes (DESCHAMPS et al., 1998). Isto, por exemplo, tem estimulado o investimento de grupos italianos no sudoeste do Paraná, para construção de frigoríficos de alta capacidade visando a exportação dos produtos, considerando as condições estratégicas favoráveis do Paraná em termos agrícolas, edafoclimáticos e sócio-econômicos (BEZERRA., 2002).

## 2.2. MINERAIS SUPLEMENTADOS NAS RAÇÕES SUÍNAS

A relevância de estudar a composição da ração suína é por que a partir dela é possível caracterizar os minerais que estarão presentes nos dejetos suínos.

Os minerais são classificados em dois grupos macrominerais e microminerais ambos possuem importância vital ao suíno. O que difere um do outro é que os macrominerais são exigidos em maiores quantidades que os microminerais. Os 15 elementos minerais essenciais a vida do suíno são Ca, P, Mg, Na, Cl, K, S, Fe, Cu, I, Co, Zn, Mn, Se e F. Os elementos Ca, P, Na, Cl, K, Fe, I, Zn são os mais problemáticos, ou seja que o animal necessita em maiores concentrações na sua dieta, o que faz as rações serem mais concentradas para esses elementos (CAVALCANTE, 1996).

Na literatura é possível encontrar informações mais radicais sobre os níveis utilizados de certos minerais suplementados nas rações suínas: SOBESTIANSKY (1998) relata que o mineral Potássio (K), nas rações muitas vezes excede as exigências nutricionais do animal em três a cinco vezes, ou até mais. O Cobre (Cu) e o Zinco (Zn) são microminerais essenciais para o aumento do consumo de ração e aumento de peso dos suínos. O Cu especificamente é essencial como promotor de crescimento, já o Zn reduz a diarreia pós desmame. Devido ao baixo custo desses minerais eles também tem sido utilizados nas dietas suínas em larga escala.

CAVALCANTE (1996) relata que os suínos apresentam grandes deficiências minerais sendo alguns fatores dessa deficiência os seguintes:

- Crescimento muito rápido, devido ao grande aumento de peso em poucos dias necessitando de grandes quantidades de minerais;

- Reproduzem-se muito rápido, ainda na fase de crescimento;
- As fêmeas eliminam grandes quantidades de minerais no parto;
- A alimentação é basicamente através de grãos, os quais possuem pouco minerais;

São animais criados praticamente a vida toda em confinamento, ou seja, não possuem acesso a outras fontes de alimentos.

Esses fatores, somados com a busca da maximização do crescimento dos suínos, tem levado à formulação de dietas com excesso de nutrientes (Penz Jr. & Viola, 1998). A necessidade de aceleração do crescimento do animal (para redução de custos na produção) tornou-se uma justificativa por parte das empresas de rações adicionarem maiores quantidades de minerais nas dietas dos animais.

O excesso de nutrientes nas rações segundo LIMA, (1997), é um dos maiores causadores de poluição do ambiente, portanto, deve-se atentar quanto aos ingredientes, buscando-se aqueles que apresentam alta digestibilidade e disponibilidade dos nutrientes e que sejam processados adequadamente, em especial quanto à granulometria .

### 2.3. DEJETOS SUÍNOS

A quantidade de dejetos (fezes e urina) gerada varia de acordo com fatores zootécnicos (tamanho, sexo, raça e atividade), ambientais (temperatura e umidade) e dietéticos (digestibilidade, conteúdo de fibra e proteína) de cada animal (DARTORA et al, 1998).

O volume de dejetos líquidos gerados nas baias de confinamento depende principalmente do número e categoria dos animais, da prática de manejo realizada, do tipo de bebedouro, do tipo de higienização adotado, levando em consideração a frequência e o volume de água utilizada (OLIVEIRA et al, 1993).

Sobre a composição do dejetos suíno, o sistema de produção utilizado em cada granja é que define o grau de diluição dos dejetos e suas características físico-químicas, além disso, a ração consumida pelo animal é de total significância.

A quantidade total de esterco produzida por um suíno varia de acordo com o seu desenvolvimento ponderal, mas apresenta valores decrescentes de 8,5 a 4,9% em relação a seu peso vivo/dia para a faixa de 15 a 100 kg. Cada suíno adulto produz em média 7 - 8 litros de

dejetos líquidos por dia ou 0,21 - 0,24 m<sup>3</sup> de dejetos por mês (EMBRAPA, 2001; SOBESTIANSKY et al, 1998).

A seguir a tabela 1 apresenta valores de produção média diária de dejetos em diferentes fases produtivas dos suínos de acordo com a sua categoria.

Tabela 1- Produção média diária de dejetos nas diferentes fases produtivas dos suínos

<b>Categoria</b>	<b>Esterco kg dia<sup>-1</sup></b>	<b>Esterco + urina kg dia<sup>-1</sup></b>	<b>Dejetos líquidos litros dia<sup>-1</sup></b>
Suínos (25 – 100 kg)	2,30	2,90	7,00
Porca gestação	3,60	11,0	16,0
Porca lactação + leitões	6,40	18,00	27,0
Cachaço	3,00	6,00	9,00
Leitões na creche	0,35	0,95	1,40

Fonte: Adaptado de Mattias, (2007).

#### 2.4. DISPOSIÇÃO DE DEJETOS SUÍNOS NO SOLO

O tratamento dos dejetos suínos ainda é uma prática pouco utilizada no Brasil em virtude dos custos e da complexibilidade dos processos necessários para a eficiente depuração dessa matriz, que tem como característica inerente a sua alta carga poluente. (PERDOMO et al, 2003, citado por BOSCO, et al, 2008). O que torna mais agravante a situação é que o volume significativo de dejetos produzido por grandes plantéis de suínos implica acúmulo do material na propriedade, demandando uma rápida destinação final dos resíduos gerados, propiciando aos suinocultores o descarte imediato do resíduo no solo.

Em propriedades mais recentes e em locais onde a fiscalização ambiental é mais efetiva, se faz o uso do tratamento dos dejetos em biodigestores e a posterior aplicação da água residuária em solo agricultável, que, de acordo com CERETTA et al. (2005) e CAOVIALLA et al. (2005), é uma forma de ciclar e disponibilizar nutrientes às plantas.

Ou seja, uma das alternativas apontadas por muitos autores (CERETTA et al., 2005, CAOVIALLA et al., 2005, SEGANFREDO, 2007, SOBESTIANSKY et al., 1998,

CAVALCANTE, 1996) é o uso dos dejetos suínos e/ou água residuária como fertilizantes no solo em função do seu conteúdo nutritivo, podendo ser absorvidos pelas plantas, da mesma forma que os fertilizantes químicos.

No entanto, BARROS et al. (2005) destacaram que as quantidades e as frequências com que os dejetos ou água residuárias dos suínos podem ser aplicados ao solo devem estar associadas com o tipo de solo, com a natureza e a composição dos resíduos, com as condições climáticas e com a espécie vegetal cultivada. Para, BOSCO, et al., (2008), essas variáveis devem ser consideradas a fim de evitar a poluição difusa relacionada às perdas de nutrientes, por escoamento superficial e lixiviação de íons, e a acumulação de metais pesados no solo.

O ambiente possui uma capacidade suporte natural que pode absorver nível de poluentes orgânicos e inorgânicos. Se esse limite for excedido, devido à capacidade acumulativa, poderá resultar na deterioração da qualidade da água, plantas, ocasionando ainda distúrbios químicos, físicos e biológicos no solo (SEGANFREDO, GIROTTO, 2004).

## 2.5. METAIS PESADOS NO SOLO

A presença de metais pesados nos solos pode ser de origem natural ou antropogênica. A ocorrência natural de metais pesados nos solos depende principalmente, do material de origem sobre o qual o solo se formou, dos processos de formação, da composição e proporção dos componentes de sua fase sólida. A influência do material de origem sobre o solo é significativa quando o mesmo é formado “*in situ*” sobre a rocha, tornando-se menos expressiva quando o material de origem é carreado para outros locais (VALADARES, 1975).

No tocante da composição química, nota-se que solos com origem em rochas básicas, são naturalmente mais ricos em metais, e apresentam maiores teores desses elementos, quando comparados com aqueles formados sobre granitos, gnaisses, arenitos e siltitos (TILLER, 1989; OLIVEIRA, 1996). Além disso, esses solos também apresentam maior potencial de disponibilidade de metais para as plantas, em comparação com os desenvolvidos de gnaiss e arenito + sedimentos do terciário (OLIVEIRA, 1996).

Em solos com influência antropogênica, as fontes de adição de metais pesados são as emissões atmosféricas provenientes de indústrias metalúrgicas, fábricas de fertilizantes,

combustão de carvão e combustíveis fósseis, mineração e incineradores, além da aplicação direta no solo de biossólidos, dejetos de animais, compostos de resíduos urbanos, fertilizantes e corretivos agrícolas, entre outros (KORF, 2008).

Os solos possuem características únicas quando comparados aos outros componentes da biosfera (ar, água e biota), pois se apresentam não apenas como um dreno para contaminantes, mas também como tampões naturais que controlam o transporte de elementos químicos e outras substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

Os metais pesados acumulam-se no ambiente, principalmente em solos e sedimentos de determinadas áreas tornando-as contaminadas, podendo causar toxidez aos microrganismos e demais organismos da cadeia trófica (ACCIOLY & SIQUEIRA, 2000, citado por, BARROS et al. 2010). Eles podem ser retidos no solo por adsorção sobre as superfícies das partículas minerais, por complexação pelas substâncias húmicas das partículas orgânicas e por reações de precipitação (BAIRD, 2008 )

A preocupação com o teor de metais pesados advém da capacidade de sua retenção pelo solo, da sua movimentação ao longo do perfil, da possibilidade de atingirem o nível hidrostático e, sobretudo, da sua absorção pelas plantas, podendo assim, atingir a cadeia alimentar superior (SATYAWALI et al., 2011).

Em geral, os metais pesados presentes nos solos encontram-se mais disponíveis, ou seja, na forma livre em baixos valores de pH, uma vez que em condições básicas, os metais ficam menos ionizáveis, e portanto, menos disponíveis (HASHIM et al., 2011). Os metais originados de fontes antropogênicas são relativamente mais móveis que os presentes no material de origem dos solos (CHILOPEKA, 1996).

## 2.6. A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A FRX é baseada na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos que compõem a amostra, quando devidamente excitados. Nesta técnica a amostra pode ser irradiada com feixe de raios X ou gama. A radiação absorvida faz com que a amostra emita uma radiação secundária peculiar aos elementos presentes na amostra, possibilitando a realização de uma análise qualitativa e quantitativa. (NASCIMENTO, 1999).

Esta técnica é conhecida por ser analítica multi-elementar ou seja, é possível detectar vários elementos químicos presentes na amostra, em uma única análise, rápida, de baixo custo e de fácil operação. Além disso, pode ser aplicada a qualquer tipo de amostra (líquida, sólida, espessa ou fina), pois tem sensibilidade suficiente para qualificar e quantificar diversos metais pesados presentes numa amostra em pequenas concentrações, (NASCIMENTO, 1999).

Segundo vários autores (BERTIN, 1975; GRIEKEN et al, 1989; CESAREO, 1998) esta técnica possui seus princípios físicos, vantagens e limitações bem conhecidas e aceitas na área de pesquisas voltadas as amostras ambientais.

## 2.7. EQUIPAMENTO AMPTEK

O equipamento de FRX da marca AMPTEK foi recentemente adquirido pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná no campus Francisco Beltrão. Este equipamento encontra-se instalado no laboratório de física e atualmente esta sendo utilizado para análises ambientais de amostra de solo, água, ar e rochas.

Este equipamento tem o potencial de analisar até 40 elementos ao mesmo tempo, desde Hidrogênio (H) ao elemento Férmio (Fm), utilizando as camadas K, L ou M, na faixa de energia de 0,1 KeV até 60 KeV AMPTEK .

O equipamento é composto por: um tubo de raios-X modelo Mini-X USB Controlled X-Ray Tube, com ânodo de prata; um colimador de alumínio, de onde os raios-X são colimados num feixe de 5 mm de diâmetro que delimita a área analisada sobre a amostra; um detector de modelo X123SDD Complete X-Ray Spectrometer com diametro de 25 mm<sup>2</sup>/500 µm, e janela de Berílio com 0.5 mil de energia (FWHM); e um sistema de aquisição multicanal MCA

## 2.8. DISPOSITIVOS LEGAIS REFERENTES A METAIS PESADOS NO SOLO

A existência dos dispositivos legais tem por principal finalidade o balizamento entre produção e menor impactação ambiental, estipulando limites de concentração para determinados elementos químicos, energias e quantidades máximas de lançamentos. Tais dispositivos são de total significância, pois estes delimitam determinados níveis de concentrações os quais os canais

receptores (ar, água e solo) tem o potencial de auto depurar sem comprometer as suas atividades naturais futuras. Por outro lado, as cobranças legais e imposições restritivas devem ser melhores fiscalizadas para que os dispositivos legais cumpram efetivamente o seu papel de proteger, prevenir e punir quem às descumprem.

No ano de 2009 foi editada e publicada, pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a resolução CONAMA N° 420/09 (BRASIL, 2009) que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Este dispositivo legal determina valores de prevenção e intervenção para zonas agrícolas, residenciais e industriais. Desta forma, esta resolução torna-se um guia para a avaliação de áreas contaminadas, possibilitando o seu diagnóstico e dando orientações as atividades de investigação. Os valores referentes às concentrações de metais pesados estão apresentados na Tabela 2 a seguir:

Tabela 2 - Valores orientadores de metais pesados em solos de acordo com a Resolução CONAMA 420/2009.

(continua)

Substâncias	Solo (mg kg <sup>-1</sup> de peso seco)			
	Prevenção	Investigação		
		Agrícola AP máx.	Residencial	Industrial
<b>Antimônio</b>	2	5	10	25
<b>Arsênio</b>	15	35	55	150
<b>Bário</b>	150	300	500	750
<b>Boro</b>	1,3	-	-	-
<b>Cádmio</b>	1,3	8	8	20
<b>Cobalto</b>	25	35	65	900
<b>Cobre</b>	60	200	400	600
<b>Cromo</b>	75	150	300	400
<b>Chumbo</b>	72	180	300	900
<b>Mercúrio</b>	0,5	12	36	70
<b>Molibdênio</b>	30	50	100	120

Tabela 2 - Valores orientadores de metais pesados em solos de acordo com a Resolução CONAMA 420/2009.

(conclusão)

Níquel	30	70	100	130
Prata	2	25	50	100
Vanádio	-	-	-	1000
Zinco	300	450	1000	2000

Fonte: Adaptado de CONAMA 420/2009 (BRASIL, 2009).

Uma determinada área é considerada contaminada se, entre outros fatores, as concentrações de elementos ou substâncias de interesse ambiental estão acima de um dado limite denominado valor de intervenção. Acima desse limite, há um risco potencial de efeito deletério sobre a saúde humana, havendo necessidade de uma ação imediata na área (ZEITOUNI et al., 2007).

## 2.9. EFEITOS DELETÉRIOS DOS METAIS PESADOS PARA OS SERES HUMANOS

Os íons metálicos são necessários para muitas funções vitais do organismo humano. A ausência de alguns deles podem ocasionar sérias doenças, tais como: anemia, por deficiência de ferro; retardamento do crescimento de crianças, por falta de zinco. Entretanto o limiar de necessidade e toxicidade é relativamente fino, ou seja, alguns metais e semi-metais (B, Si, Ge, As), por sua vez, quando em concentrações maiores no organismo humano, ou mesmo a sua presença como é o caso do arsênio, chumbo, cádmio e o mercúrio podem causar sérias intoxicações (ZEITOUNI, 2003).

MELLO (2008) em seu trabalho relata que, concentrações elevadas de metais pesados podem causar disfunções no organismo, constituindo risco para a saúde dos seres humanos e animais

Inúmeros são os problemas causados por metais pesados no organismo humano. O chumbo, por exemplo, é um metal que tem efeito cumulativo no organismo, provocando doença

crônica (saturnismo), cujos efeitos tóxicos são: hematológicos, neurológicos (efeitos sobre o sistema nervoso central), encefalopatia com sintomas de coma e convulsões, psicológicos, renais e mutagenicidade sobre a reprodução (PAOLIELLO et al, 2001).

Em vista dos males que o excesso de alguns metais podem ocasionar, solos contaminados por metais pesados exigem ação remediadora que diminua os teores desses poluentes em níveis ambientalmente seguros (ROMEIRO et al. 2007).

### **3. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS**

#### **3.1. PESQUISA BIBLIOGRÁFICA**

Inicialmente, realizou-se uma ampla revisão bibliográfica através de consulta de livros, artigos, publicações técnicas sobre o tema pesquisado.

#### **3.2. COLETA DE AMOSTRAS DE RAÇÃO SUÍNA**

As amostras de rações suínas foram coletadas diretamente dos comedouros. As amostras são referentes às fases de desenvolvimento do suíno e foram denominadas: Ração crescimento 01, a qual representa a primeira ração pós desmame do suíno; Ração crescimento 02, Ração de crescimento 03, Ração de crescimento 04, Ração para a fase de Lactação e para a fase de Gestação.

Foram aplicadas as técnicas de FRX e de AAS, para análise qualitativa e quantitativa dos metais encontrados nas rações.

#### **3.3. AMOSTRAGEM E COLETA DE SOLO**

Foi escolhida uma propriedade rural localizada no Município de Itapejara D'Oeste- PR, que possui atividade de suinocultura e que despejou no decorrer dos últimos quatro anos os resíduos oriundos do processo produtivo como fertilizantes na propriedade.

O município de Itapejara D'Oeste – PR, esta localizado no sudoeste do Paraná, possui uma população de 10.531 hab. e economia local fortemente movimentada pela agricultura e pecuária. (IBGE, 2013). Segundo Köeppen (1978), o Clima da região é classificado como Subtropical Cfa.



Figura 1. Localização do município de Itapejara D'Oeste. Fonte. IBGE (2013).

Foram coletados aproximadamente 2 kg de solo de cada local da propriedade selecionado aleatoriamente 17 pontos, sendo 7 pontos em um local onde haviam despejado o dejetos suíno a aproximadamente 90 dias e os outros 11 pontos em outro local onde despejavam dejetos a aproximadamente 4 anos. Todas as amostras foram coletadas na profundidade de 0 a 20 cm com auxílio de um trado, em seguida foram secas ao ar, moídas, quarteadas, homogeneizadas e passadas em peneira de plástico de malha 2 mm (TFSA) para se evitar o máximo de contato com partes metálicas segundo a metodologia da EMBRAPA (1997). O preparo das amostras para análise foi realizado no Laboratório de Geologia e Pedologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Francisco Beltrão.

Todos os locais de coleta foram demarcados com GPS - Garmin eTrex (equipamento da UTFPR campus Francisco Beltrão que será solicitado o empréstimo para o dia da coleta). As coordenadas geográficas dos pontos de coleta foram utilizadas para a confecção de mapas de distribuição espacial das concentrações de metais.

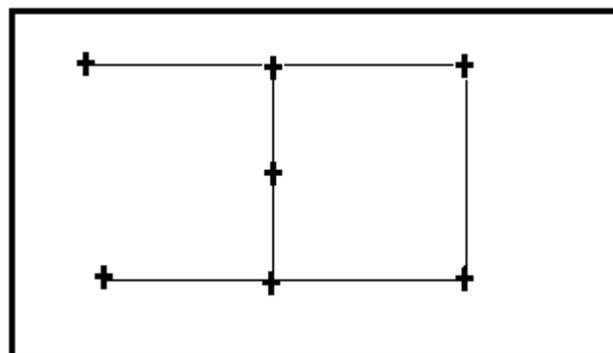
A amostra discriminada como testemunha foi coletado em um ponto aleatório entre os dois locais onde foram coletadas as outras amostras. Foi escolhido um local com mata fechada, onde provavelmente não há presença do resíduo da suinocultura, com intuito de quantificar através desta amostra, as concentrações características do solo da região, afim de comparar com os solos sob aplicação do dejetos suíno.

Tabela 3 - Localização e características dos locais de amostragem identificadas a campo

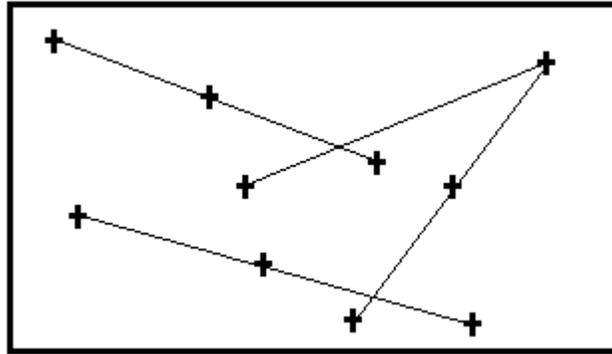
Amostras	Coordenadas			Observações
	Latitude	Longitude	Altitude	
Amostra 01	-25.958901	-52.808039	554	
Amostra 02	-25.959135	-52.807715	551	
Amostra 03	-25.959349	-52.80738	551	Local com lavoura de soja com aplicação de dejetos a cerca de 90 dias
Amostra 04	-25.959764	-52.807693	555	
Amostra 05	-25.959499	-52.80815	556	
Amostra 06	-25.959202	-52.80806	554	
Amostra 07	-25.959206	-52.808664	559	
Amostra 08	-25.988897	-52.802425	492	Plantação de milho, abaixo da lagoa de estabilização de dejetos sem impermeabilização
Amostra 09	-25.9889	-52.802535	493	
Amostra 10	-25.989011	-52.802541	492	Plantação de milho, entre as lagoas de estabilização com impermeabilização e sem impermeabilização.
Amostra 11	-25.988951	-52.802648	493	
Amostra 12	-25.9891	-52.802661	493	
Amostra 13	-25.989053	-52.802769	493	Plantação de milho, abaixo da lagoa de estabilização de dejetos com impermeabilização
Amostra 14	-25.988968	-52.802755	493	
Amostra 15	-25.98903	-52.802716	493	
Amostra 16	-25.989146	-52.802646	493	
Amostra 17	-25.989021	-52.802619	493	Plantação de milho, abaixo da lagoa de estabilização sem impermeabilização
Amostra 18	-26.087477	53.089271	522	Amostra sem aplicação de dejetos

A utilização de métodos de delineamento tem por objetivo a realização de uma coleta de amostras que representem a situação real da área de estudo, possibilitando que a seleção de análises satisfaçam os objetivos do estudo de análise de metais pesados e, além disso, que durante a avaliação dos resultados seja obtidos em termos de usabilidade. (KAN. L. 2002)

A Figura 1 e a Figura 2 representam os pontos de coleta em uma perspectiva superior da primeira parcela e da segunda parcela, respectivamente.



**Figura 1 - Esquema do delineamento adotado para coleta das amostras da primeira parcela**



**Figura 2 - Esquema do delineamento adotado para coleta das amostras da segunda parcela**

A estratégia de coleta das amostras de solo baseou-se em KAN. L. (2002). Na primeira parcela realizou-se uma coleta discernida a qual levava em consideração informações históricas, inspeção visual e opinião profissional. Já na segunda parcela a coleta se deu por transeção, a qual teve por objetivo determinar o gradiente do dejetos suíno.

### 3.4. ANÁLISE QUÍMICA DOS SOLOS

Uma parcela das amostras coletadas já passadas em peneira com malha 2 mm (TFSA) foram encaminhadas para o laboratório de solos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Pato Branco, para realização de análises químicas de rotina como: pH, acidez potencial, teores de alumínio ( $Al^{3+}$ ), cálcio ( $Ca^{2+}$ ), magnésio ( $Mg^{2+}$ ), teores trocáveis de potássio ( $K^+$ ), sódio ( $Na^+$ ) e fósforo (P), capacidade de troca catiônica (CTC) e carbono orgânico segundo procedimentos estabelecidos pela EMBRAPA (2006).

### 3.5. DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE METAIS PESADOS NO SOLO

#### 3.5.1. Absorção Atômica

Para determinação dos teores pseudo-totais de metais pesados (Cu, Zn), foi empregado o método da água régia, onde para porções de 0,5 g de solo foram adicionados 9 mL de HCl e 3 mL

de  $\text{HNO}_3$  (McGRATH & CUNLIFFE, 1985). Todas as amostras foram analisadas em triplicata. A digestão das amostras ocorreu em bloco digestor à temperatura de 125 °C durante duas horas. Após o esfriar, as amostras foram filtradas, sendo recolhido o extrato em balão volumétrico de 25 mL. Este volume foi completado com água destilada. Em seguida, os extratos foram armazenados em frascos de polietileno para evitar a adsorção de metais nas paredes do recipiente.

O teor de metais no extrato foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica (AAS) no Laboratório de Saneamento da Universidade Estadual do Oeste do Paraná. – UNIOESTE campus Cascavel.

### 3.5.2. Fluorescência de Raio X (FRX)

As amostras de solo foram encaminhadas para o laboratório de física da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Cerca de 100 g de cada amostra foi destinada para as análises de Fluorescência de Raio – X

Foi aplicado apenas um procedimento físico nas amostras. Com o auxílio de um rolo de madeira realizou-se uma prensagem manual. O procedimento se deu da seguinte forma: colocou-se o solo TFSA até recheiar por completo o cubete cilíndrico de polietileno, despendeu-se uma força no cubete com o auxílio do rolo de madeira, transformando o solo presente nele em uma pastilha. A camada superficial desta pastilha possibilita uma redução do espalhamento do feixe de raio x. Após este procedimento foi aplicada a técnica de FRX em todas as amostras de solo e ração.

Foram adotados os seguintes parâmetros do equipamento: tempo de irradiação em cada amostra de 300 segundos, com tensão e corrente máximas, 50kV e 5 $\mu$ A respectivamente.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. ANÁLISES QUÍMICAS DE ROTINA

As análises discutidas a seguir referem-se aos valores apresentados na Tabela 4.

Os valores médios de pH's para as amostras de solos da primeira parcela (amostras de 01 a 07) apresentaram resultados que indicam solos moderadamente ácidos, com valores variando de 4,60 (amostra 01) a 5,50 (amostra 06). Esta mesma situação ocorreu nas amostras da segunda parcela (amostras de 08 a 17) onde os pH's variaram de 4,30 (amostra 18) a 5,10 (amostra 12). Constatou-se, assim que o tempo de aplicação não interferiu alterações significativas no parâmetro pH analisado.

Os teores encontrados de matéria orgânica (MO) na primeira parcela de solo analisado variaram entre 40,21 g dm<sup>-3</sup> (amostra 01) e 56,29 g dm<sup>-3</sup> (amostra 07). Para a segunda parcela os valores encontrados foram de 34,85 g dm<sup>-3</sup> (amostra 08 e amostra 17) a 52,27 g dm<sup>-3</sup> (amostra 11). Em ambas as parcelas as concentrações foram compreendidas como medianas.

Relacionando os teores de MO e pH encontrados nas análises, nota-se que ambos encontram-se em uma faixa moderada. Isso pode ser explicado segundo MELO & WOWK (2005) devido aos compostos orgânicos estarem diretamente relacionados aos processos de acidificação, complexação, precipitação e oxirredução, influenciando a solubilidade dos metais pesados no solo. BORGES et al., (2004) complementam que, os metais apresentam maior solubilidade quando os solos estão em condições de acidez. Uma das justificativas para este fato é que sob pH baixo, ocorre uma menor capacidade de retenção desses elementos, pois diminui a capacidade de troca de cátions (CTC) e de ânions (CTA) nos solos.

Os teores do elemento P nas análises da primeira parcela variaram de 6,68 mg dm<sup>-3</sup> (amostra 03) a 40,14 mg dm<sup>-3</sup> (amostra 07). Na segunda parcela ocorreram variações entre 5,30 mg dm<sup>-3</sup> (amostra 10) a 40,14 mg dm<sup>-3</sup> (amostra 11). O elemento K na primeira parcela apresentou valores entre 0,40 c mol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> (amostra 01) a 1,10 c mol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> (amostra 04). Já na segunda parcela foram encontrados 0,48 c mol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> (amostras 08, 12 e 13) a 1,05 c mol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> (amostra 09).

Para o Ca na primeira parcela foram encontrados valores entre 3,26 c mol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> (amostra 07) a 7,56 c mol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> (amostra 04). Na segunda parcela os teores variaram de 3,61 c mol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>

(amostra 08) a  $7,01 \text{ c mol}_c \text{ dm}^{-3}$  (amostra 12). A variação do elemento Mg foi de  $2,40 \text{ c mol}_c \text{ dm}^{-3}$  (amostra 01 e amostra 02) a  $11,06 \text{ c mol}_c \text{ dm}^{-3}$  (amostra 07) para a primeira parcela, na segunda parcela foram observados valores de  $1,00 \text{ c mol}_c \text{ dm}^{-3}$  (amostra 17) a  $2,71 \text{ c mol}_c \text{ dm}^{-3}$  (amostra 12).

A concentração dos elementos P, K, Ca e Mg no solo testemunho foi inferior quando comparado a concentração destes mesmos elementos encontradas nas amostras da primeira e da segunda parcela. Ou seja, a aplicação de dejetos suínos interferiu nos teores naturais desses elementos do solo.

Palhares et. al (2002) mencionam que as quantidades elevadas de macronutrientes aplicadas aos solos através dos dejetos de suínos, associadas ao tempo de aplicação, deverão implicar em teores elevados de nutrientes nos solos, principalmente em situações onde as características químicas dos elementos adicionados favoreçam a retenção por parte dos constituintes do solo.

Tabela 4 - Resultados das análises químicas para as amostras de solo

Amostras	MO	P	K	pH	Al <sup>+3</sup>	H+Al	Ca	Mg	SB
	g dm <sup>-3</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	CaCl <sub>2</sub>			cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>		
Amostra 01	40,21	12,55	0,40	4,60	0,08	5,76	5,01	2,40	7,81
Amostra 02	44,23	10,28	0,55	4,90	0,06	5,35	5,73	2,40	8,69
Amostra 03	45,57	6,68	0,60	5,10	0,00	4,61	6,88	2,46	9,94
Amostra 04	56,29	23,30	1,10	5,20	0,00	5,01	7,56	2,90	11,56
Amostra 05	49,59	19,02	0,55	5,30	0,00	4,28	7,44	2,83	10,82
Amostra 06	38,87	13,32	0,90	5,55	0,00	3,97	6,73	2,57	10,20
Amostra 07	53,61	40,14	0,75	5,30	5,01	7,05	3,26	11,06	11,06
Amostra 08	42,89	11,03	0,48	4,60	0,13	5,35	3,61	2,35	6,44
Amostra 09	48,25	22,53	1,05	4,40	0,20	6,21	4,40	2,32	7,77
Amostra 10	48,25	5,30	0,55	4,70	0,05	4,96	4,40	1,83	6,78
Amostra 11	52,27	40,14	0,53	4,40	0,19	5,98	4,79	2,12	7,44
Amostra 12	50,93	14,10	0,48	5,30	0,00	4,20	7,01	2,71	10,20
Amostra 13	50,93	32,28	0,48	4,60	0,09	6,53	5,11	2,05	7,64
Amostra 14	48,25	6,68	0,73	4,80	0,06	6,21	4,21	2,09	7,03
Amostra 15	46,91	8,82	0,58	5,10	0,00	3,97	6,04	2,05	8,67
Amostra 16	50,93	10,28	0,55	4,80	0,06	4,59	5,22	1,77	7,54
Amostra 17	42,89	11,03	0,38	4,60	0,06	4,96	4,40	2,31	7,09
Amostra 18	34,85	1,67	0,18	4,3	0,67	7,20	1,40	1,00	2,58

#### 4.2. ANÁLISE POR FRX

O espectro resultante da técnica de FRX corresponde a um conjunto de picos. Tais picos representam a intensidade do elemento por energia em Kiloeletrovolt (keV). Cada elemento presente na amostra após ser excitado pelo feixe de raio X libera uma energia secundária (fóton), esta energia é detectada pelo detector do equipamento. Os picos K alfa ( $K\alpha$ ) e K beta ( $K\beta$ ) correspondem a diferentes níveis energéticos característicos dos elementos. (AMPTEK, 2014)

A tabela 5 apresenta os elementos encontrados e seus respectivos níveis energéticos K alfa ( $K\alpha$ ) e K beta ( $K\beta$ ).

Tabela 5 - Elementos químicos e seus e K alfa ( $K\alpha$ ) e beta ( $K\beta$ ) correspondentes

Elementos químicos	K alfa ( $K\alpha$ )	K beta ( $K\beta$ )
Al	1.487	1.553
Si	1.780	1.832
K	2.015	2.136
S	2.308	2.464
Cl	2.622	2.815
Ar	2.957	3.192
K	3.331	3.589
Ca	3.691	4.012
Ti	4.510	4.931
Mn	5.898	6.490
Fe	6.403	7.057
Ni	7.477	8.264
Cu	8.047	8.904
Zn	8.638	9.571

Fonte: Adaptado Manual de Instalação (Amptek, 2006)

Encontrou-se em todas as amostras de solo os seguintes elementos: Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu e Zn. Já nas amostras de ração foram encontrados os elementos: P, S, Cl, K, Ca, Fe, Ni, Cu e Zn.

O elemento Argônio dever ser desconsiderado devido a sua presença ser oriunda da interferência do ar no equipamento.

Dentre as categorias de solo segundo a EMBRAPA, (2006), um dos solos encontrados predominantemente na região sudoeste do Paraná é o solo LVdf-Latossolos Vermelho distroférico/ eutróférico (SILVA, 2012).

Este solo possui como característica avançado estágio de intemperização, boa drenagem, sendo derivado de rochas básicas, contendo teores elevados em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  e, normalmente,  $\text{TiO}_2$ . EMBRAPA, (1999) e Mesquita, (2007) relatam que a ocorrência de Al e Fe no solo é devida à característica argilosa do solo da região, no qual predomina a caulinita como tipo de argila, e esta é constituída de óxidos de ferro e de alumínio. A detecção do Ti também é confirmada em forma de óxido no trabalho realizado pela MINEROPAR, (2006).

O elemento Cu encontrado em todas as amostras analisadas, já foi estudado no sudoeste do Paraná. A MINEROPAR (2006) constatou a ocorrência de brechas com cobre nativo (teores de 38% a 98%), em função da composição mineralógica natural da região.

A presença de Fe e Cu como já mencionado está relacionada a características naturais do solo, entretanto, tais características somadas ao lançamento frequente do resíduo da suinocultura, podem levar a um processo de intensificação desses elementos (SIMIONI, 2001 e BERTONI, 1999), ocasionando problemas por excesso como já identificado por Ferreira & Cruz (1991).

A presença dos elementos Ni, Zn e Ca identificados nas amostras de solo, podem estar relacionadas ao lançamento dos resíduos da suinocultura no solo, devido aos mesmos elementos aparecerem também nas análises de rações suínas.

Além da análise qualitativa multielementar, ou seja, dos elementos presentes na amostra, foi possível relacionar a intensidade do pico com a sua quantidade relativa na amostra. Constatou-se que todas as amostras de solo analisadas possuíam a seguinte sequência de quantidade relativa elementar  $\text{Fe} > \text{Ti} > \text{Si} > \text{Mn} > \text{Al} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ca} > \text{Ni}$ .

As figuras 3 a 18 apresentam os espectros das amostras de solo da primeira e da segunda parcela obtidos pela técnica de FRX.

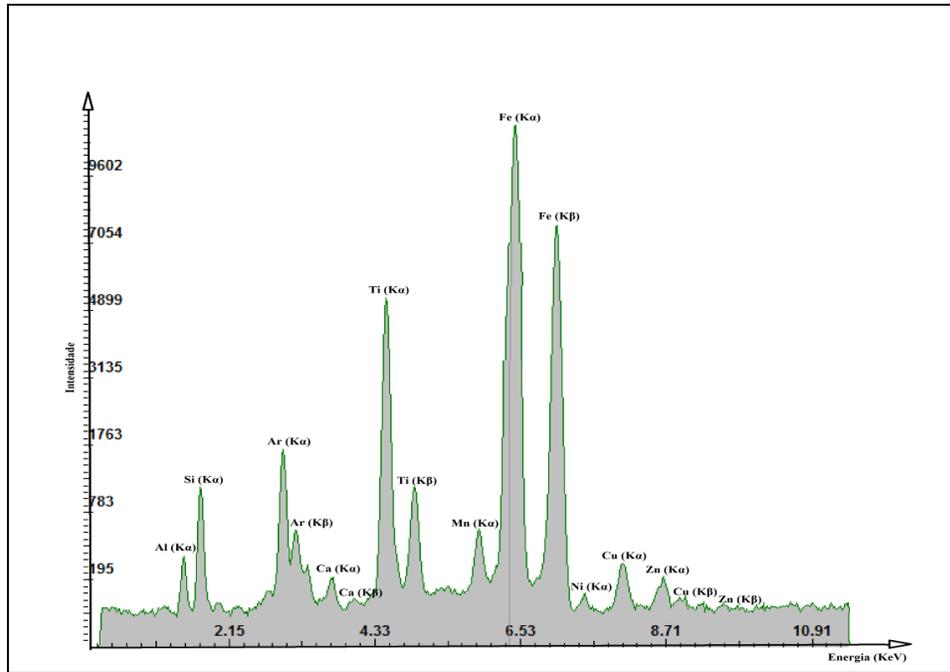


Figura 3 - Espectro da amostra 01

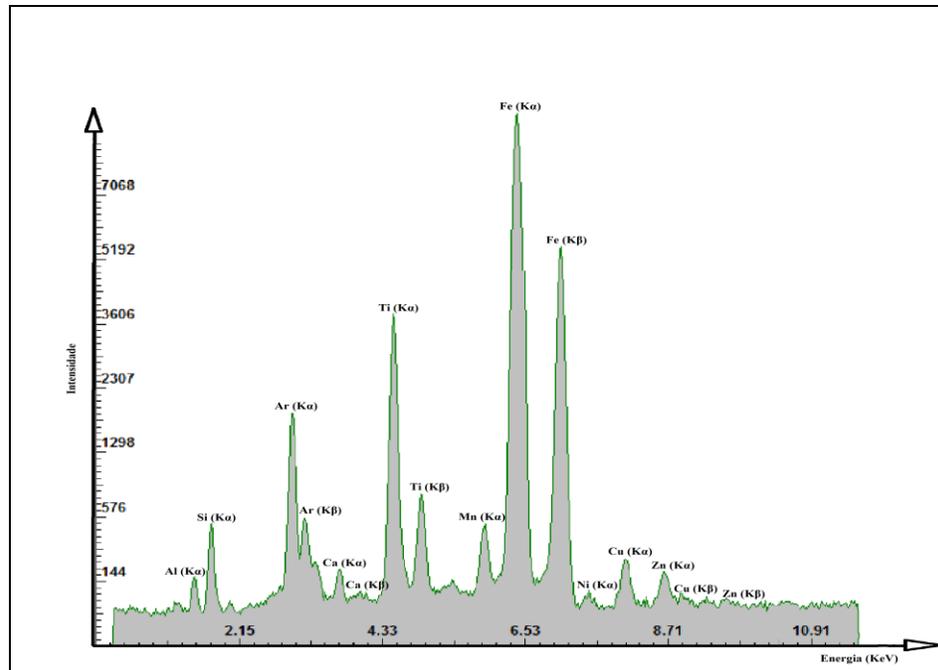


Figura 4 - Espectro da amostra 02

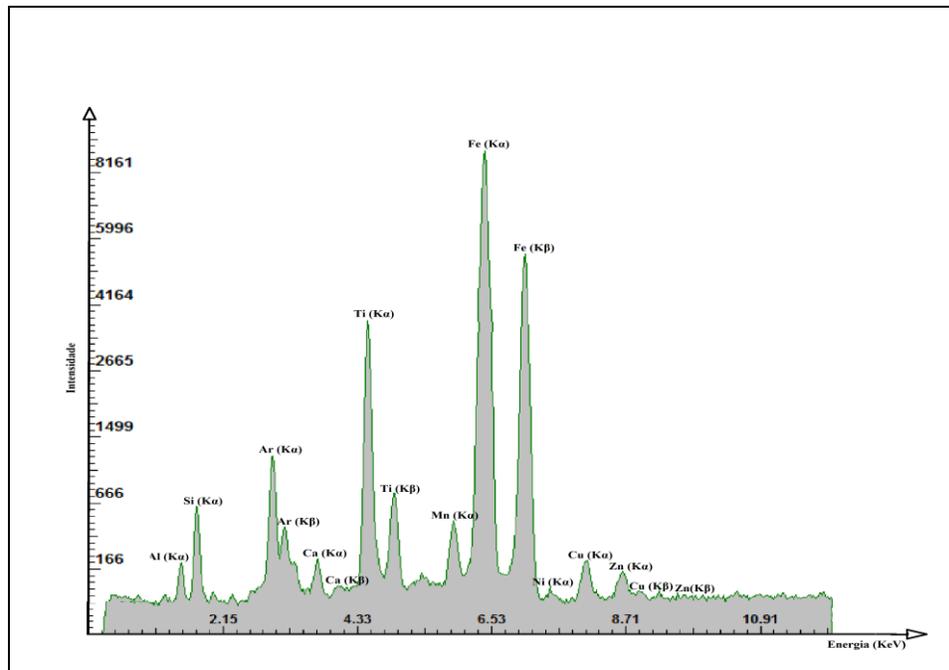


Figura 5 - Espectro da amostra 03

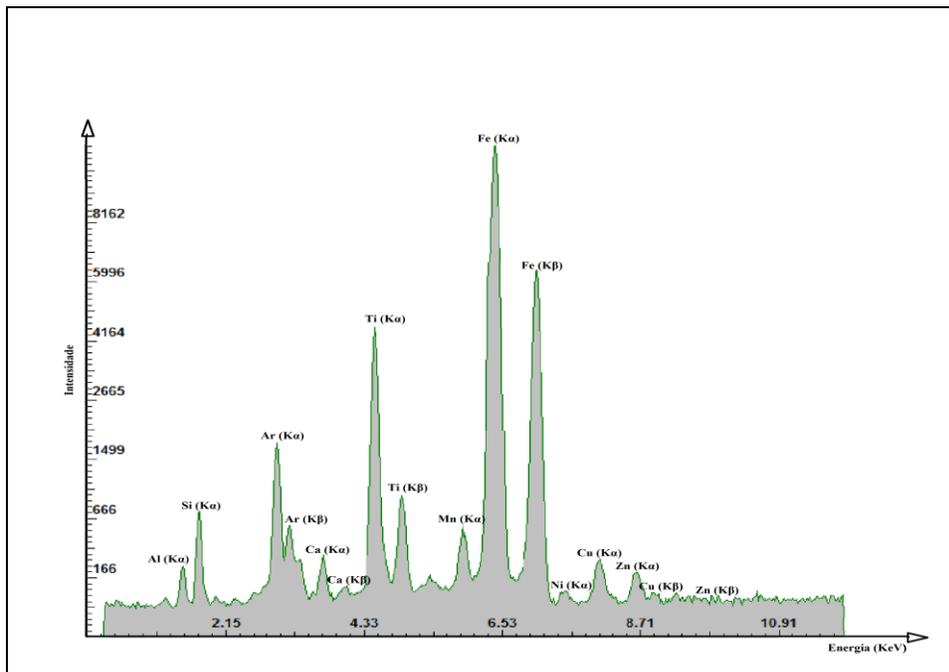


Figura 6 - Espectro da amostra 04

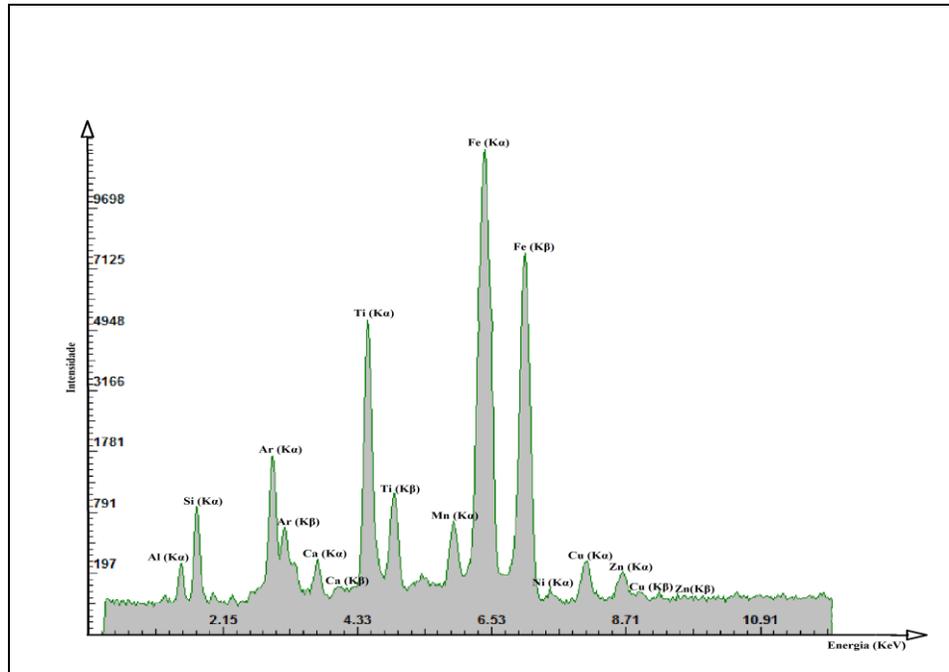


Figura 7 - Espectro da amostra 05

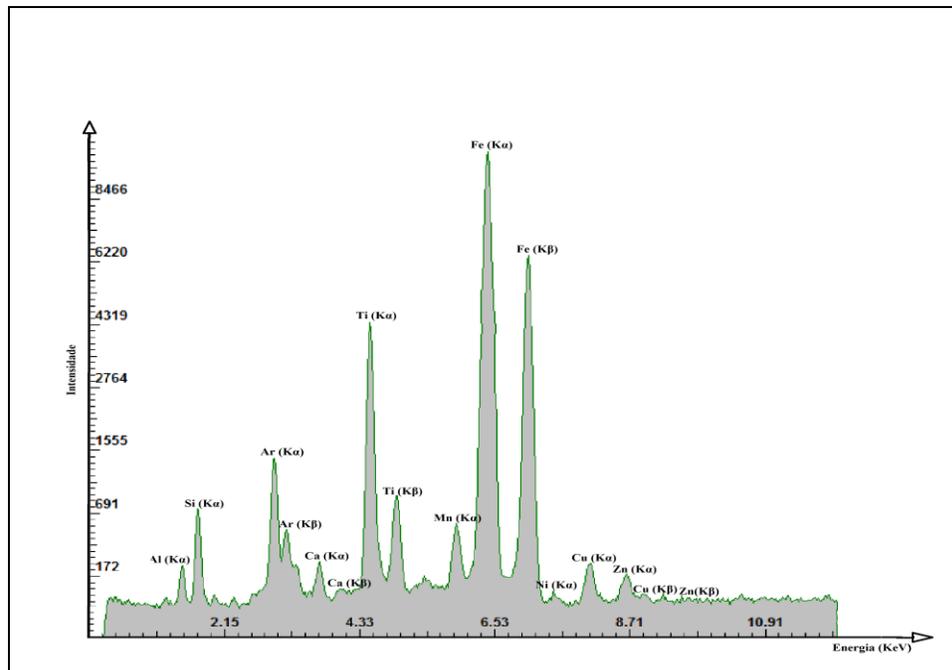


Figura 8 - Espectro da amostra 06

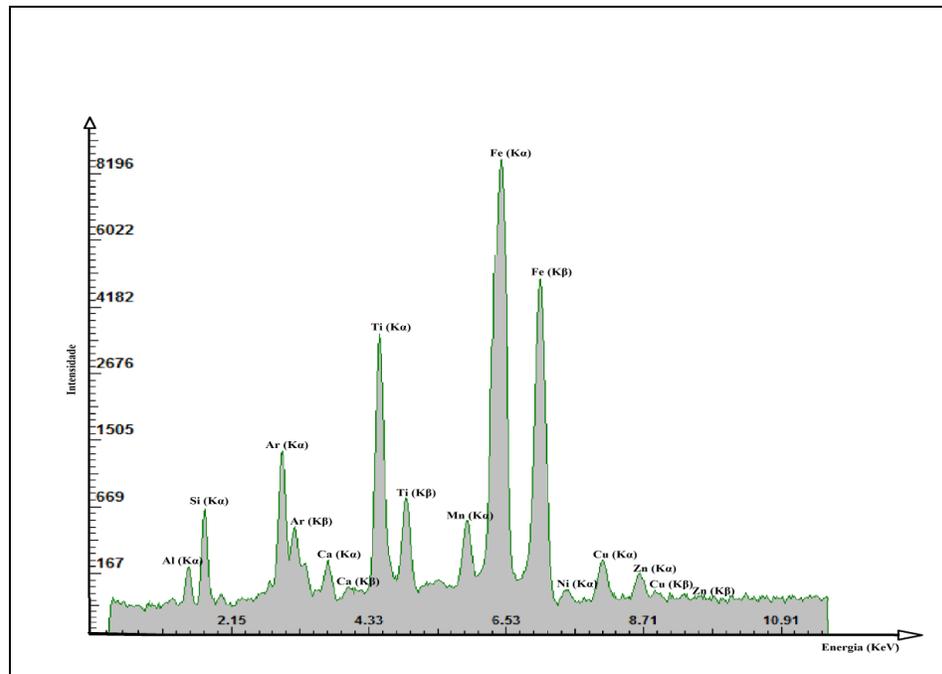


Figura 9 - Espectro da amostra 08

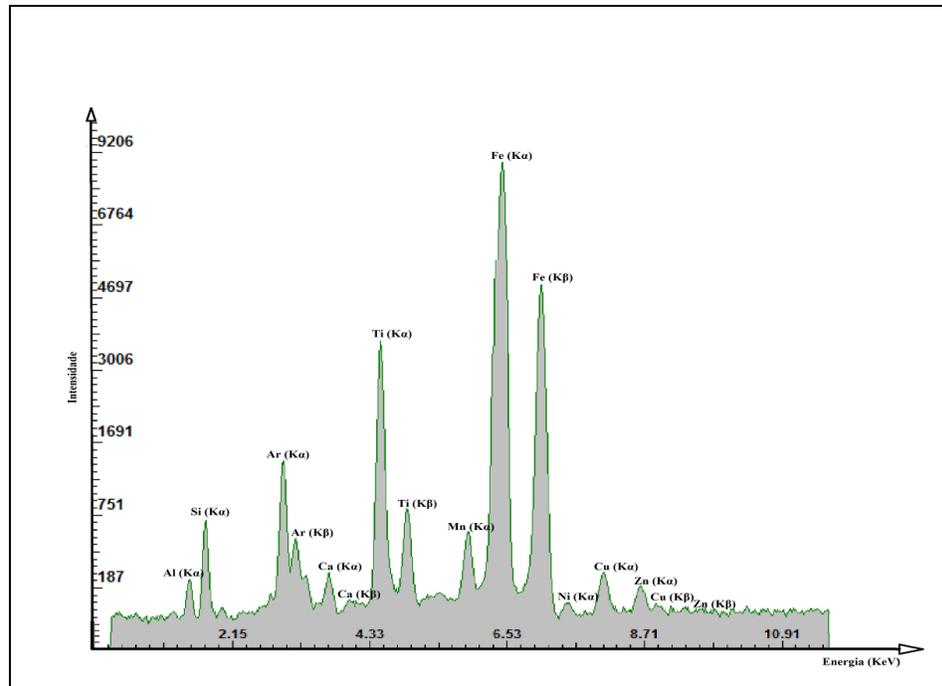


Figura 10 - Espectro da amostra 09

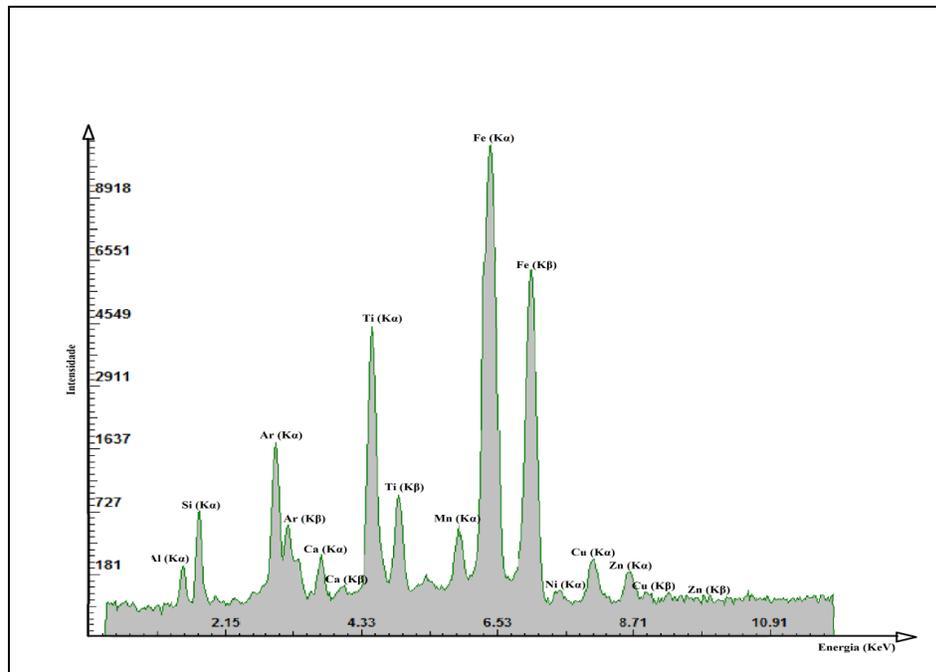


Figura 11 - Espectro da amostra 10

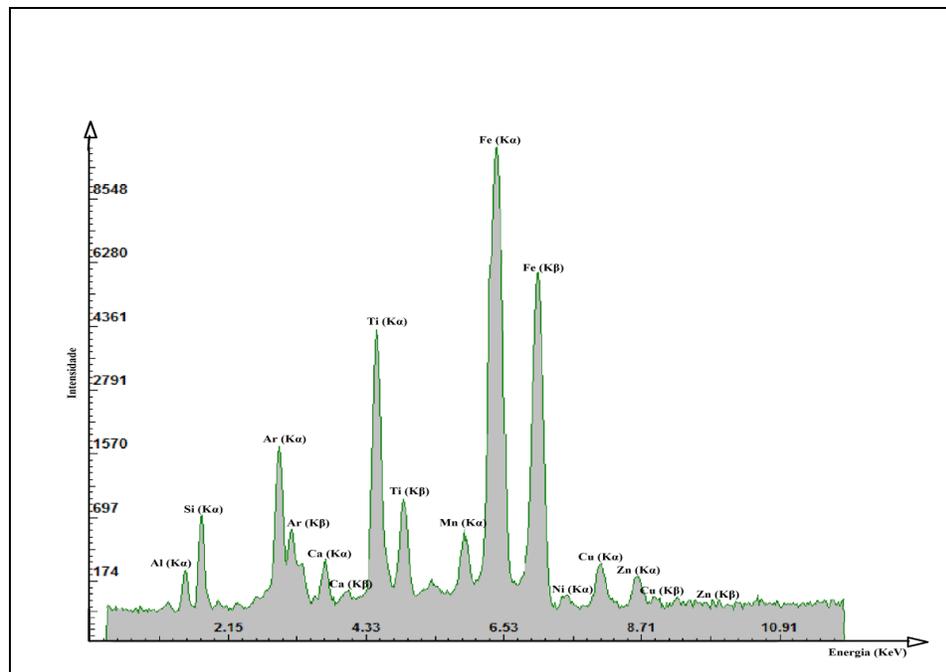


Figura 12 - Espectro da amostra 11

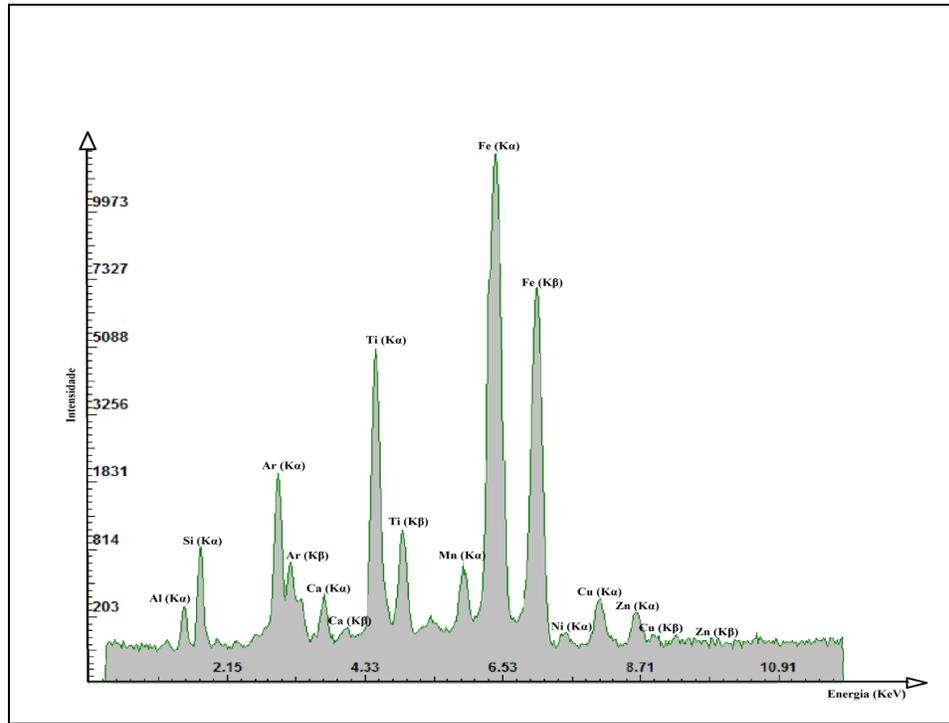


Figura 13 - Espectro da amostra 12

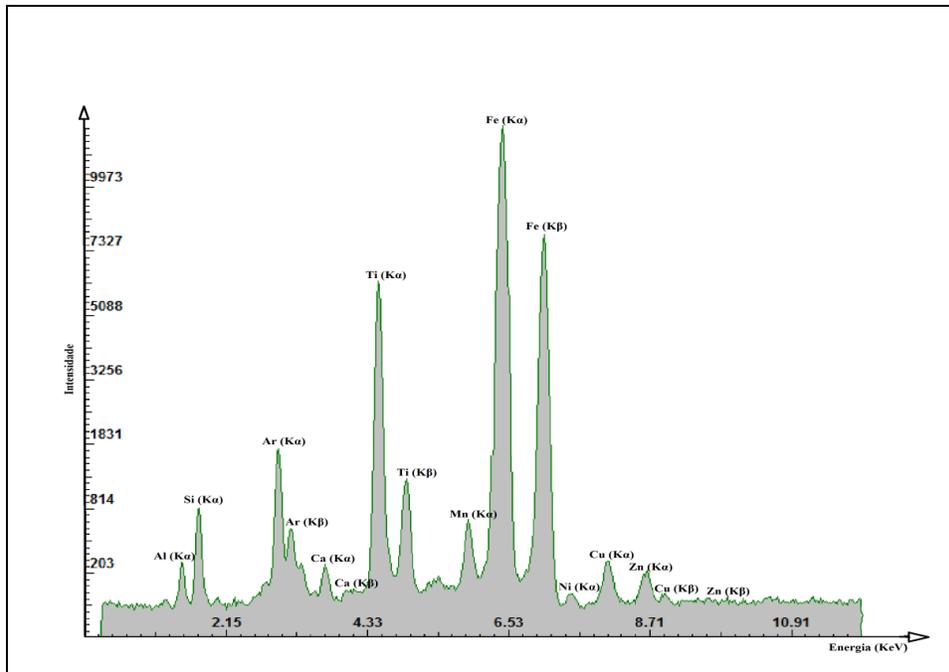


Figura 14 - Espectro da amostra 13

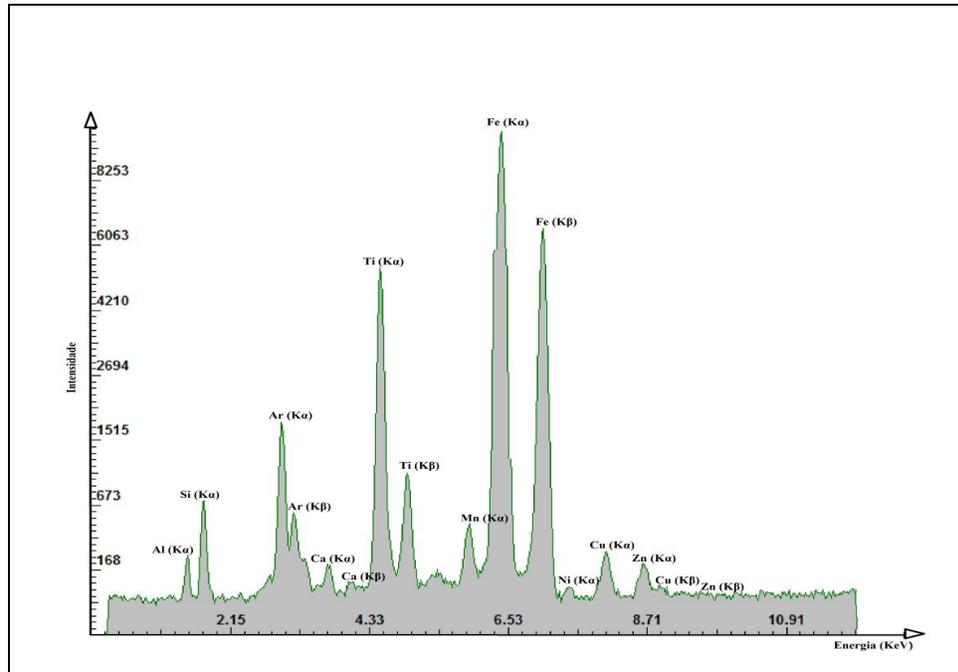


Figura 15 - Espectro da amostra 14

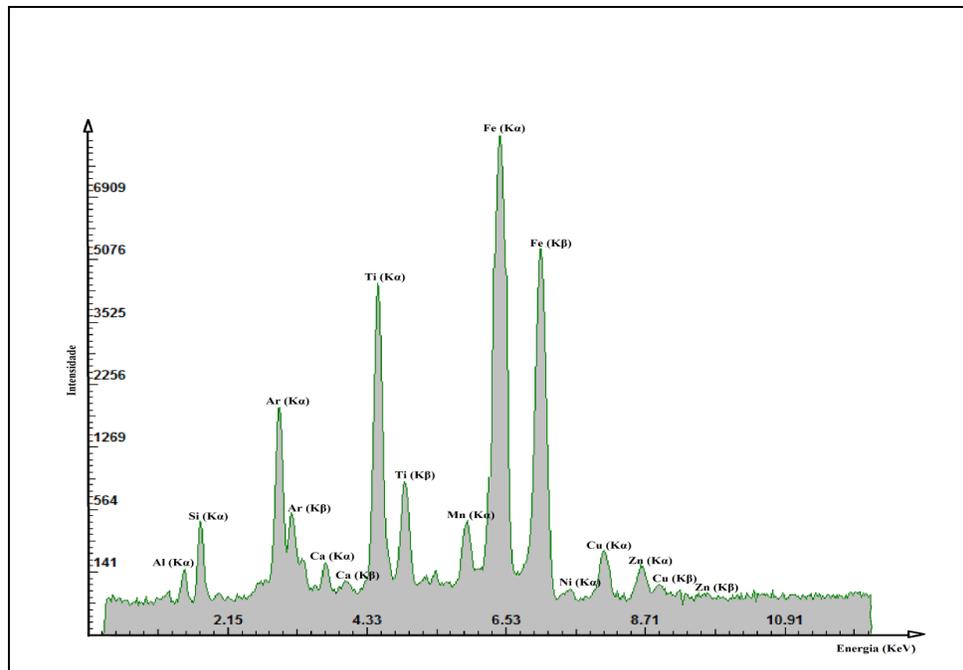


Figura 16 - Espectro da amostra 15

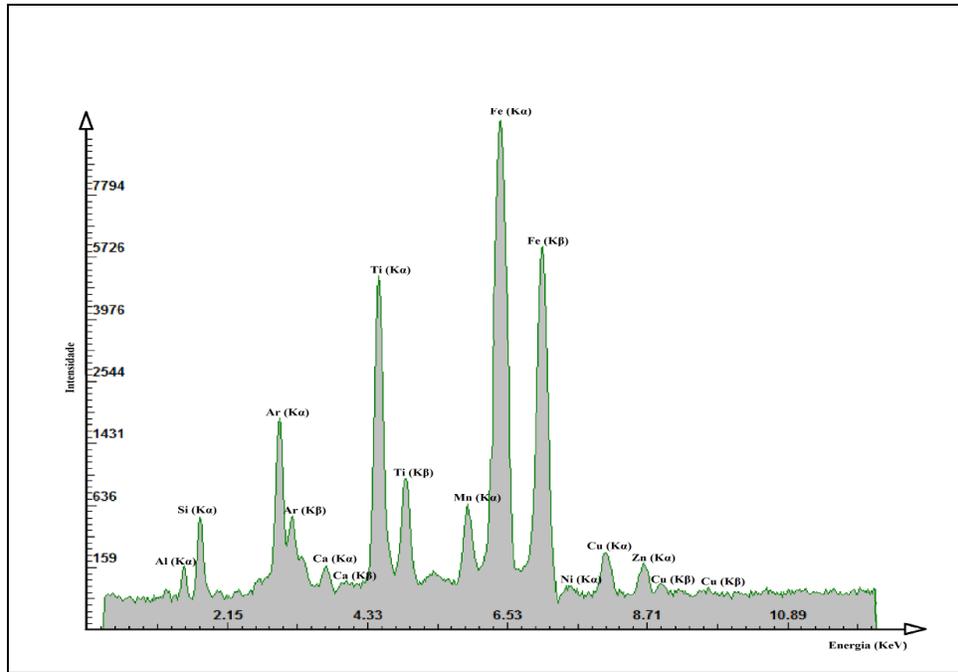


Figura 17 - Espectro da amostra 16

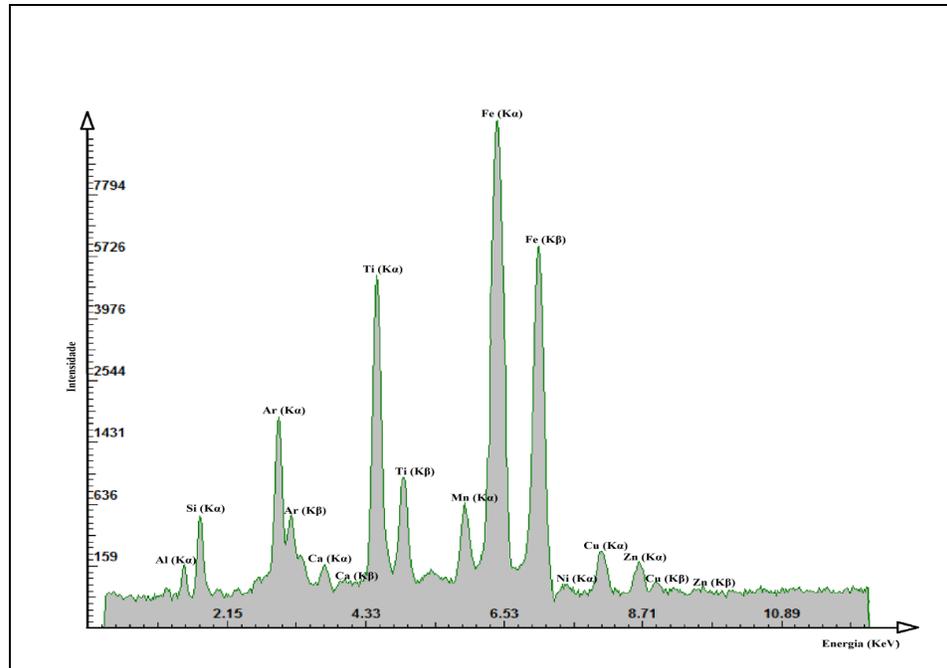
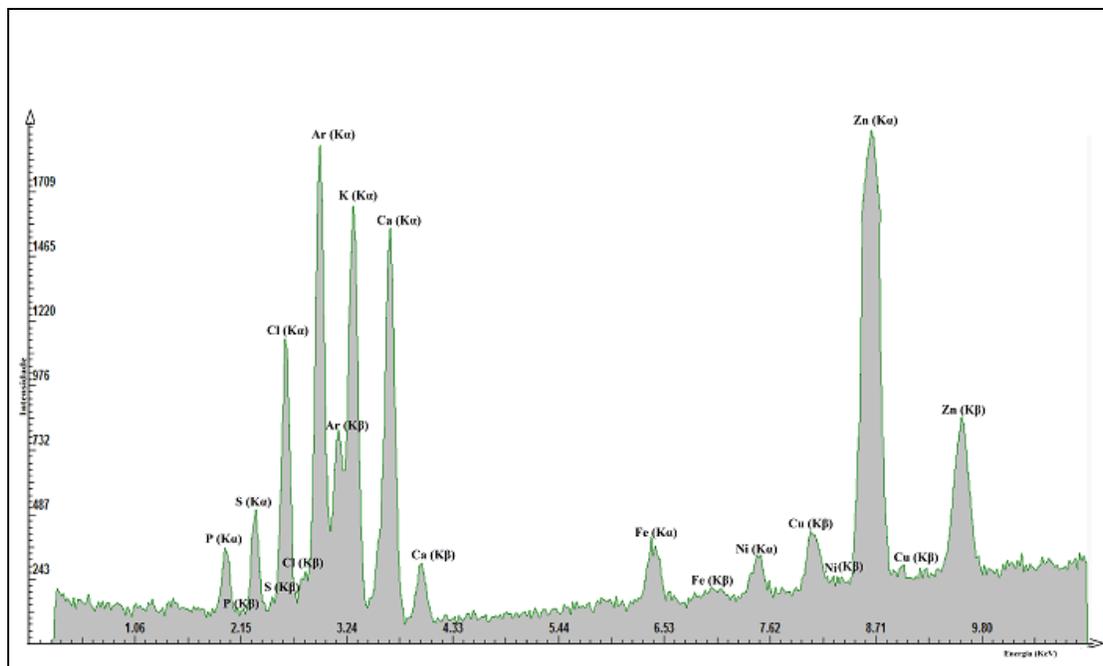


Figura 18 - Espectro da amostra 17

A realização das análises de FRX e de AAS nas rações suínas foi muito importante devido à quantidade e a composição dos dejetos de suínos, serem estritamente relacionados com a quantidade e a composição do alimento que lhe são fornecidos (Lima, 1996),

Os espectros obtidos pela técnica de FRX das amostras de ração para as fases de crescimento 01, 02, 03, 04, fase de gestação e fase de lactação são apresentados nas figuras 19, 20, 21, 22, 23 e 24.



**Figura 19 - Espectro da Ração de Crescimento 01**

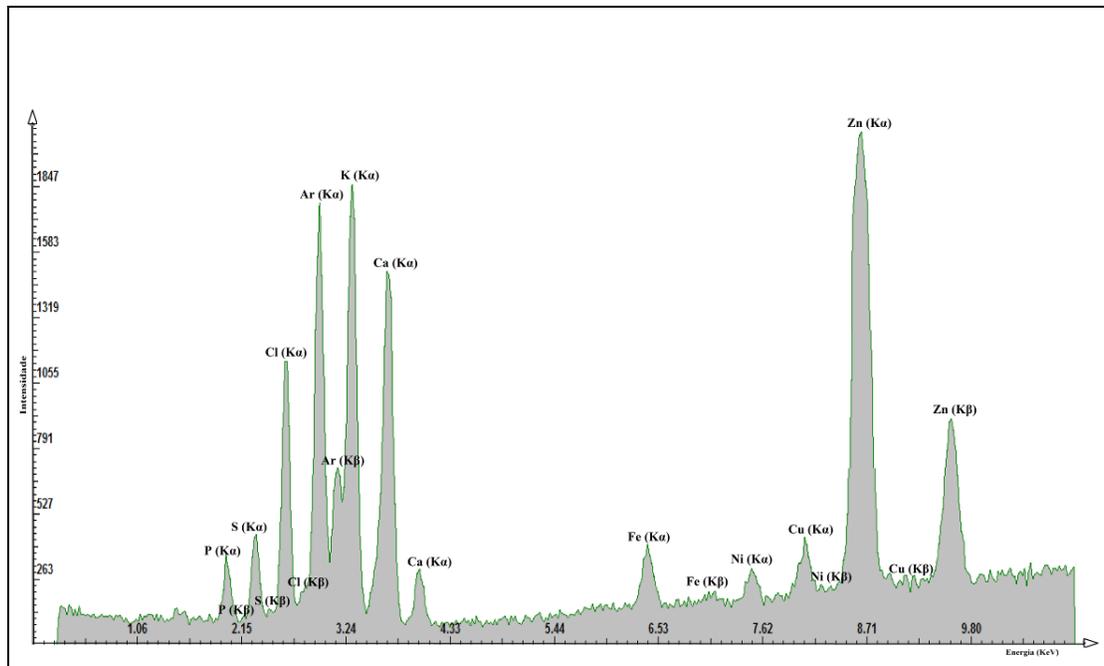


Figura 20 - Espectro da Ração de Crescimento 02

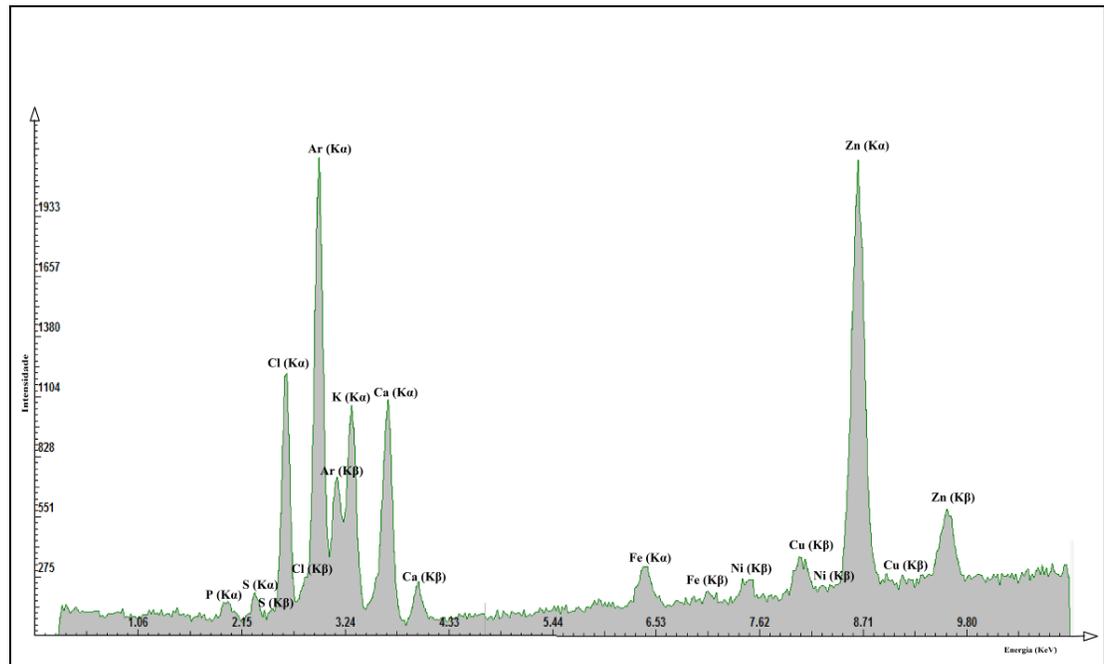


Figura 21 - Espectro da Ração de Crescimento 03

Os espectros das amostras de ração para a fase de crescimento 01, 02 e 03, apresentaram similaridade, possuindo em todos o elemento Zn em destaque. Notou-se que a sequência de

quantidade relativa elemental Zn>Ar>Cl>Ca>K>Fe>Cu>Ni>S>P, foi detectada nos três espectros.

A grande quantidade de Zn na suplementação das rações para este período de crescimento tem por principal objetivo o controle da diarreia pós desmame. Nesta fase os leitões estão bastante debilitados pelo estresse da ausência da mãe e mudança brusca da dieta (Bertol, 2000). Este elemento também possui ação de promotor de crescimento, aumento do peso e consumo de ração sendo o período de maior utilização entre 10 a 21 dias após o desmame (Lima, 1996).

A formulação de dietas com níveis de microminerais (Cu, Zn, Fe, Mn e Se) que excedem às recomendações nutricionais tem sido muito utilizada nas granjas de suínos (MUNIZ et al., 2010). Além disso, o uso de níveis elevados de zinco e cobre na dieta é uma prática amplamente adotada, com resultados satisfatórios na sanidade e desempenho dos animais (HAHN & BAKER, 1993)

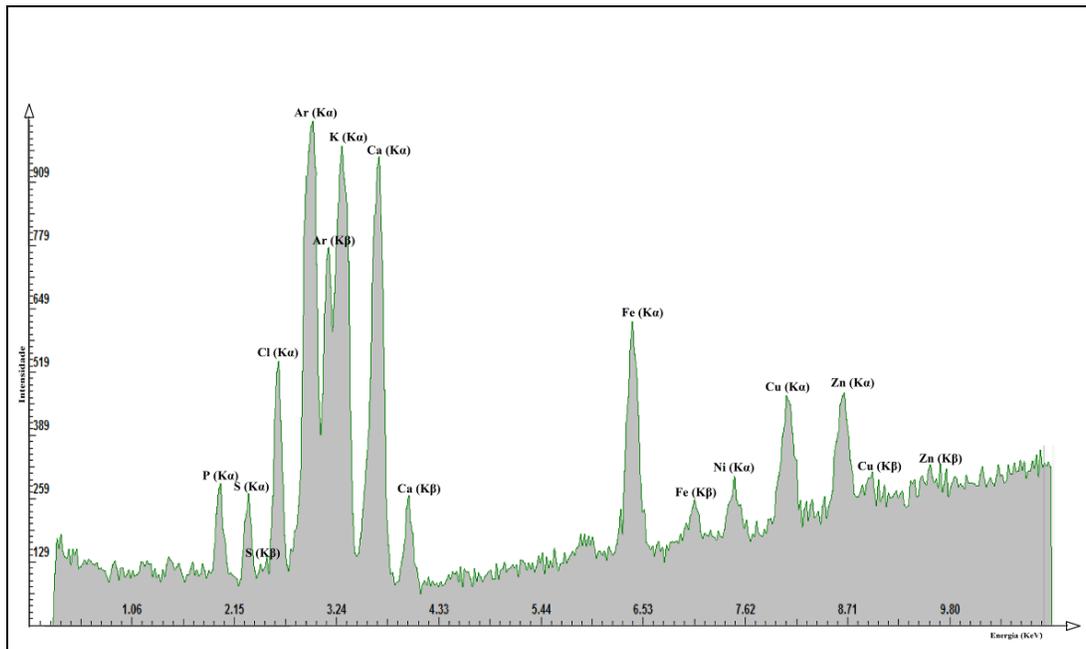
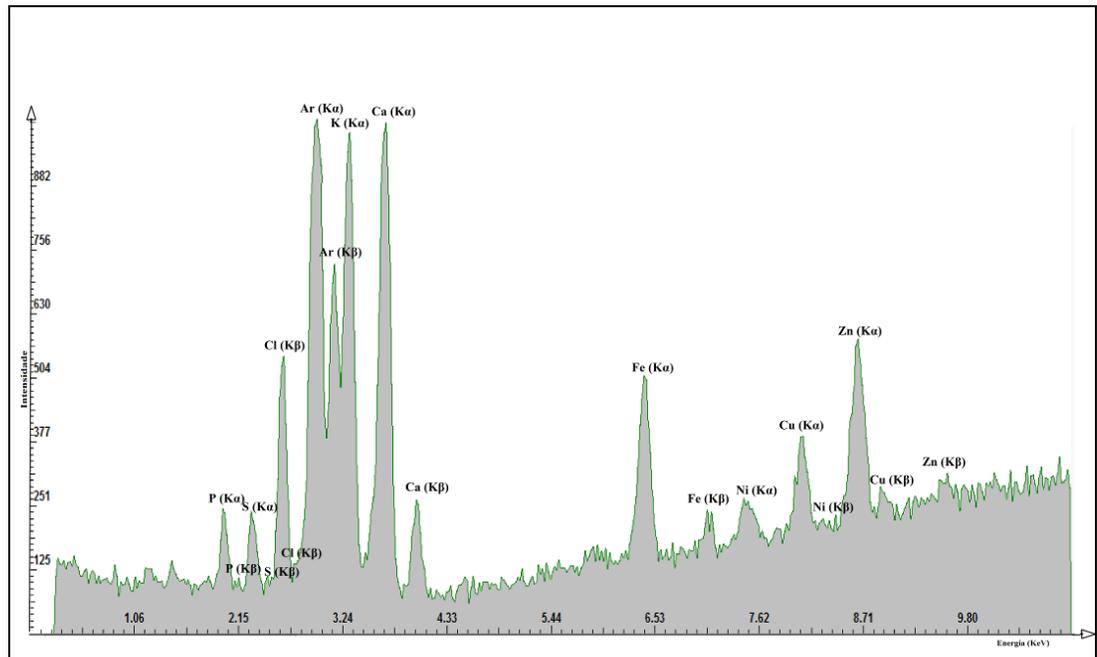


Figura 22 - Espectro da Ração de Crescimento 04

A ração de crescimento 04 é fornecida ao suíno no período de jovem/adulto. Nesta ração os elementos apresentaram-se na seguinte sequência de quantidade relativa Ar>K>Ca>Fe>Cl>Zn>Cu>P>S>Ni.

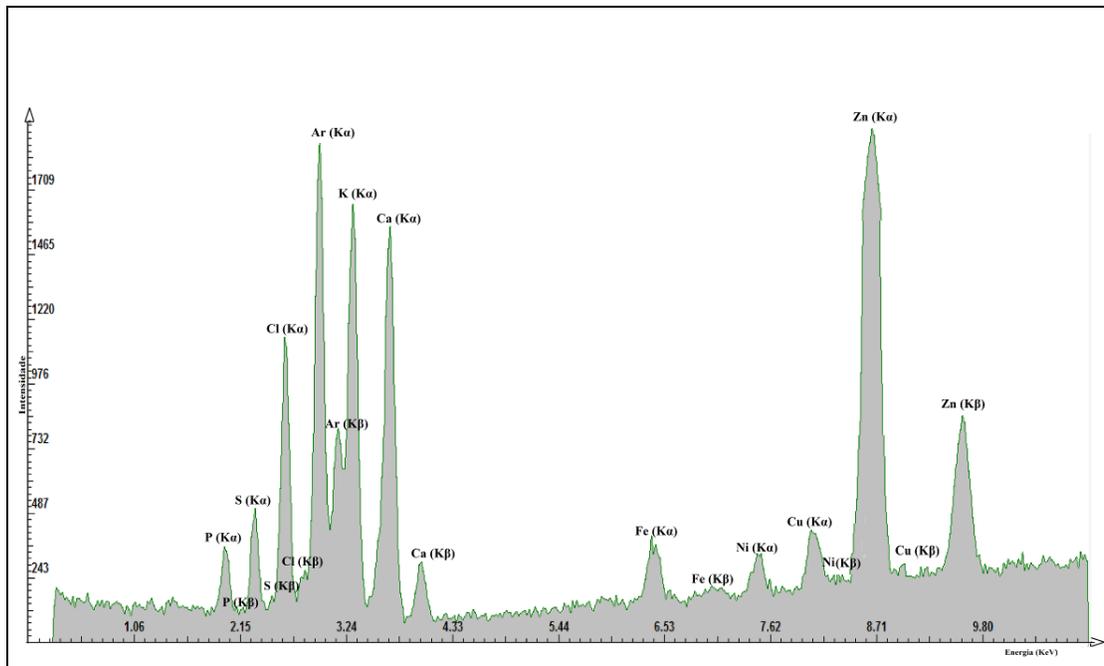


**Figura 23 - Espectro da Ração Gestação**

Na ração em que o suíno está na fase de gestação os elementos apresentaram-se na seguinte seqüência de quantidade relativa Ar > Ca > K > Cl > Fe > Zn > Cu > P > S > Ni.

Os elementos K, Ca, Cl, P e S detectados pelo equipamento, geralmente têm funções estruturais como componentes dos ossos, tecidos e fluídos orgânicos, e também intervêm na regulagem da pressão osmótica e na manutenção do equilíbrio ácido básico (EMBRAPA,1999).

A ração para o período de gestação apresentou praticamente a mesma seqüência quantitativa que a ração para o crescimento 04.



**Figura 24 - Espectro da Ração Lactação**

O espectro da ração para fase de lactação apresentou a seguinte sequência Zn>Ar>K>Ca>Cl>S>Fe>Cu>P>Ni.

A ração de lactação deve ter alta concentração em nutrientes, pois nesta fase para a produção de leite a demanda por nutrientes é maior

Segundo Rigolot et al., (2010), os animais na fase de lactação apresentam uma baixa eficiência de absorção dos elementos Cu e Zn, de 2,90 % e 21,00% respectivamente. A baixa eficiência dos animais em aproveitar esses microminerais, associada à utilização de níveis elevados nas dietas, acaba potencializando o poder poluidor dos dejetos suínos nesta fase de crescimento.

A composição elementar de um solo sob aplicação de dejetos da suinocultura apresenta interferência dos elementos químicos presente nas rações, isso ocorre devido a sucessivas aplicações deste resíduo no solo, ocasionando os processos de acumulação destes metais. A aplicação da técnica de FRX tanto nas amostras de solo quanto nas amostras de ração possibilitou esta visualização apartir da comparação dos espectros de solo e de ração obtidos pela técnica.

#### 4.3. DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ABSORÇÃO ATÔMICA

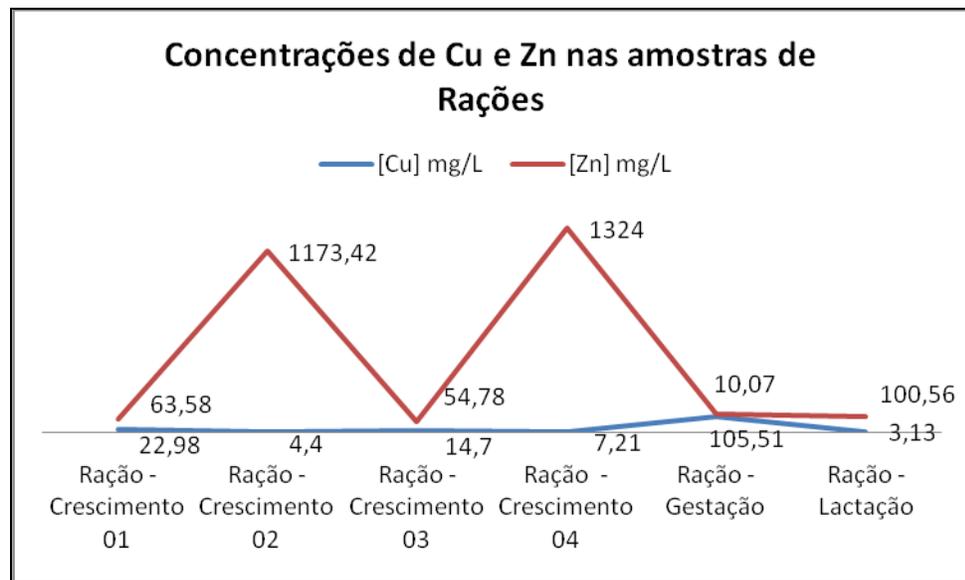
Após digestão das amostras de solo os extratos foram encaminhados para determinação dos teores de metais pesados por espectrofotometria de absorção atômica (AAS). Com os resultados obtidos foi possível a confecção da distribuição da concentração dos metais em uma superfície 3D com o auxílio do Software Surfer 8.0. Este software utiliza as coordenadas dos pontos de coleta formando uma superfície tridimensional da concentração do metal em cada ponto.

Foram realizadas análises de AAS nas amostras das rações (crescimento 01, 02, 03 e 04, e ração gestação e lactação) a fim de quantificar a concentração dos metais presentes.

A ração de crescimento 01 apresentou teores de Cu e Zn de 22,98 mg kg<sup>-1</sup> e 63,58 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente. Para a ração de crescimento 02 os valores encontrados foram 4,40 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, e 1.173,42 mg kg<sup>-1</sup> de Zn. Esta ração apresentou o menor teor de Cu quando comparado aos outros teores encontrados nas rações analisadas.

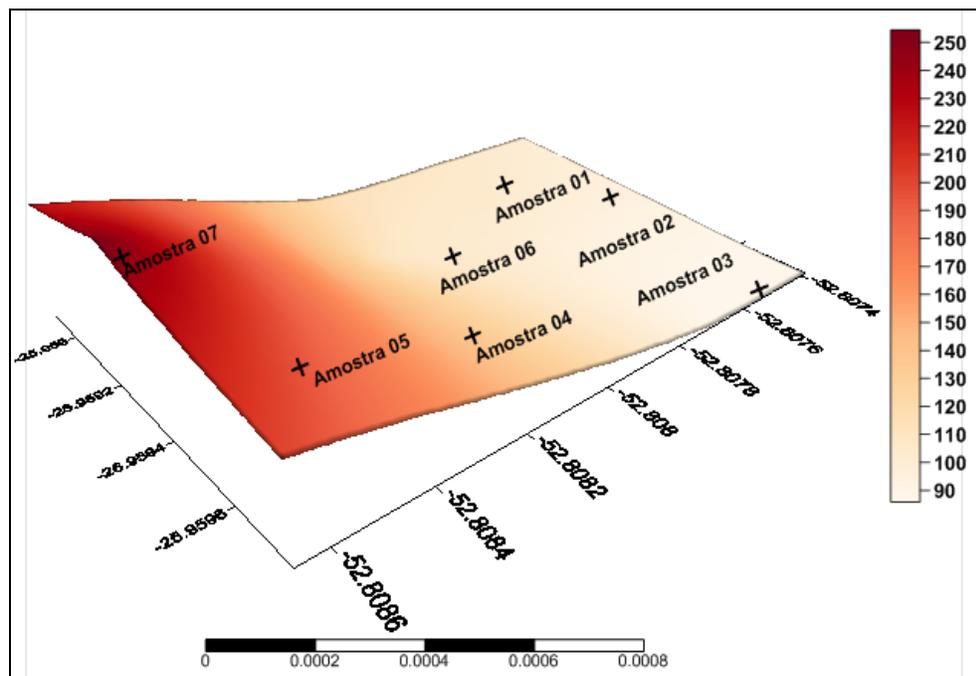
A Ração de crescimento 03 apresentou 14,70 mg kg<sup>-1</sup> de Cu e 54,78 mg kg<sup>-1</sup> do elemento Zn. A ração 04 foi a ração que maior apresentou a concentração Zn possuindo o teor de 1.324 mg kg<sup>-1</sup>, o elemento Cu presente nesta amostra teve uma concentração de 7,21 mg kg<sup>-1</sup>. A ração de gestação apresentou o menor teor de Zn, 10,07 mg kg<sup>-1</sup>, e o maior teor de Cu, 105,51 mg kg<sup>-1</sup>.

A ração de lactação apresentou o menor teor de Cu, 3,13 mg kg<sup>-1</sup>, já para Zn o teor foi de 100,53 mg kg<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos nas análises estão expressos na figura 25.



**Figura 25 - Concentração de Cu e Zn nas amostras de ração suína**

As figuras (26, 27, 28 e 29) expressam os resultados de concentração de Cu e Zn obtidos nas amostras das duas parcelas. Ambas foram comparadas com a amostra testemunha a qual teve teores de Cu de  $70,6 \text{ mg kg}^{-1}$  e para o elemento Zn foi de  $19,20 \text{ mg kg}^{-1}$ .



**Figura 26 – Distribuição da concentração de Cu (mg/kg) em superfície 3D das amostras referentes a primeira parcela**

Referente a figura 26 observa-se a concentração de Cu foi maior na primeira parcela . A amostra 07 apresentou a maior concentração de Cu ( $255,07 \text{ mg kg}^{-1}$ ) da parcela, seguido da amostra 05 cujo a concentração de Cu encontrada foi de  $131,87 \text{ mg kg}^{-1}$  enquanto que o restante das amostra variou entre concentrações de  $89,00 \text{ mg kg}^{-1}$  a  $110,00 \text{ mg kg}^{-1}$ .

As concentrações totais de Cu nos solos variam principalmente em função do material de origem e dos processos de formação do solo. Os teores médios encontrados nos solos Brasileiros situam-se entre 3 e  $238 \text{ mg kg}^{-1}$  (Campos et al. 2003).

Conforme o item 3.1 as amostras da primeira parcela apresentaram as maiores quantidades de MO e maiores teores de Cu. Tal relação é citada em Goodman & Cheshire, (1976) os quais relatam que o Cu possui uma ligação importante com a parte orgânica do solo, devido aos ácidos húmicos e fúlvicos presentes na MO formarem complexos estáveis com o Cu.

Além disso, a relação de MO e Cu também é encontrada por Canellas et al (1999), os quais observaram uma alta interação do Cu com ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos.

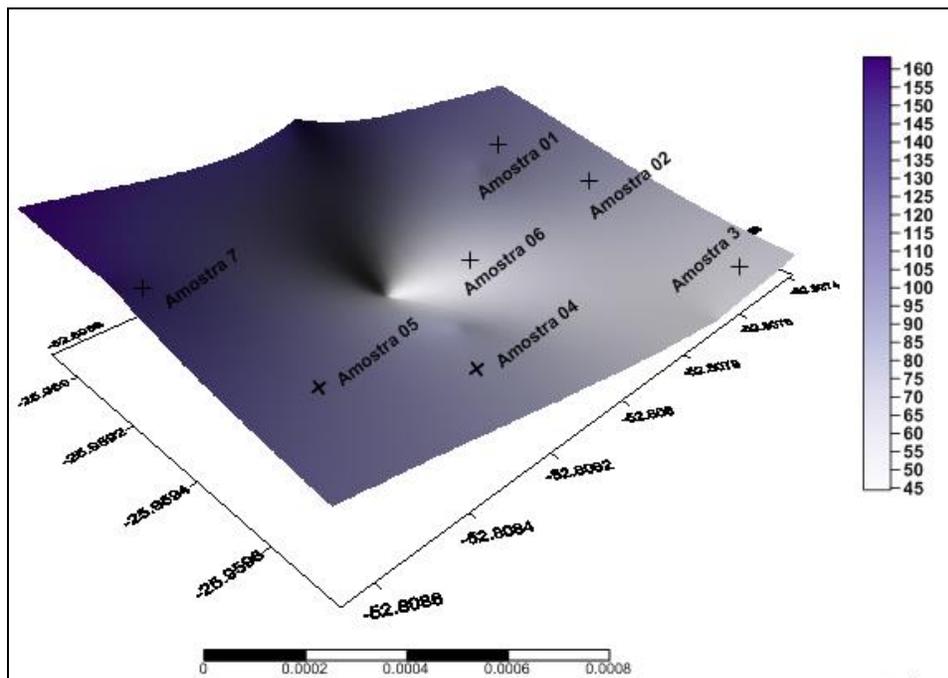


Figura 27 – Distribuição da concentração de Zn (mg/kg) em superfície 3D das amostras referentes a primeira parcela

As maiores concentrações de Zn em amostras de solo ocorreram na primeira parcela. As amostras que apresentaram maiores concentração foram a amostra 01 com 157,37 mg kg<sup>-1</sup> e amostra 07 com 155,93 mg kg<sup>-1</sup>. Conforme o ilustrado na figura 27.

O sistema da suinocultura é o que mais recebe adição de Zn nas dietas, possuindo teores de até 2.400 mg kg<sup>-1</sup>, com o objetivo de eliminar distúrbios gastrointestinais provocados pelo desmame (MENTEN et al., 1992; CRISTANI, 1997). Essas grandes quantidades nem sempre são absorvidas pelos suínos nesta fase pós desmame, acarretando em dejetos com grandes cargas de Zn.

Alguns autores com Ernani et al. (2001) em trabalhos sobre a aplicação de doses elevadas desse nutriente (Cu e Zn) no solo, constataram que adição de até 150 mg kg<sup>-1</sup> de Zn em Latossolo Vermelho distroférico parece não prejudicar o desenvolvimento das culturas, os autores não verificaram toxidez no solo pela aplicação desse nutriente no estado inicial de crescimento da cultura de milho, demonstrando que a faixa entre suficiência e a toxidez de Zn nesse solo é ampla.

No entanto esta afirmativa é questionável atualmente. O efeito cumulativo, ou seja, de sucessivas aplicações feitas ao longo de anos, levam os teores totais de microminerais no solo a aumentarem (SIMIONI, 2001). Nesta condição, os efeitos sobre os componentes dos agroecossistemas (fauna, flora e biota) são imprevisíveis.

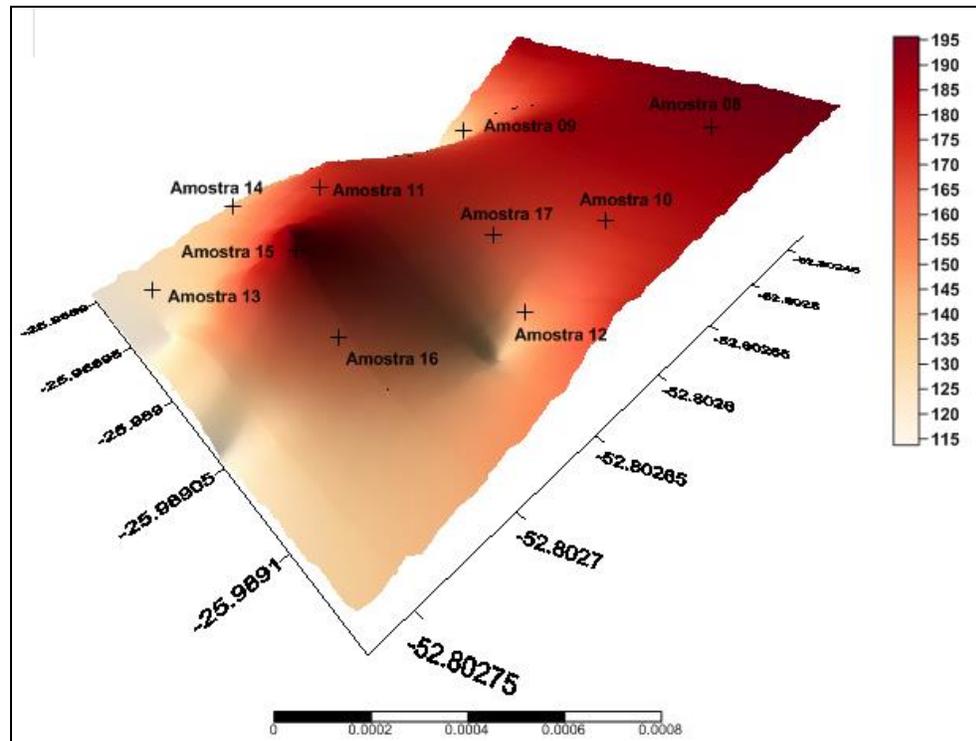
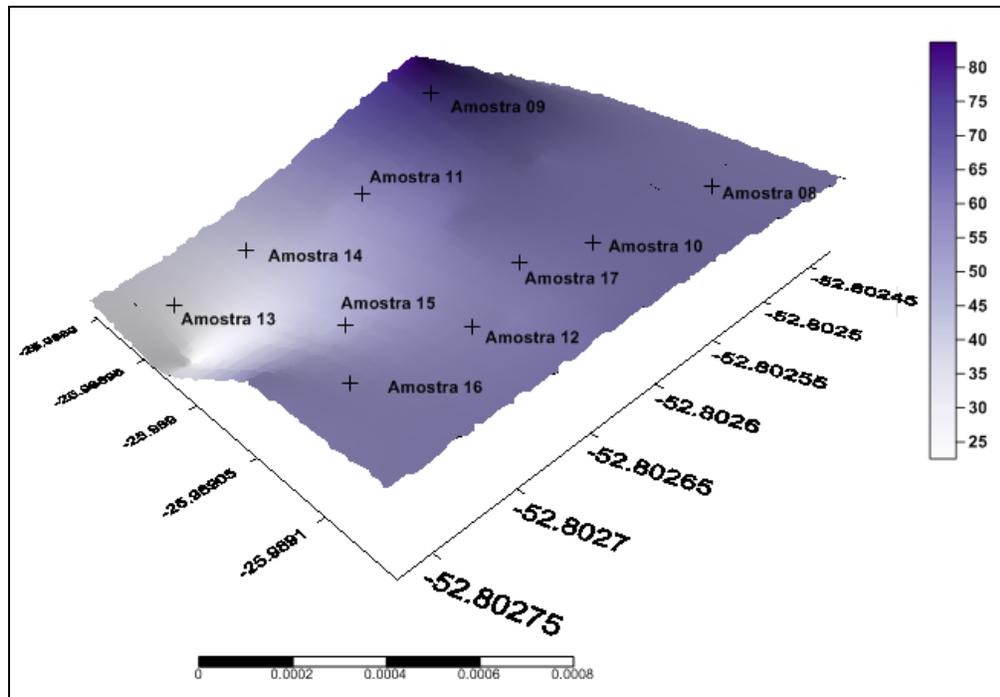


Figura 28 – Distribuição da concentração de Cu (mg/kg) em superfície 3D das amostras referentes a segunda parcela

Os resultados encontrados para segunda parcela, ou seja, as amostras cuja prática da aplicação de dejetos suínos foi mais freqüente são apresentadas nas figuras 28 e 29.

A figura 28 representa a distribuição da concentração de Cu. Os teores foram de 189,32 mg kg<sup>-1</sup> para amostra 08, 182,75 mg kg<sup>-1</sup> amostra 10, 172,16 mg kg<sup>-1</sup> amostra 11, 193,06 mg kg<sup>-1</sup> para amostra 15 a qual apresentou maior teor, seguida pelas amostras 16 e 17, que apresentaram teores de 175,31 mg kg<sup>-1</sup> e 176,98 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Observando os teores de Zn das amostras coletadas em pontos próximos das lagoas de estabilização de dejetos percebeu-se que, as maiores concentrações foram encontradas nas amostras 09 (84,11 mg kg<sup>-1</sup>) seguidas das amostras 16 (60,44 mg kg<sup>-1</sup>) e 17 (60,77 mg kg<sup>-1</sup>) que obtiveram concentrações muito próximas do elemento analisado.



**Figura 29 – Distribuição da concentração de Zn (mg/kg) em superfície 3D das amostras referentes a segunda parcela**

O elemento Zn (figura 29) foi encontrado em menores concentrações na segunda parcela de coleta quando comparado com a primeira. A amostra que apresentou maior concentração do metal na segunda parcela foi a amostra 09 ( $84,11 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Vale ressaltar que as amostras dos pontos 08 e 09 da segunda parcela apresentam uma diferença de declive de aproximadamente de 2 metros. Isto pode estar relacionado a variação encontrada na concentração do elemento Zn (figura 29). Pois o Zn segundo Welch e Lund (1989) apresenta uma maior mobilidade comparado ao Cu, apresentando maior risco de contaminação da água subterrânea.

Comparando os resultados da primeira e da segunda parcela (solos com aplicação de dejetos suínos) com a amostra testemunho (solo sem contato direto de dejetos suínos), os solos sob aplicação dos resíduos da suinocultura apresentaram em todas as amostras analisadas maiores concentrações tanto de Cu quanto de Zn, o que pode estar relacionado com o lançamento de dejetos suínos. Este resultado também foi obtido em estudos similares realizados por STEINMETZ ET AL., (2009); PERDOMO ET AL., (2003); KUNZ, (2006); MATTIAS (2006) E SIMIONI, (2001).

#### 4.4. COMPARAÇÃO ENTRE OS DOIS MÉTODOS

Foi realizada a partir dos resultados obtidos com a realização das análises de FRX e AAS uma comparação para fim de identificar se a quantidade de metais encontradas na análise quantitativa tem relação com o tamanho dos picos obtidos nos espectros gerados pela análise qualitativa.

Nos espectros apresentados no item 4.2 pode-se observar que os picos de cobre mantiveram-se mais altos em todos os espectros das amostras analisadas. No entanto nas análises qualitativas o cobre não foi encontrado em maior que maior quantidade que o Zn em todas as amostras. A amostra 1 apresentou uma concentração de Zn ( $157,37 \text{ mg kg}^{-1}$ ) maior que o Cu ( $116,68 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Cabe ressaltar que embora o pico do Zn na amostra 1 não tenha ficado mais alto sua forma alterou das demais, este pico se apresentou um pouco mais espesso que os demais picos de Zn, podendo ter relação com a quantidade encontrada.

Para as amostras de ração a comparação foi realizada da mesma forma, concentração de metais em cada amostra e tamanho do pico encontrado nos espectros de cada amostra. Percebe-se nas figuras 19 a 24 que todos os picos de Zn apresentaram-se em maior tamanho quando comparados com os picos de Cu. Observou-se comportamento semelhante quando analisadas as amostras quantitativamente, o Zn manteve-se em concentrações maiores para todas as amostras de rações.

A aplicação destas duas técnicas pode ser entendida como um conjunto, onde uma técnica complementa a outra. Primeiro é interessante que se aplique a técnica de FRX para visualizar a presença ou não dos metais, já que esta técnica não danifica a amostra. E posteriormente se encontrado algum pico de metal desejado, aplicar a técnica qualitativa de AAS. Desta forma pode-se economizar tempo e evitar que haja uma danificação da amostra que se pretende analisar.

#### 4.5. NÍVEIS DE METAIS ENCONTRADOS NO SOLO E A LEGISLAÇÃO APLICADA

De acordo com a Resolução n.º 420 do CONAMA, de dezembro de 2009 (CONAMA, 2009), a aplicação de fertilizantes minerais e orgânicos que contenham os nutrientes Cu e Zn podem ser restritas quando observadas, concentrações de 200 e 450 mg dm<sup>-3</sup> de Cu e de Zn no solo. Esta resolução traz avanço para o Brasil essencialmente porque estabelece uma base concreta para discussões e aprimoramentos futuros.

Observando os resultados das tabelas 6 e 7 percebe-se que o único ponto encontrado fora dos padrões estabelecidos pela Resolução n.º 420 do CONAMA foi a amostra 07 ( primeira parcela) para o elemento Cu, com concentração de 255,07 mg kg<sup>-1</sup>. Todas as outras amostras apresentaram concentrações tanto de Cu quanto de Zn dentro dos padrões estabelecidos pela legislação brasileira.

Mesmo que apenas uma das amostras tenha obtido resultados de concentrações de Cu acima dos permitidos, isso já vale como um alerta e fica imprescindível realizar o monitoramento periódico de todos os componentes do ambiente agrícola, como solo, água e plantas para que assim essas concentrações de metais não aumentem.

Tabela 6. Comparação entre concentrações de Cu e Zn (mg kg<sup>-1</sup>) das amostras de solo da primeira parcela com os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 420/2009

Parâmetro	Amostra 01	Amostra 02	Amostra 03	Amostra 04	Amostra 05	Amostra 06	Amostra 07	Resolução CONAMA 420/09
Cobre (mg kg <sup>-1</sup> )	116,68	103,03	92,97	86,82	131,87	106,97	255,07	<b>200</b>
Zinco (mg kg <sup>-1</sup> )	157,37	101,86	83,24	54,57	84,87	43,12	155,93	<b>450</b>

Tabela 7. Comparação entre concentrações de Cu e Zn (mg kg<sup>-1</sup>) das amostras de solo da segunda parcela com os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 420/2009

<b>Parâmetro</b>	<b>Amostra 08</b>	<b>Amostra 09</b>	<b>Amostra 10</b>	<b>Amostra 11</b>	<b>Amostra 12</b>	<b>Amostra 13</b>	<b>Amostra 14</b>	<b>Amostra 15</b>	<b>Amostra 16</b>	<b>Amostra 17</b>	<b>Resolução CONAMA 420/09</b>
Cobre (mg kg <sup>-1</sup> )	189,32	113,04	182,75	172,16	135,95	118,54	120,42	193,06	175,31	176,98	<b>200</b>
Zinco (mg kg <sup>-1</sup> )	48,12	84,11	61,2	49,58	56,14	55,54	22,21	44,09	60,44	60,77	<b>450</b>

## 5. CONCLUSÃO

A aplicação dos dejetos suínos no solo aumentou os teores de macrominerais (P, K, Ca e Mg), quando comparado aos resultados obtidos no solo sem aplicação de dejetos, demonstrando uma influência da aplicação dos resíduos nas características químicas do solo. Percebeu-se a mesma influência nos teores de Cu e Zn. O elemento cobre demonstra uma maior tendência de acúmulo no solo, enquanto o zinco de maior transferência no ambiente. O acúmulo de cobre e zinco no solo ocorre em formas biodisponíveis.

Os teores de metais encontrados estão de acordo com os padrões estabelecidos pela legislação, exceto em uma das amostras analisadas (amostra 07).

Os resultados das análises químicas apresentaram concentrações de pH na faixa de acidez moderada e MO em níveis considerados moderados para este tipo de solo. Isto ocorreu devido aos compostos orgânicos estarem diretamente relacionados aos processos de acidificação, complexação, precipitação e oxirredução, influenciando assim a solubilidade dos metais pesados no solo, os quais estão mais disponíveis em solos ácidos.

Através da aplicação da FRX foi possível identificar os elementos Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu e Zn, P, S, Cl e K, nas amostras de solo e ração. Pôde-se concluir que a presença de Fe e Cu está relacionada às características naturais do solo, porém atenção deve ser dada em relação à aplicação contínua de resíduos da suinocultura, o que pode ocasionar problemas devido ao excesso destes elementos.

A aplicação da técnica AAS mostrou que as maiores concentrações de Zn e Cu ocorreram na primeira parcela de amostragem de solo, onde o lançamento do efluente era mais recente. Para o elemento Cu diversos autores constataram a relação entre maiores concentrações com maiores quantidades de MO pois o Cu possui uma ligação importante com a parte orgânica do solo, devido aos ácidos húmicos e fúlvicos presentes na MO formarem complexos estáveis com este elemento.

Este trabalho contribuiu na geração de dados inéditos sobre o tema, isso foi de total relevância devido a escassez no âmbito de identificação, qualificação e quantificação de metais pesados oriundos de atividades de despejos de dejetos da suinocultura no solo do Sudoeste do Paraná. Além disso, atingiram-se os objetivos esperados e os dados obtidos estarão a disposição para contribuir em atividades futuras de planejamento ambiental, adoção de medidas preventivas

e mitigadoras, servindo como fonte de consulta tanto para o meio acadêmico como para o desenvolvimento de atividades do setor pesquisado.

## 6. REFERÊNCIAS

- ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V.; V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. Tópicos em Ciência do Solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v. 1, p. 299-352.
- ALVES, R. G. C. de M. Tratamento e valorização de dejetos da suinocultura através de processos anaeróbicos – operação e avaliação de diversos reatores em escala real. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis, 2007.
- BRUSTOLINI, P. C.; MENDONÇA, P. T. Criação de suínos – Manejo de Reprodutores e Matrizes. Viçosa – MG, CPT, 2009. 250 p.
- BARROS, F.M.; MARTINEZ, M.A.; NEVES, J.C.L.; MATOS, A.T.; SILVA, D.D. Características químicas do solo influenciadas pela adição de água residuária da suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 9, p.47-51, 2005.
- BARROS, L.S.; VALE JUNIOR, J.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; MOURÃO JUNIOR, M. Perdas de solo e água em plantio de *Acacia mangium wild* e savana em Roraima, norte da Amazônia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.33, p.447-454, 2009.
- BERTIN, E. P. Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. London: Plenum Press, 1975.
- BERTOL, O. J. Contaminação da água de escoamento superficial e da água perolada pelo efeito de adubação mineral e adubação orgânica em sistema de semeadura direta. 2005. 209 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- BERTON, R.S. Riscos de contaminação dos agroecossistemas com metais pesados. In: palestra II Seminário sobre Gerenciamento de Biossólidos do Mercosul. Campinas-SP, 1999.
- BEZERRA, Antunes, S. Gestão ambiental da propriedade suinícola: um modelo baseado em um biossistema integrado. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 277, 2002.
- BOSCO, Tatiane, C. D.; SAMPAIO, Silvio, C.; OPAZO, Miguel, A. U. et al. Aplicação de água residuária de suinocultura em solo cultivado com soja: cobre e zinco no material escoado e no solo<sup>1</sup>. Eng. Agríc., Jaboticabal, v.28, n.4, p.699-709, 2008.
- BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução n.420 de 28 de dezembro de 2009. - Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

CAMPOS, M. L.; Pierangeli, M. A. P.; Guilherme, L. R. G.; Marques, J. J.; Curi, N. Baseline concentration of heavy metals in Brazilian Latosols. *Communication Soil Science and Plant Analysis*, v.34, p.547-557, 2003.

CANELLAS, L. P., SANTOS NELSON, G de A.; AMARAL SOBRINHO, M. B. et al. Adsorção de  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$  em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 29, n.1, p. 21 - 26, 1999.

CAOVILLA, F.A.; SAMPAIO, S.C.; PEREIRA, J.O.; VILAS BOAS, M.A.; GOMES, B.M.; FIGUEIREDO, A.C. Lixiviação de nutrientes provenientes de águas residuárias em colunas de solo cultivado com soja. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, v. 9, p.283, 2005.

CAVALCANTE, Sergito de Souza. *Produção de suínos*. Campinas, SP: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, p.288-291, 1996.

CERETTA, C.A.; BASSO, C.J.; VIEIRA, F.C.B.; HERBES, M.G.; MOREIRA, I.C.L.;

CESAREO, R.; CASTELLANO, A.; CUERVAS, A. M. Energy dispersive x-ray fluorescence analysis of thin and intermediate environmental samples. *X-ray Spectrometry*, 27, pp.257-264, 1998.

CHILOPECKA, A.; BACON, J.R.; WILSON, M.J.; KAY, J. Forms of cadmium, lead and zinc in contaminated soils from southwest Poland. *J. Env. Quality*, v. 25, p. 69-79, 1996.

CONAMA. Resolução no 420 de 28 de dezembro de 2009. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 30 dez. 2009. Disponível em: <<http://www.mp.rs.gov.br/ambiente/legislacao/id4830.htm>>. Acesso em: 14 jan. 2009.

CRISTANI, J. Efeito do óxido de zinco (ZnO) no controle da diarreia pós-desmame em leitões experimentalmente desafiados com *Escherichia coli*. Pelotas. 1997. 74 f. Tese (Mestrado) Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

CRUZ, D. Os metais e a saúde humana. Tudo é ciência. – 1ª Edição – São Paulo: Editora Ática, p. 226, 2007.

DARTORA, Valmir; PERDOMO, Carlos C.; TUMELERO, Ivone L. Manejo de dejetos suínos. Boletim informativo de pesquisa – Embrapa Suínos e Aves – EMATER/RS, p. 32, 1998.

DESCHAMPS, J.C.; LUCIA, T., Jr. & TALAMINI, D.J.D. A cadeia produtiva da suinocultura . p. 239-255. In: R. de A Caldas; L.E.L. Pinheiro; J.X. de Medeiros; K. Mizuta; *Ciência e Agrotecnologia*, v. 32, n. 3, p. 776-784, 2008.

DIESEL, R.; MIRANDA, R.C.; PERDOMO, C.C.; Coletânea de tecnologias sobre dejetos suínos Boletim Informativo de Pesquisa—Embrapa Suínos e Aves e Extensão— EMATER/RS ,

Articulação da Embrapa Suínos e Aves com a Associação Riograndense de Empreendimentos de Assistência Técnica e Extensão Rural – EMATER/RS, Coor Roberto Diesel. EMATER:2002.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2013.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2006.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de métodos de análises de solo. Rio de Janeiro. 2.ed. 1997. 212 p.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Rio de Janeiro. 1.ed. 1999. 370 p.

EMBRAPA Sistema Brasileiro de Classificação de Solo. 2 ed., Brasília: Embrapa, 2006, 306p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1999. 412 p.

FEDERAL ENVIRONMENTAL AGENCY (Berlin, Germany). Sustainable development in Germany: progress and prospects. Berlin: Erich Schmidt, p. 344, 1998.

FERREIRA, M.E., CRUZ, M.C.P. Cobre. *In: Micronutrientes na Agricultura*. M. E. Ferreira & M.C.P. Cruz (eds.). *Anais Simpósio Sobre Micronutrientes na Agricultura*. Piracicaba: POTAFOS/CNPq. 1991. 734p.

GOODMAN, B.A. & CHESHIRE, M.V. The occurrence of copper-porphyrin complexes in soils humics acids. *J. Soil Sci.*, 27: 337-347.1976.

GRIEKEN, R. V.; ARAÚJO, F.; ROJAS, C.; VENY, P. XRF and PIXE applications in life sciences. Singapore: World Scientific, 1989.

HASHIM, M.A.; MUKHOPADHYAY, S.; SAHU, J.N.; SENGUPTA, B. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 2355-2388, 2011.

HAHN, J.D.; BAKER, D.H. Growth and plasma zinc responses of young pigs fed pharmacological levels of zinc. *Journal of Animal Science*, v.71, n.11, p.3020-3024, 1993.

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

KORF, P. E., MELO E. F. R. Q., THOMÉ, A. ESCOSTEGUY, P.A.V. Retenção de metais em solo da antiga área de disposição de resíduos sólidos urbanos de Passo Fundo – RS. v. 66, n. 2, p. 327-334, 2007.

KUNZ, A.; Oliveira, P. A. V. Aproveitamento de dejetos de animais para geração de biogás. **Revista de Política Agrícola**, v.15, n.3, p.28-35, 2006.

LIMA, G.J.M.M. *O Papel do Nutricionista no controle da poluição ambiental por dejetos de suínos*. In: Curso de Nutrição de Suínos e Aves. Anais 1996. Concórdia-SC. P.01-11.1996.

LIMA, G.J.M.M.; MORES, N.; SOBESTIANSKY, J.; DALLA COSTA, O.A.; BARIONI Jr., W.; ZANOTTO, D.L.; GIL, L.H.V.G.; AMARAL, A.L.; COIMBRA, J.B.S.; PERDOMO, C.C. & PAIVA, D.P. Perfil da composição química das dietas de suínos em fase de creche e das características de sua produção no Sul do Brasil. In: *Anais Congresso Brasileiro de Veterinários Especialistas em Suínos*,. Foz do Iguaçu-PR. p371-372. 1997.

MATTIAS, J. L. Metais pesados em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos em duas microbacias hidrográficas de Santa Catarina. 2006. 165 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

MELO, E.E.C.; NASCIMENTO, C.W.A.; SANTOS, A.C.Q.; SILVA, A.S. Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 32, n. 3, p. 776-784, 2008.

MENTEN, J. F. M.; MIYANDA, V. S.; CITRONI, A. R. Suplementação de alto nível de zinco na dieta de leitões. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Zootecnia, Lavras, 1992. Anais. Lavras, Sociedade Brasileira de Zootecnia, 1992. p. 368.

MESQUITA, M.A.M.; NAVES, R.V.; SOUZA, E.R.B.; BERNARDES, T.G.; SILVA, L.B. Caracterização de ambientes com alta ocorrência natural de araticum (*Annona crassiflora* Mart.) no estado de Goiás. *Revista Brasileira de Fruticultura*, Jaboticabal, v.29, n.1, p.15-19, 2007.

MINEROPAR Minerais do Paraná; Texto explicativo dos mapas geológico e de recursos minerais do sudoeste do estado do Paraná. Ed. Portal Projeto, Curitiba, 2006.

Ministério da agricultura – Suínos Disponível em:

<http://www.agricultura.gov.br/animal/especies/suinos> Acesso em: 16/09/2014.

MUNIZ, M. H. B.; BERTO, D. A.; HAUPTIL, L.; FRACAROLLI, C.; TRINDADE NETO, M. A.; TAMASSIA, L. F. M.; WECHSLER, F. S. Fontes orgânicas e inorgânicas de zinco e cobre como melhoradores de desempenho em leitões desmamados. *R. Bras. Zootec.*, v.39, n.9, p.1999-2005, 2010b.

NASCIMENTO, V. F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF). Piracicaba: Depto. de Ciências Exatas; CENA, Laboratório de Instrumentação Nuclear, pp.32 (1999). Disponível em: [http://www.cena.usp.br/apostilas/Virgilio/CEN-5723/EDXRF\\_TXRF.doc](http://www.cena.usp.br/apostilas/Virgilio/CEN-5723/EDXRF_TXRF.doc) (2010).

OLIVEIRA, P. A. V.; MARTINS, R. R.; PEDROSO, D. et al. Manual de manejo e utilização dos dejetos suínos. Concórdia: Embrapa – CNPSA, p. 188, 1996.

PALHARES, J.C.P. et al. Produção de suínos e meio Ambiente. In: 9º Seminário Nacional de Desenvolvimento da Suinocultura. Gramado - RS, EMBRAPA 2001. p 8 – 24, 2002.

PAOLIELLO, M.M.B.; CHASIN, A.A.M. Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. Centro de Recursos Ambientais (BA), 150p., 2001.

PASCALICCHIO, A. A. E. Contaminação por metais pesados: saúde pública e medicina ortomolecular - São Paulo: Annablume, 2002.

PENZ Jr. A.M. & VIOLA, E.S. *Nutrição*. In: Sobestiansky, J. Wentz, I.; Silveira, P.R.S. da & Sesti, L.A.C. (eds). Suinocultura Intensiva: Produção manejo e saúde do rebanho. Concórdia/SC: EMBRAPA Suínos e Aves. 1998. p.45-.

PERDOMO, C. C.; Oliveira, P. A. V.; Kunz, A. Metodologia sugerida para estimar o volume e a carga de poluentes gerados em uma granja de suínos. Concórdia: Embrapa CNPSA. n.332, 2003. 6p. Comunicado Técnico.

PERDOMO, C. C.; OLIVEIRA P. A. V.; KUNZ, A. Sistemas de tratamento de dejetos suínos: inventário tecnológico. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, p. 83, 2003.

PONCE L. C. et al. Determinação de chumbo através da Fluorescência de raios X de energia dispersiva após pré-concentração em sílica modificada com 1-(2piridilazo)-2-naftol. **Química Nova**, v.19, n.1, p.30-32, 1998.

RIGOLOT, C.; ESPAGNOL, S.; POMAR, C.; DOURMAD, J.-Y. Modelling of manure production by pigs and NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> emissions. Part I: animal excretion and enteric CH<sub>4</sub>, effect of feeding and performance. *Animal*, 4:8, p. 1401–1412, 2010.

ROMEIRO, S.; LAGÔA, A.M.M.A.; FURLANI, P.R.; ABREU, C.A. de; PEREIRA, B.F.F. Absorção de chumbo e potencial de fitorremediação de *Canavalia ensiformes L.* Bragantia, Alegre: Artmed, 2004. 649-657, 2007.

SATYAWALI, Y. and M. Balakrishnan (2008). "Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review." *J Environ Manage* 86(3): 481-497.

STEINMETZ, R. L. R.; Kunz, A.; Dressler, F. E. M. M.; Martins, A. F. Study of metal distribution in raw end screened swine manure. *CLEAN – Soil, Air, Water*, v.37, n.3, p.239-244, 2009.

SEGANFREDO, M. A. Gestão ambiental na suinocultura. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2007. 302 p.

SEGANFREDO, Marcos A.; GIROTTO, A. F. Custo de armazenamento e transporte de dejetos suínos usado como fertilizantes do solo. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, p.3, 2004 (Embrapa Suínos Aves. Comunicado Técnico, 343).

SILVA, Leila; GUIMARÃES, Elisete; TOMAZZONI, C. Julio. Características físicas e químicas como indicadores de qualidade do solo na bacia do rio catorze. XVII Seminário de iniciação científica e tecnológica da UTFPR, 2012.

SIMIONI, Julio. Avaliação dos riscos ambientais pela acumulação de Cu e Zn nos solos fertilizados com dejetos de suínos. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, pg. 139, 2001.

SOBESTIANSKY, Jurij et al. Suinocultura intensiva: produção, manejo e saúde do rebanho. 1ª Edição. Concórdia: Embrapa - SPI, p.56, 1998.

SUN B., ZHAO F., LOMBI. J. E., MCGRATH. S. P., “Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA”, *Environ. Pollut*, 113, pp.111-120 (2001).

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

TILLER, K. G. et al. The relative affinities of cd, ni and zn for different soil clay fractions and goethite. *Geoderma*. v. 34, p. 17-35, 1984.

VALADARES, J.M.A.S. Cobre em solos do Estado de São Paulo: 1 - cobre total. *Bragantia*, Campinas, v.34, n.4, p.125-132, 1975.

WELCH, J.E.; LUND, L.J. Zinc movement in sewage-sludgetreated soil as influenced by soil properties, irrigation water quality, and soil moisture level. *Soil Science*, v. 147, p. 208-214, 1989.

ZEITOUNI, C.F. Eficiência de espécies vegetais como fitoextratoras de cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco de um latossolo vermelho amarelo distrófico. 2003. 91 f. Dissertação (Programa de pós-graduação em Agricultura Tropical), Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas, 2003.

ZEITOUNI, C.F.; BERTON, R.S.; ABREU, C.A. Fitoextração de cádmio e zinco de um latossolo vermelho-amarelo contaminado com metais pesados. *Bragantia*, v. 66, n. 4, p.

## 7. ANEXOS



ANEXO A - Fotografia da coleta de solo na primeira parcela



ANEXO B - Fotografia demarcando o ponto e coletando solo na primeira parcela



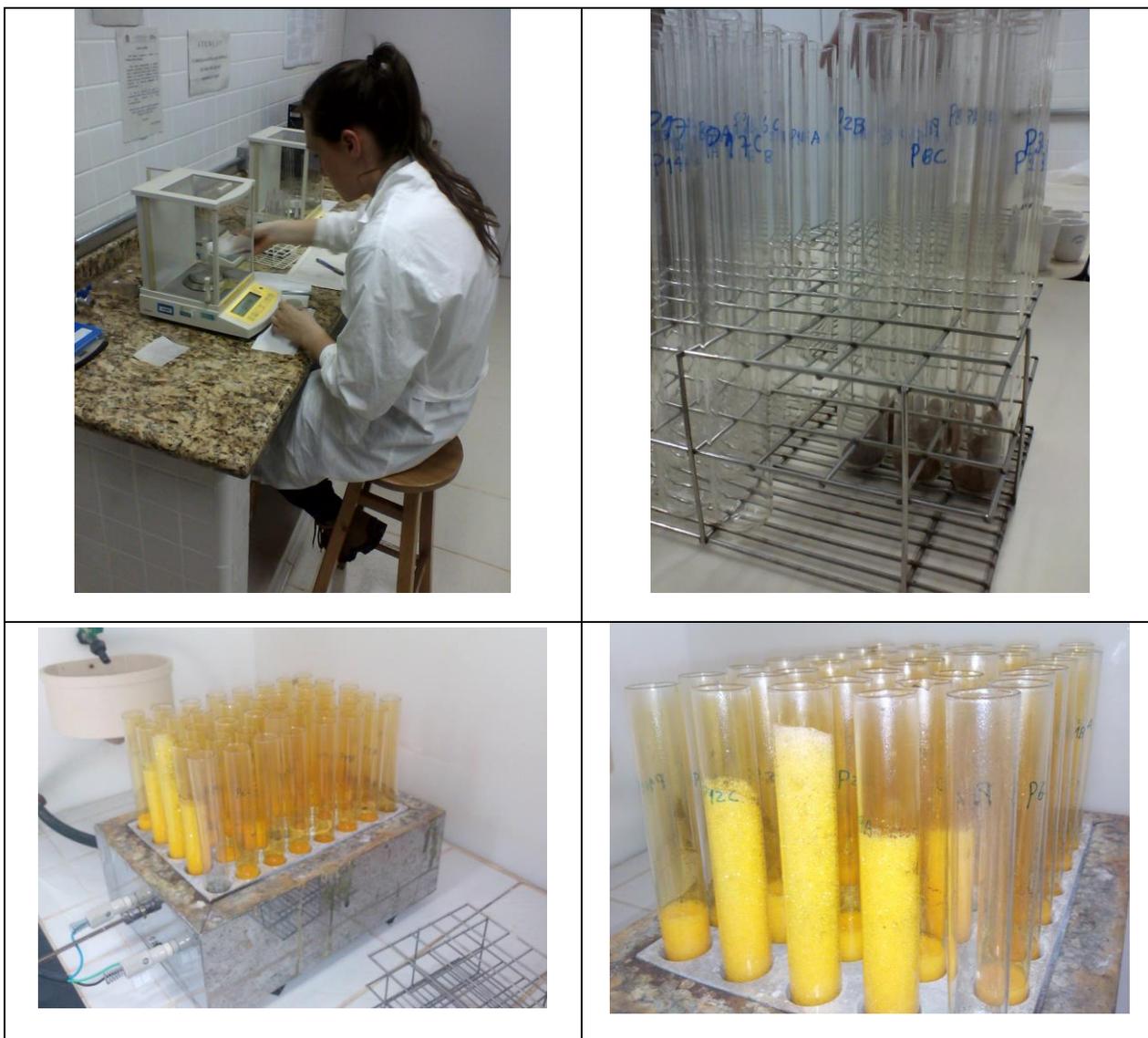
ANEXO C - Fotografia coleta de solo na segunda parcela



ANEXO D - Fotografias de quatro rações coletadas para diferentes fases de crescimento



ANEXO D – Fotografias Das lagoas de com e sem impermeabilização



ANEXO B – Fotografia do procedimento de preparação do solo para AAS



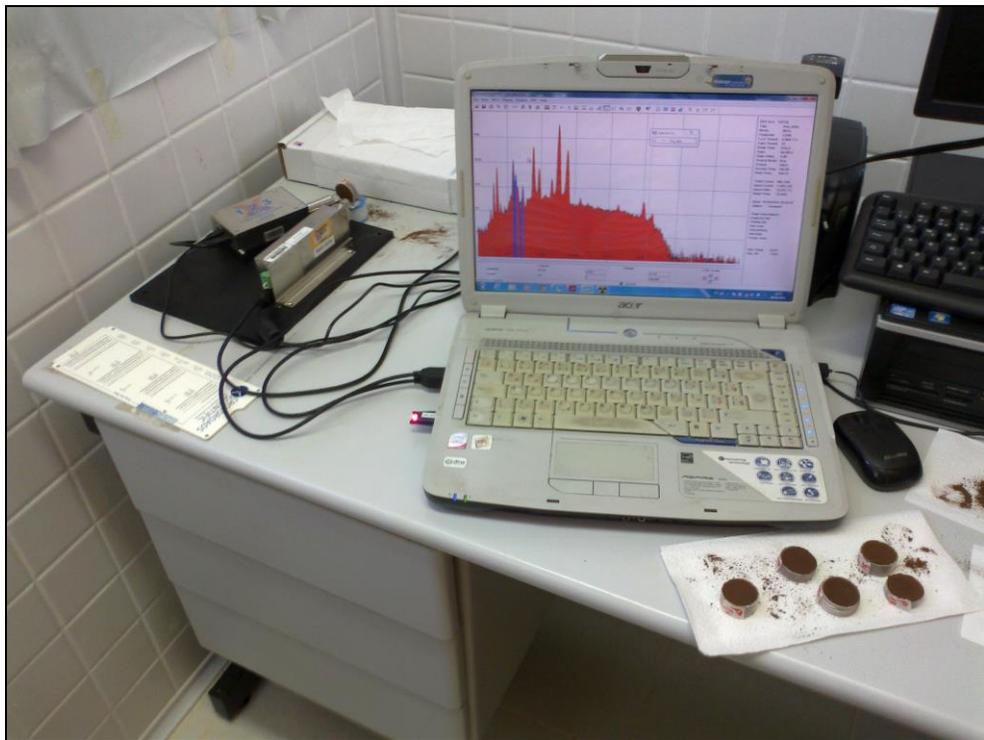
ANEXO A - Fotografia do equipamento de AAS



ANEXO C – Fotografias do equipamento de AAS



ANEXO C – Fotografias preparação do solo e aplicação de FRX



ANEXO C – Fotografia do software e equipamento de FRX



ANEXO C – Fotografia do software e equipamento de FRX