



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROECOSSISTEMAS

Gildean Portela Morais

**Fracionamento e quantificação de limites críticos de transferência de cobre e zinco para
a solução de solos com diferentes teores de argila e matéria orgânica**

Florianópolis (SC)
2020

Gildean Portela Morais

**Fracionamento e quantificação de limites críticos de transferência de cobre e zinco para
a solução de solos com diferentes teores de argila e matéria orgânica**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Agroecossistemas da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do título de Doutor em
Agroecossistemas.

Orientador: Prof. Gustavo Brunetto, Dr.

Coorientadores: Prof. Jucinei José Comin, Dr.

Rafael da Rosa Couto, Dr.

Florianópolis (SC)

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Morais, Gildean Portela

Fracionamento e quantificação de limites críticos de transferência de cobre e zinco para a solução de solos com diferentes teores de argila e matéria orgânica / Gildean Portela Moraes ; orientador, Gustavo Brunetto, coorientador, Jucinei José Comin, coorientador, Rafael da Rosa Couto, 2020.

122 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós Graduação em Agroecossistemas, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Agroecossistemas. 2. Metais pesados. 3. Isotermas de adsorção. 4. Limites críticos ambientais. 5. Solos de vinhedos. I. Brunetto, Gustavo. II. Comin, Jucinei José. III. Couto, Rafael da Rosa IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Agroecossistemas. V. Título.

Gildean Portela Morais

Fracionamento e quantificação de limites críticos de transferência de cobre e zinco para a solução de solos com diferentes teores de argila e matéria orgânica

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Arcângelo Loss, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Cláudio Roberto Fonsêca Sousa Soares, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Tadeu Luis Tiecher, Dr.

Instituto Federal do Rio Grande do Sul

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Agroecossistemas.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Gustavo Brunetto, Dr.

Orientador

Florianópolis (SC), 2020.

A Deus.

Aos meus pais,

Aglair Portela Soares Morais e Josenias Morais Inácio.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser presente em minha vida, pela saúde, pela minha família, pelas conquistas, amigos e felicidades.

Aos meus pais, Aglair Portela Soares Morais e Josenias Morais Inácio, por sempre estarem presentes em minha vida, acompanhando efetivamente todos meus passos, por de forma incansável ser fonte de incentivos, sabedoria e ensinamentos, por todo amor, dedicação, motivação e por juntos terem construído nossa família.

Ao meu tio Brêmio Portela Soares, por sempre ser presente em todas as etapas de minha vida, pela dedicação e cuidados com nossa família.

Aos meus irmãos: Jelian, Ailan e Jardanio, por acreditarem em meus ideais.

Aos meus sobrinhos, Aylana Sophia, Enzo Gabriel e Jemima Emanuely.

À minha amada, Laís Ferreira Farias, por todo amor, carinho, companheirismo, incentivos, motivação, compreensão, por ser fonte de inspiração, por ser detentora de sabedoria e de natureza cativante.

Ao meu orientador, professor Gustavo Brunetto, pela orientação, ensinamentos, conselhos, amizade, atenção, apoio, serenidade, alegria e por confiar em nosso trabalho, pelas palavras de incentivos. Muito orgulho de tê-lo como referência, não apenas no meio científico, sobretudo pela capacidade em transmitir valores humanos.

Aos professores Jucinei José Comin, Cledimar Rogério Lourenzi e Arcângelo Loss pelos ensinamentos, amizade e contribuições indispensáveis.

Aos professores Tadeu Luis Tiecher e Cláudio Roberto Fonsêca Soares pelas relevantes contribuições para o enriquecimento e sucesso de nosso trabalho.

À Embrapa Uva e Vinho, em nome do pesquisador George Wellington Bastos de Melo, pelo apoio e contribuições.

Aos amigos colaboradores da graduação e pós-graduação do Núcleo de Ensino, Pesquisa e Extensão em Agroecologia (NEPEA/UFSC) pela amizade e colaborações efetivas durante todo o período do doutoramento.

Ao Grupo de Estudos de Predição de Adubação e Potencial de Contaminação de Elementos em Solos (GEPACES)(<http://www.gepaces.com.br>) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) pela colaboração em atividades de campo e análises.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Agroecossistemas da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Agroecossistemas, é uma honra fazer parte desta instituição.

À todas as amizades construídas durante o doutorado.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudo.

Ao CNPq, FAPESC e FAPERGS pelo apoio financeiro.

“Quando você corre riscos, aprende que haverá momentos em que terá sucesso e momentos em que falhará; e ambos são igualmente importantes”

(Degeneres, E., 2020)

RESUMO

Solos em agroecossistemas naturalmente podem possuir excesso de metais pesados, como o cobre (Cu) e o zinco (Zn), assim como esses metais também podem ser derivados de ações antrópicas. Porém, não é suficientemente conhecido os limites críticos de transferência (LCT) destes dois metais para a solução do solo. Este pode ser um parâmetro para a regulação de concentrações máximas permitidas de Cu e Zn em solos, reduzindo o potencial de contaminação ambiental e toxidez às plantas. Aliado a isso, são escassos os estudos que apresentam de forma associada, resultados sobre a dinâmica de acúmulo e distribuição de frações de Cu e Zn, bem como as capacidades máximas de adsorção (CMA) destes dois metais, em solos argilosos e arenosos, cultivados com vinhedos em clima subtropical. O estudo objetivou estabelecer os LCT de Cu e Zn para a solução de solos com variações nos teores de argila e matéria orgânica (MO), e o acúmulo das frações desses dois elementos em solos de vinhedos. O trabalho foi estruturado em três estudos. No estudo 1, foram avaliados o acúmulo de frações e a CMA de Cu e Zn, em solos argilosos e arenosos de vinhedos com até 40 anos de cultivo, e com histórico de aplicações de fungicidas foliares, em clima subtropical. No estudo 2, desenvolvido em condições controladas, foram estimados os teores de Cu e Zn em solos com variações nos teores de argila e MO, a partir dos quais os dois elementos são transferidos para a solução do solo, representando aumento do potencial de contaminação ambiental. No estudo 3, desenvolvido em condições semelhantes ao estudo anterior, foram estabelecidos a CMA e os LCT de Cu e Zn, em solos com diferentes teores de argila e MO. No estudo 1, os maiores acúmulos de frações e a CMA de Cu e Zn foram observados na camada mais superficial dos vinhedos mais antigos, que possuíam maior histórico de aplicações de fungicidas. Nas camadas mais superficiais dos solos argilosos dos vinhedos, a maior parte do Cu foi distribuída na fração orgânica (Cu_{MO}). Porém, na camada mais profunda, a maior parte do Cu foi distribuída na fração mineral (Cu_{Min}). Enquanto que para o Zn os seus maiores teores foram observados na fração residual (Zn_R) no solo das duas camadas avaliadas. Por outro lado, nas duas camadas dos solos arenosos de vinhedos, a maior parte do Cu e Zn foram distribuídos na fração mineral (Cu_{Min} e Zn_{Min}). Os solos argilosos apresentaram maior CMA de Cu e Zn em relação aos solos arenosos, especialmente, por causa do maior teor de matéria orgânica. As CMA de Cu e Zn diminuíram com o aumento da idade dos vinhedos, sendo os maiores valores observados nas entre linhas dos vinhedos. No estudo 2, os LCT de Cu variaram de 118 a 187 mg Cu kg⁻¹, sendo os menores valores observados em misturas de solos contendo menores teores de argila em combinação com maiores teores de MO. Os LCT de Zn variaram de 61 a 116 mg Zn kg⁻¹, sendo os maiores valores observados em misturas de solos contendo os menores teores de argila em combinação com maiores teores de MO. No estudo 3, os valores indicativos de limite crítico de transferência de Cu (T-Cu) variaram de 81 mg Cu kg⁻¹ até 588 mg Cu kg⁻¹, nos solos contendo diferentes teores de argila (Oxisol). Os valores do T-Cu de Cu variaram de 97 mg Cu kg⁻¹ até 522 mg Cu kg⁻¹, nos solos contendo diferentes teores de MO (Inceptisol). Enquanto que, os valores do T-Zn de Zn variaram de 195 mg Zn kg⁻¹ até 397 mg Zn kg⁻¹, nos solos contendo diferentes teores de argila (Oxisol). Os valores de T-Zn de Zn variaram de 88 mg Zn kg⁻¹ até 348 mg Zn kg⁻¹, nos solos contendo diferentes teores de MO. O uso de equações: $T-Cu (mg kg^{-1}) = 75 * (\%CL)^{0.34} * (\%OM)^{0.39}$ para a estimativa dos valores de T-Cu; $T-Zn = 2.7 * (\%CL) + 126$ e $T-Zn = -9.3 * (\%OM)^2 + 92.4 * (\%OM) + 66$ para estimativa dos valores de T-Zn podem ser utilizadas como balizadores seguros para órgãos de fiscalização, instituições de assistência técnica e agricultores, como indicadores para o monitoramento do potencial da

contaminação ambiental. Os solos argilosos apresentaram maior CMA Cu/Zn, em relação aos solos arenosos, especialmente, por causa do maior teor de matéria orgânica.

Palavras-chaves: Metais pesados. Poluição ambiental. Contaminação do solo. Frações de Cu e Zn.

ABSTRACT

Soils in agroecosystems may naturally have an excess of heavy metals, such as copper (Cu) and zinc (Zn), just as these metals can also be derived from anthropic actions. However, the critical transfer limits (LCT) of these two metals for the soil solution are not sufficiently known. This can be a parameter for the regulation of maximum permitted concentrations of Cu and Zn in soils, reducing the potential for environmental contamination and toxicity to plants. Allied to this, there are few studies that present, in an associated way, results on the dynamics of accumulation and distribution of fractions of Cu and Zn, as well as the maximum adsorption capacities (CMA) of these two metals, in clayey and sandy soils, cultivated with vineyards in a subtropical climate. The study aimed to establish the Cu and Zn LCT for the solution of soils with variations in the contents of clay and organic matter (OM), and the accumulation of fractions of these two elements in vineyard soils. The work was structured in three studies. In study 1, the accumulation of fractions and the CMA of Cu and Zn were evaluated in clayey and sandy soils in vineyards with up to 40 years of cultivation, and with a history of foliar fungicide applications, in a subtropical climate. In study 2, developed under controlled conditions, the Cu and Zn contents in soils with variations in the clay and OM contents were estimated, from which the two elements are transferred to the soil solution, representing an increase in the potential for environmental contamination. In study 3, developed under conditions similar to the previous study, CMA and LCT of Cu and Zn were established in soils with different clay and OM contents. In study 1, the largest accumulations of fractions and the CMA of Cu and Zn were observed in the most superficial layer of the oldest vineyards, which had a greater history of fungicide applications. In the more superficial layers of the clayey soils of the vineyards, most of the Cu was distributed in the organic fraction (Cu_{MO}). However, in the deepest layer, most of the Cu was distributed in the mineral fraction (Cu_{Min}). While for Zn, its highest levels were observed in the residual fraction (Zn_R) in the soil of the two layers evaluated. On the other hand, in the two layers of sandy soils in vineyards, most of Cu and Zn were distributed in the mineral fraction (Cu_{Min} and Zn_{Min}). The clayey soils showed a higher CMA of Cu and Zn compared to sandy soils, especially because of the higher content of organic matter. The CMA of Cu and Zn decreased with the increase in the age of the vineyards, with the highest values observed in the inter-vineyard lines. In study 2, the LCT of Cu ranged from 118 to 187 mg Cu kg⁻¹, the lowest values being observed in soil mixtures containing lower clay contents in combination with higher OM levels. The LCT of Zn varied from 61 to 116 mg Zn kg⁻¹, with the highest values observed in soil mixtures containing the lowest clay content in combination with the highest OM content. In study 3, the indicative values for the critical Cu transfer limit (T-Cu) ranged from 81 mg Cu kg⁻¹ to 588 mg Cu kg⁻¹, in soils containing different clay contents (Oxisol). The T-Cu values ranged from 97 mg Cu kg⁻¹ to 522 mg Cu kg⁻¹, in soils containing different levels of OM (Inceptisol). Whereas, the values of T-Zn of Zn varied from 195 mg Zn kg⁻¹ to 397 mg Zn kg⁻¹, in soils containing different levels of clay (Oxisol). The T-Zn values of Zn ranged from 88 mg Zn kg⁻¹ to 348 mg Zn kg⁻¹, in soils containing different levels of OM. The use of equations: $T-Cu \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = 75 * (\%CL)^{0.34} * (\%OM)^{0.39}$ to estimate the T-Cu values; $T-Zn = 2.7 * (\%CL) + 126$ and $T-Zn = -9.3 * (\%OM)^2 + 92.4 * (\%OM) + 66$ to estimate T-Zn values can be used as safe beacons for organs inspection agencies, technical assistance institutions and farmers, as indicators for monitoring the potential of environmental contamination. The clayey soils showed a higher CMA Cu/Zn, compared to sandy soils, especially because of the higher content of organic matter.

Keywords: Heavy metals. Environment pollution. Ground contamination. Cu and Zn fractions.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Average percentage distribution of Cu and Zn fractions in forest soil layers (F), vineyard 1 (BV1), vineyard 2 (BV2), vineyard 3 (BV3) and between vineyard 3 lines (BLV3). Bento Gonçalves (RS) 42
- Figura 2 – Average percentage distribution of Cu and Zn fractions in the soil layers of the native field (NF), vineyard 1 (SV1), vineyard 2 (SV2), vineyard 3 (SV3) and between vineyard 3 lines (SBLV3). Santana do Livramento (RS)..... 43
- Figura 3 – Cu/Zn adsorption isotherms in forest soils (a), vineyard 1 (b), vineyard 2 (c), vineyard 3 (d) and between vineyard 3 lines (e), in layers 0.00-0.10 and 0.10-0.20 m, Bento Gonçalves (RS). The curves shown represent the adjustment by the Langmuir model. MAC-Cu/Zn = maximum Cu/Zn adsorption capacity 47
- Figura 4 – Cu/Zn adsorption isotherms in native field soils (a), vineyard 1 (b), vineyard 2 (c), vineyard 3 (d) and between vineyard 3 (e) lines, at layers 0.00-0.10 and 0.10-0.20 m. Santana do Livramento (RS). The curves shown represent the adjustment by the Langmuir model. MAC-Cu/Zn = maximum Cu/Zn adsorption capacity 48
- Figura 5 –Cu and Zn adsorption isotherms in different soil mixtures: 170C+95SOM = 170 g kg⁻¹ clay + 95 g kg⁻¹ SOM; 300C+76SOM = 300 g kg⁻¹ clay + 76 g kg⁻¹ SOM; 500C+47SOM = 500 g kg⁻¹ clay + 47 g kg⁻¹ SOM; 700C+18SOM = 700 g kg⁻¹ clay + 18 g kg⁻¹ SOM. The curves represent the fitting by the Langmuir model. MAC-Cu and MAC-Zn: Maximum adsorption capacity of Cu and Zn 73
- Figura 6 –Concentration of Cu in water as a function of the amount of Cu available in soil extracted by Mehlich-1 in soil mixtures with different clay and SOM contents: 170C+95SOM = 170 g kg⁻¹ clay + 95 g kg⁻¹ SOM; 300C+76SOM = 300 g kg⁻¹ clay + 76 g kg⁻¹ SOM; 500C+47SOM = 500 g kg⁻¹ clay + 47 g kg⁻¹ SOM; 700C+18SOM = 700 g kg⁻¹ clay + 18 g kg⁻¹ SOM. Bold values show the available Cu content extracted by Mehlich-1, from which the transport of Cu into water increases rapidly 74
- Figura 7 –Concentration of Zn in water as a function of the amount of Zn available in soil extracted by Mehlich-1 in soil mixtures with different clay and organic matter contents: 170C+95SOM = 170 g kg⁻¹ clay + 95 g kg⁻¹ SOM; 300C+76SOM = 300 g kg⁻¹ clay + 76 g kg⁻¹ SOM; 500C+47SOM = 500 g kg⁻¹ clay + 47 g kg⁻¹

SOM; $700C+18SOM = 700 \text{ g kg}^{-1} \text{ clay} + 18 \text{ g kg}^{-1} \text{ SOM}$. Bold values show the available Zn content extracted by Mehlich-1, from which the transport of Zn into the water increases rapidly 75

Figura 8 – Cu and Zn adsorption isotherms in soils with different clay contents and different levels of organic matter : 1CL = 4% clay; 2CL = 17% clay; 3CL = 31% clay; 4CL = 44% clay; 5CL = 57% clay; 6CL = 70% clay; 1OM = 0.5% OM; 2OM = 2% OM; 3OM = 4% OM; 4OM = 6% OM; 5OM = 8% OM and 6OM = 9.5% OM. The curves shown represent the adjustment by the Langmuir model. MAC-Cu = maximum Cu adsorption capacity and MAC-Zn = maximum Zn adsorption capacity. 101

Figura 9 – Cu and Zn concentration in water as a function of the amount of Cu and Zn available in the soil extracted by Mehlich-1, in soils with different clay contents: 1CL = 4% clay; 2CL = 17% clay; 3CL = 31% clay; 4CL = 44% clay; 5CL = 57% clay; 6CL = 70% clay; 1OM = 0.5% OM; 2OM = 2% OM; 3OM = 4% OM; 4OM = 6% OM; 5OM = 8% OM and 6OM = 9.5% OM. The highlighted values indicate the Critical Limit of Transfer em solos (T-Cu e T-Zn) to water..... 102

Figura 10 – Critical Limit of Cu and Zn Transfer (T-Cu and T-Zn threshold) as a function of clay (CL) and organic matter (OM) content..... 104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fractions of copper and zinc in layers of forest (F), vineyard 1 (BV1), vineyard 2 (BV2), vineyard 3 (BV3) and between vineyard 3 line (BLV3) soils, at 0.00-0.10 and 0.10-0.20 m layers, Bento Gonçalves (RS).....	38
Tabela 2 – Fractions of copper and zinc in layers of native field (NF), vineyard 1 (SV1), vineyard 2 (SV2), vineyard 3 (SV3) and between vineyard 3 line (SBLV3) soils, at 0.00-0.10 and 0.10-0.20 m layers, Santana do Livramento (RS).....	40
Tabela 3 – Orthogonal contrasts between Cu and Zn fractions of an of the forest (F), vineyards (BV) and between line vineyards 3 (BVL3) soils, at 0.00-0.10 and 0.10-0.20 m layers, Bento Gonçalves (RS)	44
Tabela 4 – Orthogonal contrasts between Cu and Zn fractions of an of the native field (NF), vineyards (SV) and Between line vineyards (SBVL3) soils, at 0.00-0.10 and 0.10-0.20 m depth, Santana do Livramento (RS)	44
Tabela 5 – Physical and chemical characteristics of the subsurface Bw horizon of the Oxisol and the surface A horizon of the Inceptisol	67
Tabela 6 – Characteristics of the soil mixtures obtained from the combination of a Oxisol (OX) and a Inceptisol (IN).....	68
Tabela 7 – Parameters related to Cu/Zn adsorption isotherms by the Langmuir model in soils with different clay and organic matter contents, prepared from soil mixtures: 170C+95SOM = 170 g kg ⁻¹ clay + 95 g kg ⁻¹ SOM; 300C+76SOM = 300 g kg ⁻¹ clay + 76 g kg ⁻¹ SOM; 500C+47SOM = 500 g kg ⁻¹ clay + 47 g kg ⁻¹ SOM; 700C+18SOM = 700 g kg ⁻¹ clay + 18 g kg ⁻¹ SOM.....	71
Tabela 8 – Physical and chemical characteristics of the subsurface Bw horizon of the Oxisol and the surface A horizon of the Inceptisol	94
Tabela 9 – Characteristics of soil samples prepared from the mixture of soil and sand	95
Tabela 10– Parameters related to the Cu/Zn adsorption isotherms by the Langmuir model in soils with different clay content and soil organic matter:1CL = 4% clay; 2CL = 17% clay; 3CL = 31% clay; 4CL = 44% clay; 5CL = 57% clay and 6CL = 70% clay, 1OM = 0.5% OM; 2OM = 2% OM; 3OM = 4% OM; 4OM = 6% OM; 5OM = 8% OM and 6OM = 9.5% OM.	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Cu – Cobre

Zn – Zinco

CLT- Limite Crítico de Transferência

MO – Matéria orgânica do solo

CMA – Capacidade Máxima de Adsorção

OX –Oxisol

IN - Inceptisol

MWHC – Capacidade máxima de retenção de água

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	18
1.1	HIPÓTESES	20
1.2	OBJETIVOS	21
1.2.1	Objetivo Geral.....	21
1.2.2	Objetivos Específicos	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	Vitivinicultura no Sul do Brasil.....	22
2.2	Acúmulo de Cu e Zn em solos de vinhedos	23
2.3	Capacidade máxima de adsorção e frações de Cu e Zn no solo	25
2.4	Limite Crítico de Transferência (LCT) de Cu e Zn no solo	28
3	ESTUDO 1.....	30
3.1	INTRODUCTION	31
3.2	MATERIALS AND METHOD.....	33
3.2.1	Vineyard featuring.....	33
3.2.2	Soil sample collection and chemical analysis	34
3.2.3	Maximum adsorption capacities of Cu and Zn in clay and sandy soils in vineyards.....	35
3.2.4	Chemical fractionation of Cu and Zn in clayey and sandy soils in vineyards	35
3.3	Statistical analysis.....	36
3.4	RESULTS	37
3.4.1	Copper fraction distribution in clayey and sandy soil in vineyards	34
3.4.2	Zn fraction distribution in clayey and sandy soil in vineyards	41
3.4.3	Accumulation of Cu and Zn fractions in clayey and sandy soils in vineyards	44
3.4.4	Adsorption isotherms of Cu and Zn in clayey and sandy soils in vineyards..	45
3.5	DISCUSSION.....	49
3.5.1	Accumulation of Cu and Zn fractions in clayey and sandy soils in vineyards	49
3.5.2	Distribution of Cu and Zn fractions in clayey and sandy soils in vineyards..	50
3.5.3	Maximum adsorption capacities of Cu and Zn.....	52
3.6	CONCLUSION	54
	REFERENCES	54
	APÊNDICE A -	55

	APÊNDICE B -	56
4	ESTUDO 2	64
4.1	INTRODUCTION	65
4.2	MATERIAL AND METHODS.....	67
4.2.1	Soil description and composition of clay soil organic matter contents	67
4.2.2	Maximum adsorption capacity of Cu and Zn	68
4.2.3	Soil incubation and determining Cu and Zn critical environmental limit	69
4.3	Statistical analysis	70
4.4	RESULTS AND DISCUSSION.....	70
4.5	CONCLUSIONS	78
	REFERENCES	80
5	ESTUDO 3	90
5.1	INTRODUÇÃO	92
5.2	MATERIAL E MÉTODOS.....	93
5.2.1	Descrição dos solos e construção dos teores de argila e matéria orgânica do solo	93
5.2.2	Capacidade máxima de adsorção de Cu e Zn	96
5.2.3	Incubação do solo para determinação do limite crítico de transferência de Cu e Zn	96
5.2.4	Análises estatísticas	97
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	98
5.3.1	Capacidade máxima de adsorção de Cu e Zn no solo	98
5.3.2	Limites críticos de transferência de Cu e Zn para a solução do solo	101
5.4	CONCLUSÃO	101
	REFERÊNCIAS	103
6	DISCUSSÃO GERAL	114
7	CONCLUSÕES GERAIS	116
	REFERÊNCIAS	117
	APÊNDICE C	121
	VITAE	122

1 INTRODUÇÃO GERAL

As videiras cultivadas na região Sul do Brasil estão localizadas em áreas climáticas favoráveis à ocorrência de doenças fúngicas foliares. O uso sucessivo e indiscriminado de fungicidas à base de cobre (Cu) e zinco (Zn), para o controle preventivo dessas doenças pode acarretar acúmulo desses metais no solo ao longo dos anos, principalmente nas camadas mais superficiais, atingindo teores que são muito mais elevados em comparação às áreas de referência, como solos de florestas ou campo natural. Isso pode causar aumento da absorção desses elementos pelas plantas e das concentrações nos tecidos vegetais, ultrapassando as quantidades necessárias para o adequado desenvolvimento das plantas, podendo atingir níveis de fitotoxidez (Fernández-Calviño et al., 2012; Ruyters et al., 2013; Pérez-Rodríguez et al., 2016). Além disso, parte do Cu e do Zn em excesso no solo pode ser transferida para águas superficiais, adjacentes aos vinhedos, mas também à águas subsuperficiais, causando a contaminação dos recursos hídricos (Rinklebe et al., 2017; Wisawapipat et al., 2017).

O Cu e o Zn são elementos que são adsorvidos por ligações físico-químicas no solo e cuja labilidade é dependente do ligante, do conteúdo de minerais, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, carbonatos e matéria orgânica (Bradl, 2004). Além desses fatores, o valor de pH do solo (Chaignon et al., 2003; Rodrigues et al., 2012; Huang et al., 2014), da capacidade de troca de cátions (CTC) e da composição da matéria orgânica (Fernández-Calviño et al., 2010). Comumente, a adsorção dos metais pesados no solo ocorre primeiramente nos sítios de ligação com maior afinidade pelo elemento, formando complexos de esfera interna com a superfície dos óxidos de ferro (Fe). Em seguida, são redistribuídos em frações retidas com menor energia de ligação e, por consequência, de maior disponibilidade e mobilidade (Brunetto et al., 2016).

As reações de adsorção influenciam na disponibilidade e mobilidade de nutrientes no ambiente e são definidas pelo acúmulo de um determinado elemento na interface existente entre a fase sólida e a fase líquida do solo (Sposito, 1989). Já a dessorção, tem sua importância fundamentada na previsão das taxas e da mobilidade de determinado elemento no solo, definida pela liberação de elementos químicos retidos na interface sólido-líquido, ou seja, o processo inverso da adsorção (Meurer, 2012). Assim, os estudos de cinética de adsorção em solos, por exemplo, onde é estimada a capacidade máxima de adsorção (CMA) de elementos químicos, como o Cu e Zn, podem auxiliar na previsão dos reais riscos de contaminação ambiental (Fangueiro et al., 2005), por exemplo, em vinhedos (Casali et al., 2008). Entretanto, o real potencial de contaminação do solo também pode ser melhor

compreendido com a estimativa do limite crítico de transferência (LCT), por exemplo, de Cu (LCT Cu) ou Zn (LCT Zn) no solo. O LCT representa o ponto de inflexão, a partir do qual, se observa que maiores quantidades de Cu e Zn são liberadas da fase sólida para a solução do solo. Porém, até o presente momento os LCT de Cu e Zn não são suficientemente conhecidos na literatura, enquanto o estabelecimento desses valores, poderão contribuir na melhoria de normativas ambientais estabelecidas pelas agências de regulamentação ambientais.

Associado a tudo isso, cabe ressaltar que são escassos os estudos que apresentam de forma conjunta a capacidade máxima de adsorção (CMA) de Cu e Zn no solo, bem como a distribuição de suas frações em solos argilosos, arenosos e com diferentes teores de MOS, em vinhedos localizados em tradicionais regiões vitivinícolas da América Latina, como a Serra Gaúcha e Campanha Gaúcha, localizadas em clima subtropical. Os resultados obtidos nesse estudo também poderão auxiliar na definição do real potencial de contaminação ambiental do Cu e Zn, além de prevenir efeitos de toxidez às plantas presentes em vinhedos, sejam videiras ou espécies de plantas de cobertura do solo, que contribuem na ciclagem de nutrientes e redução da erosão hídrica.

1.1 HIPÓTESES

- a) Solos de vinhedos arenosos e argilosos apresentam diferentes potenciais de poluição ambiental por Cu e Zn, o que poderá ser avaliado através da determinação da CMA e das frações em que esses elementos se encontram em solos de vinhedos;
- b) A partir do estabelecimento dos limites críticos de transferência (LCT) para Cu e Zn em solos com diferentes teores de argila e matéria orgânica (MO), serão estabelecidos quais solos apresentam maior ou menor risco à poluição por estes elementos;
- c) Alguns solos de vinhedos do Sul do Brasil apresentam elevado potencial de dessorção de Cu e Zn, o que poderá ser estipulado pelo limite crítico de transferência (LCT), calculado a partir dos teores de argila e matéria orgânica do solo (MO).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Determinar os limites críticos de transferência (LCT) de Cu e Zn para a solução, em solos com variações nos teores de argila e matéria orgânica (MO), e o acúmulo de suas frações em solos argilosos e arenosos de vinhedos, localizados em clima subtropical.

1.2.2 Objetivos Específicos

- a) Avaliar o acúmulo de frações e a CMA de Cu e Zn, em solos argilosos e arenosos de vinhedos com até 40 anos de cultivo, e com histórico de aplicações de fungicidas foliares em clima subtropical;
- b) Estimar os teores de Cu e Zn em solos, com variações dos teores de argila e MO, a partir dos quais, os dois metais pesados são transferidos para a solução do solo, representando aumento do potencial de contaminação ambiental;
- c) Estabelecer a CMA e LCT de Cu e Zn em solos com diferentes teores de argila e MO.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Vitivinicultura no Sul do Brasil

A região Sul do Brasil é a principal responsável pelo cultivo de videiras, americanas e viníferas, com grande destaque para o estado do Rio Grande do Sul (RS). Este estado é responsável por cerca de 90% da produção de uva nacional, em que quase sua totalidade se destina à agroindústria do suco e do vinho, sendo predominantemente produzida por agricultores da agricultura familiar (CONAB, 2019). Nos últimos anos, com a implementação das Indicações Geográficas no Brasil, a viticultura tem contribuído fortemente para o desenvolvimento dos territórios envolvidos, promovendo a agregação de valor aos produtos e a valorização de seus fatores naturais e culturais.

Em 2019 foram produzidas aproximadamente 614,2 mil toneladas de uvas no Brasil, com uma redução de 10% em relação a safra do ano de 2018. Essa redução foi ocasionada por adversidades climáticas, que resultaram em diminuição na produção. No Rio Grande do Sul (RS), maior estado produtor de uvas, ocorreu redução de 10% na produção de 2019 em relação a 2018. A produção de uvas destinadas ao processamento (vinho, suco e derivados) foi de 404,773 milhões de quilos, em 2019, representando 65,89% da produção nacional, enquanto o restante da produção (34,11%) foi destinado ao consumo *in natura*. A área cultivada com vinhedos no estado do RS ocupa 40.232,55 hectares. A produção de vinhos, suco e derivados do RS foi de 583,015 milhões de litros. Em 2019, as exportações brasileiras do setor vitivinícola foram de 81,81 milhões de dólares, o que representa um pouco mais de 1% do PIB nacional (IBRAVIN, 2019).

No estado do RS se destacam duas regiões produtoras de uvas, a Serra Gaúcha e a Campanha Gaúcha. A Campanha Gaúcha está localizada em altitude de 100 a 300 m, apresentando médias anuais de precipitação, temperatura e umidade relativa do ar de 1.370 mm, 18,4°C e 75%, respectivamente. Os vinhedos estão em grande parte localizados sobre a classe dos Argissolos Vermelhos. A região da Serra Gaúcha, considerada a mais tradicional região produtora de uvas e vinhos do Brasil, está localizada em altitude de 600 a 800 m, apresentando médias anuais de precipitação, temperatura e umidade relativa do ar de 1.700 mm, 17,2°C e 76%, respectivamente. Os vinhedos normalmente são instalados sobre os Neossolos Litólicos.

Devido às precipitações frequentes e em volumes elevados, que geram condição de alta umidade no dossel vegetativo das videiras, isso favorece o aparecimento e

desenvolvimento das doenças fúngicas. Além disso, a frequência com que ocorrem as precipitações pluviométricas é um dos fatores que governa a frequência das aplicações de fungicidas, pois as precipitações provocam remoção parcial do fungicida que se encontra sobre a superfície das folhas, ramos, caules e frutos. Isso faz com que os produtores realizem várias aplicações de fungicidas ao longo do ciclo da cultura, buscando minimizar os efeitos das doenças sobre a produtividade das videiras (Mackie et al., 2012; Ruyters et al., 2013). As novas aplicações de fungicidas após cada precipitação são feitas, especialmente, nos estágios de florescimento e frutificação. Os principais fungicidas aplicados possuem na composição o Cu, como é o caso da calda bordalesa $[\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CuSO}_4]$ e oxicloreto de Cu $[\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$, e o Zn, encontrado no Mancozeb $(\text{C}_4\text{H}_6\text{MnN}_2\text{S}_4 \times \text{Zn})$ (Tiecher et al., 2018).

O Cu e o Zn podem ser depositados sobre o solo, através da senescência de folhas e deposição de ramos podados ao longo das podas de inverno ou podas verdes, realizadas ao longo do período vegetativo e produtivo. Mas também, por causa da unidirecionabilidade das aplicações de fungicidas. Com isso, ao longo dos anos se espera acúmulo de Cu e Zn, predominantemente nas camadas mais superficiais dos solos, especialmente, porque eles não são revolvidos (Brunetto et al., 2014) e também devido à baixa mobilidade desses elementos no solo. O incremento de Cu e Zn em solos pode potencializar a toxidez às videiras ou mesmo às plantas de cobertura que coabitam os vinhedos (Miotto et al., 2014). Mas também, podem potencializar a contaminação de águas superficiais (Antoniadis et al., 2017), localizadas nos entornos dos vinhedos ou mesmo águas subsuperficiais (Li et al., 2016), especialmente em vinhedos instalados em solos arenosos e com baixo conteúdo de matéria orgânica do solo (Brunetto et al., 2014; Miotto et al., 2014).

2.2 Acúmulo de Cu e Zn em solos de vinhedos

Metal pesado é a denominação dada para um grupo de metais e semimetais que estão associados à poluição ambiental e a uma potencial toxicidade aos seres vivos (Duffus, 2002). São elementos que possuem massa específica maior do que $5,0 \text{ g cm}^{-3}$ e são encontrados naturalmente no solo em concentrações que variam de μg a mg kg^{-1} (Marsola et al., 2005). O Cu e Zn são dois metais pesados comumente associados à contaminação ambiental e à toxicidade às plantas e microrganismos do solo (Nagajyoti et al., 2010). O Cu e o Zn presentes nos solos derivam dos minerais primários do solo ou da deposição antropogênica, principalmente de fertilizantes inorgânicos, esterco orgânicos e aplicações de agrotóxicos

(Vazquez de la Cueva et al., 2014; Sun et al., 2017). Em concentrações baixas, o Cu e o Zn são micronutrientes essenciais às plantas, mas são tóxicos em níveis mais elevados, sendo considerados elementos contaminantes nos solos (Avkopashvili et al., 2015).

No Brasil, estudos identificaram que em áreas de vinhedos, 30 kg Cu ha⁻¹ ano⁻¹ podem ser adicionados ao sistema de produção através da aplicação de fungicidas para o controle preventivo de doenças, em especial do Míldio (*Plasmopara viticola*) (Casali et al., 2008; Miotto et al., 2017; Brunetto et al., 2017). Estas adições contribuem para que o teor deste elemento no solo ultrapasse facilmente o limiar considerado como alto, 0,4 mg Cu kg⁻¹, estabelecido pela Comissão de Química e Fertilidade do Solo dos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (CQFS-RS/SC, 2016). Na Europa, o risco potencial de contaminação do solo e da água com Cu levou a União Europeia (UE) a restringir a aplicação de agrotóxicos que contenham Cu em suas formulações. Pela legislação europeia essa quantidade não deverá exceder 6 kg Cu ha⁻¹ ano⁻¹, sendo que em alguns países esses agrotóxicos foram banidos. Apesar da limitação, algumas características químicas e físicas dos solos encontrados na Itália permitem a incorporação de quantidades consideradas muito elevadas de Cu (até 1000 mg kg⁻¹) e mesmo assim não causam efeitos tóxicos às videiras (Toselli et al., 2009).

Dependendo do tipo, especialmente dos materiais constituintes, o solo pode atuar como um importante regulador da disponibilidade de Cu e Zn para o ambiente (Argyaki et al., 2017), por meio de sua notável capacidade de imobilizar íons metálicos através dos fenômenos de adsorção. Esse comportamento varia entre as classes de solos e em função de uma ou mais propriedades do solo (Bradl, 2004). Os colóides mais importantes relacionados à adsorção de metais pesados nos solos são a matéria orgânica, minerais de argila e óxidos de Fe, Al e Mn (Gerritse et al., 1984; Shuman, 1988; Sparks et al., 1995). Caso o equilíbrio desses constituintes seja alterado, por razões naturais ou antropogênicas, o Cu e o Zn que estão adsorvidos às partículas sólidas podem ser liberados para a solução do solo, fenômeno que é conhecido como dessorção. A retenção de metais pesados no solo pode causar várias implicações a longo prazo, podendo interferir nas características físico-químicas e biológicas, bem como na fertilidade e produtividade dos solos afetados (Antic-Mladenovic et al., 2010).

No solo, os metais pesados podem sofrer vários processos, tais como: adsorção/dessorção; reação de precipitação/diluição; oxidação/redução; dissolução; absorção pelas plantas e percolação através do perfil do solo (Ramachandran et al., 2013). Embora esses processos possam ocorrer de forma simultânea, a disponibilidade e a solubilidade são dependentes da adsorção desses elementos na fase sólida do solo (Sparks, 1999). Entender os mecanismos que controlam as interações dos metais pesados com as superfícies minerais e

com a matéria orgânica dos solos é, portanto, essencial para obter uma visão sobre a potencial capacidade que um determinado tipo de solo possui em receber cargas de Cu e Zn sem que ocorra a contaminação ambiental dos ecossistemas (Cecchi et al., 2008).

2.3 Capacidade máxima de adsorção e frações de Cu e Zn no solo

As reações de adsorção e dessorção que ocorrem na interface sólido-líquido do solo funcionam como um importante mecanismo controlador da atividade de elementos químicos, não apenas na solução do solo, mas também em corpos de águas naturais (McBride et al., 1997, Violante et al., 2008). A adsorção pode ser definida como sendo a acumulação de um elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente (Meurer, 2012). A adsorção de metais pesados pelo solo depende de vários fatores, tais como os teores de argila, matéria orgânica, óxidos de Fe, Al e Mn, pH do solo, capacidade de troca de cátions (CTC) e constituição mineralógica do solo (Gerritse et al., 1984; Shuman, 1988; Spark et al., 1995).

As reações de adsorção podem ser classificadas em dois tipos: adsorção eletrostática e adsorção específica. A adsorção eletrostática ou complexo de esfera externa, ocorre quando há interposição de pelo menos uma molécula de água entre o grupo funcional de superfície e o íon ou molécula da solução, o que diminui a energia da interação. Neste caso, existe apenas uma atração eletrostática entre os íons e as superfícies de cargas opostas. A adsorção específica ou complexo de esfera interna é a principal forma de ligação dos cátions metálicos às partículas sólidas do solo, incluindo Cu^{2+} e Zn^{2+} . É uma ligação com elevada energia de adsorção, visto que os íons ligam-se diretamente ao grupo funcional de superfície, independente da carga da partícula do solo (Zhang & Yu, 1997; Meurer et al., 2012), o que confere uma baixa reversibilidade à esse tipo de ligação. Já a dessorção pode ser definida como o mecanismo de liberação de um íon retido pela fase sólida do solo para a solução do solo e normalmente é um processo mais difícil de ocorrer que a adsorção. Geralmente, não há dessorção de todos os íons ou moléculas que foram adsorvidos em uma reação, ocorrendo reações que parecem ser irreversíveis, caracterizando a histerese, ou uma diferença nos teores adsorvidos e os dessorvidos (Sparks, 1989). Esta histerese é afetada fortemente pelo tipo de partículas adsorventes dos solos, especialmente as substâncias húmicas, e pelo tempo em que o processo ocorreu.

A quantidade da fração argila é um dos fatores de maior importância na adsorção de Cu e Zn no solo e, conseqüentemente, nas suas disponibilidades (Argyragi et al., 2017).

Assim, o aumento da quantidade de argila presente no solo tende a aumentar os teores de Cu e Zn adsorvidos pelo solo, sendo que o Cu interage mais fortemente com a superfície das argilas do que o Zn (Fernández et al., 2015). A adsorção de Cu com os constituintes minerais do solo ocorre, normalmente, com ligações de alta especificidade e a valores de pH mais elevados, com formação de espécies metálicas hidrolisadas (McBride, 1989), o que se deve a maior eletronegatividade do Cu em relação ao Zn. Ainda em relação à fração argila, a presença de minerais secundários como a caulinita e gibbsita, favorece a adsorção de Cu que ocorre por meio da adsorção específica, uma vez que o átomo de Cu apresenta na camada eletrônica mais externa um elétron desemparelhado. Esta característica proporciona a este elemento maior capacidade de compartilhamento de elétrons com grupos funcionais com insuficiência eletrônica. Dentre esses grupos funcionais estão a carboxila e OH fenólico de substâncias húmicas, e o grupo OH da caulinita e de óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn e em silicatos amorfos (Canellas et al., 1999).

Em um estudo avaliando o efeito de minerais de argila e matéria orgânica na capacidade de adsorção de Cu e Zn em solos alcalinos, Rafeey et al. (2017) verificaram que a adsorção de Zn apresentou retenção reduzida para os componentes do solo após a adsorção prévia com matéria orgânica, confirmando que as fases minerais são sorventes preferenciais para o Zn. Já o Cu exibiu sorção mais alta com a matéria orgânica em relação às frações minerais do solo, formando complexos de esfera interna. Esse estudo mostra que esses metais têm grande interação com os constituintes orgânicos e minerais do solo, os quais são responsáveis pela sua adsorção. Além disso, em geral, o incremento de matéria orgânica em solos faz com que ocorra o aumento da adsorção de Cu e Zn no solo em frações ligadas aos óxidos de Fe (Nascimento et al., 2007), embora essa adsorção seja maior para o Cu do que para o Zn (Mesquita & Carranca et al., 2010). Assim, as práticas que mantêm ou incrementam os teores de matéria orgânica em solos podem diminuir a disponibilidade de Cu e Zn no solo, bem como a redistribuição desses elementos em todas as frações (Shuman, 1988), mantendo estes metais indisponíveis às plantas (Wei et al., 2006).

Em condições de pH do solo elevado a adsorção de Cu e Zn pelos constituintes minerais do solo pode ocorrer de maneira específica e, conseqüentemente, ocorre maior acúmulo nas superfícies das partículas minerais e diminui a mobilidade desses elementos no solo (McBride, 1994). Em solos ácidos, pelo fato de ter sua adsorção reduzida ou ocorrer adsorção na forma trocável, o Zn apresenta menor retenção no solo, comparativamente ao Cu, como observado por Giroto et al. (2007), que verificaram maior acúmulo de Cu no solo em comparação ao Zn, mesmo que as quantidades de Zn adicionadas ao solo foram maiores. Essa

adsorção mais fraca do Zn em comparação ao Cu, explica sua maior mobilidade e biodisponibilidade no solo, também relatada por Amaral Sobrinho et al. (1998).

A adsorção dos íons em solos pode ser representada graficamente por isotermas de adsorção. A isoterma mostra a relação entre a quantidade do íon adsorvido à fase sólida (eixo das ordenadas) com sua concentração na solução (eixo das abcissas), numa dada temperatura. Geralmente, em solos, a relação entre a quantidade de um íon quimiossorvido na fase sólida e sua concentração na solução do solo pode ser descrita por quatro tipos de isotermas: tipo-S, tipo-C, tipo-H e tipo-L. Na isoterma do tipo S, em baixas concentrações ocorre baixa afinidade do adsorbato pelo adsorvente, devido à interferência de outras substâncias, como da matéria orgânica na quimiossorção do cobre. Na isoterma do tipo-C há um indicativo de um mecanismo de partição, ocorrendo uma constante afinidade do adsorbato pelo adsorvente, e os íons ou moléculas que se distribuem entre a interface sólido-solução, sem nenhuma ligação específica entre o adsorvente e o adsorbato. Na isoterma do tipo-H, o adsorbato apresenta altíssima afinidade pelo adsorvente indicando formação de complexos de esfera-interna. Dentre os modelos descritos, o modelo bastante utilizado para descrever a adsorção específica de ânions em solos é o do tipo-L (Langmuir), descrito por Sparks (1995). Por meio deste modelo é possível observar que há uma alta afinidade do adsorbato (íon da solução) pelo adsorvente (fase sólida) que, entretanto, decresce à medida que os sítios de adsorção são preenchidos.

$$q = \frac{k * C_{max} * C_{sol}}{1 + k * C_{sol}} \quad (1)$$

Onde: q é a quantidade adsorvida do íon; C_{max} representa a capacidade máxima de sorção do íon; k é a constante relacionada à afinidade do adsorvente pelo adsorbato e C_{sol} é a concentração do íon na solução.

As frações de Cu e Zn em solos podem ser estimadas usando os fracionamentos químicos, como proposto por Tessier et al. (1979) e já utilizado por outros autores em estudos realizados em solos de vinhedos (Giroto et al., 2016; Miotto et al., 2017; Brunetto et al., 2018). O fracionamento permite a estimativa das frações solúveis (Cu_{Sol}/Zn_{Sol}), trocáveis (Cu_E/Cu_E), ligadas à matéria orgânica (Cu_{OM}/Zn_{OM}), ligadas aos minerais (Cu_{Min}/Zn_{Min}), e, por último residuais (Cu_R/Zn_R), além da fração total (Cu_T/Zn_T). Assim, a estimativa da distribuição de frações de Cu e Zn em solos permite definir o real potencial de toxidez dos metais às plantas, mas também, a migração e a potencialidade de contaminação de águas

superficiais e subsuperficiais, especialmente, em solos mais arenosos e com menores teores de matéria orgânica (Rinklebe and Shaheen, 2014; Qi et al., 2014).

2.4 Limite crítico de transferência (LCT) de Cu e Zn no solo

A carga crítica do solo para os metais pesados é definida como sendo a capacidade total aceitável limitada pelo incremento desses elementos químicos no solo, incluindo a deposição de insumos como fertilizantes, pesticidas e outras fontes antropogênicas (JP et al., 2007). Dessa maneira, quando os teores de metais pesados atingem níveis muito elevados, o solo perde a capacidade de retê-los e, a partir deste ponto, maiores quantidades de metais pesados podem ser liberadas das partículas sólidas do solo para a solução (Antoniadis et al., 2017). Segundo Gatiboni et al. (2015), esse ponto é chamado de Limite Crítico Ambiental (LCA). O conhecimento da carga crítica do solo para os metais pesados é uma importante ferramenta que pode ser usada para prevenir a poluição ambiental através do gerenciamento de práticas de manejo na produção agrícola que levam ao acúmulo em excesso de metais pesados no solo (Wu et al., 2009).

Padrões atuais que estabelecem limites críticos ambientais para metais pesados potencialmente tóxicos nos solos, utilizados como referências na agricultura em muitos países, não consideram as diversas espécies de culturas e os efeitos das propriedades do solo. Geralmente, esses limiares são calculados a partir dos níveis máximos de metais potencialmente tóxicos em produtos alimentares para várias culturas e pelo modelo de transferência solo-planta (De Vries et al., 2013). Portanto, podem superestimar ou subestimar valores de referências para cada situação, resultando em custos econômicos ou ecológicos desnecessários (Recatalá et al., 2010). Por exemplo, mapas de cargas críticas para metais pesados e seus excedentes foram publicados para a Europa e Canadá (Patrick et al., 2003; JP et al., 2007), usando várias abordagens, mas tem havido poucas tentativas de estudar as cargas críticas com respeito a diferentes efeitos ambientais. Além disso, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e a Organização Mundial da Saúde (OMS, 2004) estabeleceram limites admissíveis para os teores de metais pesados com base na sua toxicidade, apenas em relação à água potável (Rasheed et al., 2018). Além disso, as concentrações máximas permitidas para os metais pesados nos solos agrícolas de alguns países apresentam ampla margem de variação, como por exemplo, na Alemanha em que se tem 60 mg Cu kg^{-1} e $200 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ como concentrações máximas permitidas, enquanto nos

Estados Unidos estes valores são de até 1500 mg Cu kg⁻¹ e 2800 mg Zn kg⁻¹ (Rasheed et al., 2018).

Diante disso, a estimativa da exposição ambiental a poluentes, como os metais pesados é um passo crucial na avaliação dos riscos ecológicos, fortemente influenciada por pequenas variações dos componentes ambientais (Jiang et al., 2018). Portanto, é essencial o estabelecimento de limiares precisos para o manejo seguro do solo (Jiang et al., 2018), de acordo com as diferentes variáveis físico-químicas que podem interferir na disponibilidade desses elementos no solo.

3 ARTIGO 1

Copper and Zinc in the soil of vineyards with different cultivation history located in a subtropical climate region: chemical fractions and maximum adsorption capacities

ABSTRACT

Vineyards with long history of cultivation in sandy and clayey soils, located in regions presenting subtropical climate, still lack studies associating Copper (Cu) and Zinc (Zn) fraction accumulation with distribution dynamics, as well as studies about the maximum adsorption capacities (MAC) of these metals. The aim of the present study was to assess Cu and Zn fraction accumulation and MAC in sandy and clayey soil in vineyards with different cultivation history located in subtropical climate region. Vineyards with short (<20 years), intermediate (20-35 years) and long cultivation history (>35 years), besides the reference sites (native fields and forest) – adjacent to the vineyard. Soil collection in vineyards younger than 20 years and the ones in the age group 20-35 years were carried out in crop rows and between rows. Soil samples were subjected to chemical analysis in order to feature Cu and Zn chemical fractionation; MAC-Cu/Zn was estimated. The highest accumulation of all fractions and the highest MAC-Cu/ZN was observed in the most superficial layer (0.00-0.10 m) of the oldest vineyards, which were installed in clayey and sandy soils. Most Cu was distributed in the organic fraction (Cu_{OM}) in the most superficial layer (0.00-0.10 m) of clayey soils. However, most Cu was distributed in the mineral fraction (Cu_{Min}) in the deepest layer (0.10-0.20 m), whereas the highest Zn contents were observed in the residual fraction (Zn_R) of the two assessed layers. On the other hand, most Zn and Cu were distributed in the mineral fraction (Cu_{Min} and Zn_{Min}) in the two layers of sandy soils. Clayey soils presented higher MAC-Cu/Zn than the sandy ones. Copper and Zinc MAC decreased as vineyards aged; the highest Cu and Zn values were observed between vineyard crop rows.

Keywords: Leaf fungicides. Heavy metals. Cu and Zn fractions. Adsorption isotherms. Environmental pollution.

3.1 INTRODUCTION

The need for controlling fungal diseases affecting grapevines is linked to the technical and regulated recommendation of Cu- and Zn-based fungicide use (Mirlean et al., 2007; Cambrollé et al. 2015), mainly in humid subtropical climate regions where rainfall is frequent and relative air humidity is high. These features potentiate the incidence of leaf diseases and reduce the yield and quality of grape and of its byproducts (Brunetto et al., 2016). Grapevine shoot is the aim of leaf fungicide applications; however, the pruning practice throughout the years and vegetal material deposition on the soil can increase the total Cu and Zn contents in vineyard soils, mainly in surface layers (da Rosa Couto et al., 2015; Brunetto et al., 2017; Campillo-Cora et al., 2019). Such accumulation changes the of these metals' fractionation and their maximum adsorption capacities, a fact that can potentiate their toxicity in grapevines and in soil cover plant species (Brunetto et al., 2017; Tiecher et al., 2018; De Conti, et al., 2019; Sonada et al., 2019), as well as increase the risk of environmental contamination (Rinklebe et al., 2017).

Copper and zinc added to vineyards through fungicides, or through organic fertilizers, application of pig slurr, used as nutrient source for grapevines, can be adsorbed to the soil through physical-chemical bonds whose lability depends on the content of clay minerals, Fe, Al and Mn oxides and hydroxides, as well as on carbonates (Brunetto et al., 2014), soil pH (Rodrigues et al., 2012; Huang et al., 2014; Read et al., 2016), cation-exchange capacity (CEC), and organic matter content and composition (Fernández-Calviño et al., 2010; Refaey et al., 2017).

Part of Cu and Zn can be adsorbed to sites presenting high binding affinity with functional reactive groups of mineral constituents and in organic soil; they form inner-sphere complexes (Telkapalliwar et al., 2018). The remaining Cu and Zn can be distributed in fractions retained with lower ligation energy, for instance, soluble and exchangeable fractions (Tessier et al., 1979; Rinklebe and Shaheen, 2014), which have greater lability and, consequently, greater mobility in soil profile (Brunetto et al., 2016). Thus, as Cu and Zn content in the soil increases throughout the years, the soluble and exchangeable fractions of these elements can increase their toxicity in grapevines and/or the contamination of surface and/or sub-surface water (Brunetto et al., 2018).

The Cu and Zn chemical fractionation is performed, as suggested by Tessier et al. (1979) and other authors in studies conducted with vineyard soils (Miotto et al., 2017; Brunetto et al., 2018; Beygi et al., 2019). Copper and zinc chemical fractionation in soil

allows estimating the soluble (Cu_{Sol}/Zn_{Sol}) and exchangeable (Cu_E/Cu_E) fractions, as well as fraction bond to organic matter (Cu_{OM}/Zn_{OM}) and to minerals (Cu_{Min}/Zn_{Min}); and, finally, to residual fractions (Cu_R/Zn_R), once first fractions have been removed, the residual solid should contain primary and secondary minerals, which may hold trace Cu and Zn within their crystal structure. These metals are not expected to be released in solution (Tessie et al 1979). Thus, Cu and Zn fraction distribution in vineyard soils enables defining the real toxicity potential of these metals in plants, but also the migration and potential surface and sub-surface water contamination, mainly in sandier soils and in soils with lower organic matter content (Rinklebe and Shaheen, 2014; Qi et al 2014). This process in vineyards located in a subtropical climate region that covers a considerable cultivation area is not well-known.

In addition, soil layers in vineyard rows and between rows can present different Cu and Zn maximum adsorption capacities (MAC-Cu and MAC-Zn), a fact that can increase the toxicity potential of these elements in plants, but also the potential transfer to deeper soil layers. Ion adsorption in soils can be represented by adsorption isotherms (Selim, 2014; Al-Ghouti and Da'ana, 2020). The isotherm shows the association between the adsorbed ion in the solid phase and solution concentration at a certain temperature (Rinklebe and Shaheen, 2017; Elbana et al., 2018). Oftentimes, the link between the amount of chemisorbed ion on the solid phase in the soil and its concentration in soil solution can be described through four isotherm types, namely: S-type, C-type, H-type and L-type. L-type (Langmuir) model is the one often used among the described models to describe the adsorption of specific ions in the soils (Sparks, 1995). This model allows observing whether there is high affinity between adsorbate (solution ion) and adsorbent (solid phase), which, in its turn, decreases as adsorption sites are fulfilled (Yan et al., 2017; Sims et al., 2019). Results in these studies can help predicting the amount of metals that can be transferred to the environment, because if MAC is reached faster, the concentration of these metals in the solution can increase and potentiate their transfer to surface and/or sub-surface water adjacent to vineyards (Ayawei et al., 2017).

However, the international literature lacks studies simultaneously assessing the accumulation dynamics and Cu and Zn fractionation, as well as the MAC of these metals in vineyards at different cultivation ages presenting clayey and sandy soils and located in acknowledged wine producer regions subjected to subtropical climate, such as *Serra Gaúcha* and *Campanha Gaúcha*, Southern Brazil. The aim of the present study was to assess the accumulation of Cu and Zn fractions in sandy and clayey soil vineyards with different cultivation histories and subjected to subtropical climate.

3.2 MATERIALS AND METHOD

3.2.1 Vineyard featuring

Commercial vineyards located in the wine producing region of *Campanha Gaúcha* (Santana do Livramento County) and *Serra Gaúcha* (Bento Gonçalves County), Rio Grande do Sul (RS) State, Southern Brazil, were selected for the study. Both counties are among the main wine production regions in Latin America. Climate in the region is classified as humid subtropical – Cfa – (Köppen)(Alvares et al., 2013). *Campanha Gaúcha* region is at altitude of 100 to 300 m, it presents mean annual rainfall, temperature and relative air humidity of 1.370 mm, 18.4°C and 75%, respectively. *Serra Gaúcha* region is at altitude of 600 to 800 m, it presents mean annual rainfall, temperature and relative air humidity of 1.700 mm, 17.2°C and 76%, respectively. *Campanha Gaúcha* region mostly presents sandy soil, often classified as Red Argisol (Embrapa, 2018) or Ultisols (Soil Survey Staff, 2014). Overall, *Serra Gaúcha* presents clayey soils, such as Litolic Neossol (Embrapa, 2018) or Entisols (Soil Survey Staff, 2014).

Vineyards in each region were selected based on cultivation time: short (<20 years), intermediate (20-35 years) and long cultivation history (>35 years), besides the native field site (NF) (*Campanha Gaúcha*) and the native forest site (F) (*Serra Gaúcha*) – adjacent to the vineyard - were used as natural soil conditions references in each region. Collections in vineyards younger than 20 years and in the ones at the age of 20-35 years were carried out in crop rows or between rows.

The three vineyards located in Santana do Livramento County, Rio Grande do Sul (RS) State grow the cultivar Cabernet Sauvignon (*Vitisvinifera*), which was grafted on SO4 rootstock (*Vitis berlandieri x Vitis riparia*), under trolley driving system. Approximately 9 kg ha⁻¹ of Cu sulfate and 8 kg ha⁻¹ Cu hydroxide are applied in each vineyard on a yearly basis, and it results in the yearly application of 8.79 kg Cu ha⁻¹.

The vineyard with the shortest cultivation history (SV1) was implanted in 2004 in crop area of 4.73 ha⁻¹. The vineyard with intermediate cultivation history (SV2) was implanted in 1998 in crop area of 5.30 ha⁻¹. The vineyard with long cultivation history (SV3) was implanted in 1981 in crop area of 6.45 ha⁻¹. The main plant species observed in the native field (NF) site were *Paspalum notatum*, *Paspalum plicatulum*, *Desmodium incanum*, *Ageratum conyzoides* L., *Chevreulia acuminata* and *Cyperusbrevifolius*.

The three vineyards located in Bento Gonçalves County, Rio Grande do Sul (RS) State were directly planted on native fields, growsthe cultivar Isabel (*Vitislabrusca* L.), which was planted in free-standing, under trellis system. The main fungicides used in these sites had Dithianone, Captana and Mancozebe as their main active ingredients. On average, 16 applications of these products were carried out per year; besides, three applications of each Bordeaux mixture, at rate 1.000 L water ha⁻¹, were carried out every year. The vineyard with the shortest cultivation history (BV1) was implanted in 2000. The vineyard with intermediate cultivation history (BV2) was implanted in 1990. The vineyard with the longest cultivation history (BV3) was implanted in 1978.

3.2.2 Soil sample collection and chemical analysis

In total, 60 simple soil samples were collected in each vineyard and reference site from the 0.00-0.10 and 0.10-0.20 m layers using a cutting shovel and a spatula in order to compose the composite sample. Collections in vineyards with short cultivation history (<20 years) and intermediate cultivation history (20-35 years) were carried out in crop rows. Collections were carried out in crop rows and between rows of grapevines in sites with long grapevine cultivation history (>35 years). In sites with long grapevine cultivation history (>35 years), the soil collections in the rows and between planting lines, allows to verify the place with higher concentrations of Cu and Zn; and how it affects the maximum adsorption capacity. However, this depends, in addition to other factors, on how the fungicides have been applied over the years.

After collection, samples were air dried, cleaned and sieved in 2 mm mesh in order to get air-dried fine earth (ADFE). The following parameters were determined: Water pH (soil:solution ratio 1:1), Shoemaker–McLean–Pratt (SMP) Index, exchangeable contents of Al, Ca and Mg (both extracted by KCl mol L⁻¹) (Tedesco et al., 1995). Calcium and Magnesium contents were determined by atomic absorption spectrometry (AAS) (Perkin Elmer AAnalyst 200, USA). Aluminum was titrated with NaOH 0.0125 mol L⁻¹. Collected data were used to calculate the cation exchange capacity at pH 7.0 (CEC pH_{7.0}), saturation by aluminum (Al), saturation by bases and potential acidity (H+Al) (CQFS-RS/SC, 2016). Total Carbon Content (TOC) was determined through digestion in sulfochromic solution (Walkley-Black Method) (Embrapa, 1997). TOC contents were multiplied by 1.724 (Van Bemmelen factor) in order to estimate the soil organic matter (SOM) values. Phosphorus and K available contents were extracted through Mehlich-1 (Tedesco et al., 1995). Phosphorus was

determined by spectrophotometer using a colorimetry method (1105, Bel Photonics) and K, in flame photometer (DM 62, Digimed). Clay, silt and sand contents were quantified through pipette method with chemical dispersion (Embrapa, 1997). Soil of each vineyard was featured based on the assessment of the aforementioned results.

3.2.3 Maximum Adsorption Capacities of Cu and Zn in clayey and sandy soils in vineyards

The Maximum Adsorption Capacities (MAC) of Cu and Zn was determined in soil samples collected from layers 0.00-0.10 m and 0.10-0.20 m. The adsorption isotherms of Cu and Zn were carried out based on the methodology suggested by Casagrande et al. (2004). One aliquot of 0.50 g of soil was weighed into a 15-mL Falcon tube; next, 10 mL of CaCl₂ 0.001 mol L⁻¹ solution, at concentrations of 0.00, 0.50, 1.25, 2.50, 5.00, 10.00, 20.00, 40.00, 80.00, 120.00 and 160.00 mg L⁻¹ of Cu and Zn, were added. These concentrations corresponded to 0, 10, 25, 50, 100, 200, 400, 800, 1600, 2400 and 3200 mg of Cu and Zn kg⁻¹ of soil, respectively. This procedure was performed separately for Cu and Zn in triplicate. Samples were stirred for 16 hours in “end-over-end” orbital shaker at 30 rpm; subsequently, they were centrifuged at 2000 g for 10 minutes with an average temperature of 16-26°C, the extracts filtered previously to Cu and Zn determination. Copper and zinc were analyzed in extract through inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES, Perkin-Elmer Optima 7000 DV, EUA). Adsorbed Cu and Zn were found based on the difference between the added amounts and the assessed amounts in the solution.

Next, the adsorption isotherms were built by plotting the amount of the element adsorbed in the ordinate and the balance concentration in the abscissa. Data were adjusted based on the Langmuir model described by Sparks (1995)(Equation 1):

$$q = \frac{k * C_{max} * C_{sol}}{1 + k * C_{sol}} \quad \text{Equation 1}$$

Where: q is the amount of adsorbed ion; C_{max} represents the maximum sorption capacity of the ion; k is the constant related to the affinity of the adsorbent with the adsorbate; C_{sol} is the ion concentration in the solution.

3.2.4 Chemical fractionation of Cu and Zn in clayey and sandy soils in vineyards

The chemical fractionation of Cu and Zn was carried out in soil layers 0.00-0.10 m and 0.10-0.20 m. Samples were air dried, sieved in 2 mm mesh, macerated in porcelain crucible and reserved for Cu and Zn chemical fractionation analysis based on the methodology suggested by Tessier et al. (1979). In order to do so, 1.00 g of soil (in triplicate) was transferred to 50 mL polypropylene tubes. The following sequential extractions were performed in this sample: i) soluble fraction extracted with deionized water (8 mL) (Cu_{Sol} and Zn_{Sol}); ii) exchangeable fraction extracted with $MgCl_2$ 1.0 mol L⁻¹ at pH 7.0 (8 mL) (Cu_E and Zn_E); iii) fraction bond to the minerals, bound to iron and manganese oxides, extracted with 0.04 mol L⁻¹ hydroxylamine hydrochloride ($NH_2OH.HCl$) in 25% acetic acid (v/v) at pH 2.0 (20 mL) (Cu_{Min} and Zn_{Min}); and iv) fraction of bound to organic matter extracted with 0.02 mol L⁻¹ HNO_3 (3 mL) + 30% H_2O_2 (8 mL) + NH_4OAc in 20% HNO_3 (v/v) (5 mL) (Cu_{OM} and Zn_{OM}). The supernatant was separated through centrifugation at 4000 g for 30 minutes; the aliquot was reserved to determine Cu and Zn concentrations in each fraction. Samples were stirred with deionized water and centrifuged between each extraction, the supernatant was discarded. The remaining residues were dried in oven at 65°C for 24 hours at the end of the sequential extraction; next, 0.50 g of dried soil residue was subjected to digestion in concentrate $HF + HClO_4$ to determine Cu and Zn residual fractions (Cu_R and Zn_R). In order to determine the total concentrations, concentrate $HF + HClO_4$ was added to 0.50 g of the dried soil sample (in triplicate) – which was not subjected to sequential Cu and Zn extraction – to digest the sample (Cu_T and Zn_T). All glasses and polypropylene tubes were soaked in 10% HNO_3 solution for 24 hours before the fractionation analysis; subsequently, they were washed in deionized water three times in the row, before they were used.

3.3 STATISTICAL ANALYSIS

The results of isotherms of adsorption and fractions of Cu and Zn were tested for normality through the Shapiro-Wilk test ($W=0.9927$; $p=0.39285$). Next, the results were submitted to variance analysis (ANOVA), being the means of each layer in the different sites of evaluation compared by the Tukey test ($\alpha = 5\%$). Therefore, whenever the effects were meaningful, the differences among the sites were evaluated through orthogonal contrasts, comparing the reference place forest (F) or the native field (NF), with the commercial cultivation sites, that is, vineyards (BV1), (BV2), (BV3) and (BLV3) or vineyards (SV1), (SV2), (SV3) and (SBLV3), always inside of each layer of sampled soil. The variance

analysis was performed and the differences among the proposed contrasts were tested at 5%, 1% and 0.1% of error probability with the F test.

3.4 RESULTS

3.4.1 Copper fraction distribution in clayey and sandy soil in vineyards

The highest Cu_{OM} , Cu_R and Cu_T contents in clayey soils in vineyards BV1, BV2, BV3 and BLV3, and in Forest (F) soil in Bento Gonçalves were observed in the 0.00-0.10 m layer; they decreased in the 0.10-0.20 m layer (Table 1). On the other hand, the highest Cu_{Min} contents in vineyards BV1 and BV2 were observed in layer 0.10-0.20 m. The highest Cu_E , Cu_{Min} , Cu_{OM} , Cu_R and Cu_T contents in vineyards BV3 and BVL3 were found in layer 0.00-0.10 m; they decreased in layer 0.10-0.20 m. However, the Cu_E and Cu_R contents in layer 0.10-0.20 m were higher in vineyards BV3 and BVL3, respectively.

The highest Cu contents were observed in the Cu_R fractions in comparison to fractions Cu_{Sol} , Cu_E , Cu_{Min} and Cu_{OM} in the two soil layers of F and in vineyard BV1 (Table 1). The highest Cu content in layer 0.00-0.10 m in soil of vineyard BV2 was recorded for fraction Cu_{OM} , in comparison to fractions Cu_{Sol} , Cu_E , Cu_{Min} and Cu_R . However, the highest Cu content was observed in fraction Cu_{Min} in layer 0.10-0.20 m, in comparison to fractions Cu_{Sol} , Cu_E , Cu_{OM} and Cu_R . The highest Cu contents were observed in fraction Cu_{Min} in the two soil layers of vineyard BV3 and in layer 0.00-0.10 m of vineyard BVL3 in comparison to fractions Cu_{Sol} , Cu_E , Cu_{OM} and Cu_R . The highest Cu content was observed in the fraction Cu_R in layer 0.10-0.20 m of vineyard BVLE in comparison to fractions Cu_{Sol} , Cu_E , Cu_{Min} and Cu_{OM} .

The highest mean contents of Cu fractions were observed in the soil layers of all vineyards in comparison to what was observed in soil layers of F (Table 1). The highest Cu content was observed in fraction Cu_R in layer 0.00-0.10 m of F soil (Figure 1). The content of Cu_{Min} was higher in the soils of vineyards BV3 and BVL3 than that of fractions Cu_{Sol} , Cu_E , Cu_{OM} and Cu_R .

Table 1. Fractions of copper and zinc in layers of forest (F), vineyard 1 (BV1), vineyard 2 (BV2), vineyard 3 (BV3) and between vineyard 3 line (BLV3) soils, at 0.00-0.10 and 0.10-0.20 m layers, Bento Gonçalves (RS).

Layers (m)	Cu fractions (mg.kg ⁻¹)						CV(%)
	Cu _{Sol}	Cu _E	Cu _{Min}	Cu _{OM}	Cu _R	Cu _T	
F							
0.00-0.10	0.32 Ad ¹	1.36 Ad	2.50 Ad	3.37 Ac	63.81 Ab	71.37 Aa	2.78
0.10-0.20	0.23 Ab	1.29 Ab	1.80 Ab	2.80 Bb	61.84 Bb	67.96 Aa	3.91
CV (%)	4.13	8.83	4.16	23.43	3.63	2.78	
BV1							
0.00-0.10	0.53 Ae	1.56 Ae	5.74 Bd	69.63 Ac	102.72 Ab	180.18 Aa	1.07
0.10-0.20	0.99 Ad	1.70 Ad	38.39 Ac	45.30 Bc	89.00 Ab	175.38 Aa	6.17
CV (%)	3.79	7.85	2.21	3.13	7.83	3.06	
BV2							
0.00-0.10	0.97 Ae	2.16 Ae	43.48 Bd	272.4 Ab	143.67 Ac	462.68 Aa	6.72
0.10-0.20	2.25 Ae	2.44 Ae	116.27 Ab	82.16 Bd	69.45 Ac	272.57 Ba	1.45
CV (%)	2.49	8.89	2.79	6.85	17.22	2.00	
BV3							
0.00-0.10	0.72 Ae	2.62 Be	400.9 Ab	177.78 Ac	83.23 Ad	665.26 Aa	4.67
0.10-0.20	1.78 Af	6.71 Ae	363.30 Bb	93.72 Bc	79.01 Bd	544.52 Ba	0.81
CV (%)	1.31	9.25	1.49	7.89	20.22	3.08	
BLV3							
0.00-0.10	2.59 Af	6.61 Ae	708.8 Ab	285.76 Ac	77.04 Bd	1080.80 Aa	0.04
0.10-0.20	0.56 Ae	2.98 Be	84.28 Bc	26.04 Bd	150.30 Ab	264.18 Ba	3.89
CV (%)	3.84	6.85	0.31	0.25	5.49	0.87	
Layers (m)	Zn fractions (mg.kg ⁻¹)						CV(%)
	Zn _{Sol}	Zn _E	Zn _{Min}	Zn _{OM}	Zn _R	Zn _T	
F							
0.00-0.10	0.19 Ad	1.48 Ad	50.48 Ac	1.22 Ad	65.70 Bb	119.07 Aa	2.09
0.10-0.20	0.15 Af	1.45 Ad	26.95 Bc	0.94 Aef	78.50 Ab	108.00 Ba	0.89
CV (%)	5.77	6.76	2.83	0.90	2.74	0.86	
BV1							
0.00-0.10	0.27 Ad	1.30 Ad	100.33 Ab	0.22 Bd	75.65 Ac	177.78 Aa	1.96
0.10-0.20	0.13 Ac	0.95 Bc	70.59 Bb	2.14 Ac	73.08 Ab	146.89 Ba	2.37
CV (%)	2.38	2.83	4.77	6.58	4.05	0.47	
BV2							
0.00-0.10	0.46 Ad	1.08 Bd	120.33 Ab	3.39 Ad	82.79 Ac	208.05 Aa	5.08
0.10-0.20	0.80 Ad	1.77 Ad	46.46 Bc	0.60 Bd	71.99 Ab	121.61 Ba	2.58
CV (%)	2.47	7.23	7.10	4.96	9.57	1.38	
BV3							
0.00-0.10	0.27 Ae	7.14 Ad	57.68 Ac	0.65 Ae	111.00 Bb	176.75 Aa	1.70
0.10-0.20	0.72 Ae	4.29 Bd	33.75 Bc	0.24 Be	112.44 Ab	151.44 Ba	1.93
CV (%)	3.02	5.07	7.13	1.07	1.51	1.05	
BLV3							
0.00-0.10	0.38 Ae	8.68 Ad	80.42 Ac	1.47 Ae	86.46 Bb	177.41 Aa	1.75
0.10-0.20	0.1 Ae	1.98 Bd	15.98 Bc	0.9 Be	117.03 Ab	136.0 Ba	0.53
CV (%)	2.56	1.86	4.34	21.17	1.99	0.75	

F = native forestry; BV1 = vineyard with the shortest cultivation history; BV2 = vineyard with intermediate cultivation history; BV3 = vineyard with long cultivation history; BLV3 = vineyard with long cultivation history with soil collected between the planting lines. CV = coeficiente de variação. Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas, na coluna, não diferem entre si pelo teste Skott-Knott a 5% de significância. Médias seguidas pelas mesmas letras maiúsculas, na linha, não diferem entre si pelo teste Skott-Knott a 5% de significância. Means followed by the same capital letter in a column and lower case letter in a row do not differ by Tukey's test ($p < 0.05$). CV = coefficient of variation.

The highest Cu_T contents were observed in layer 0.00-0.10 m in the sandy soils of vineyards SV1, SV2, SV3 and SVL3, and in native field (NF) soil in Santana do Livramento; they decreased in layer 0.10-0.20 m (Table 2). The highest Cu_{Min} , Cu_{OM} , Cu_R and Cu_T contents were observed in layer 0.00-0.10 m of all soils in all vineyards; they decreased in layer 0.10-0.20 m (Table 2).

The highest Cu content was observed in fraction Cu_R in comparison to fractions Cu_{Sol} , Cu_E , Cu_{Min} and Cu_{OM} in the two soil layers of vineyard SV1 (Table 2). The highest Cu content in the two layers was observed in fraction Cu_{Min} in comparison to fractions Cu_{Sol} , Cu_E , Cu_{OM} and Cu_R in soils of vineyards SV2 and SV3. For the SBVL3, the highest Cu content was observed in the Cu_R fraction (Table 2).

The highest Cu contents in the two layers were found in vineyard soils in comparison to the NF soil (Table 2). The highest Cu contents were observed in fractions Cu_{Min} and Cu_{OM} in layer 0.00-0.10 m in all vineyards (Figure 2) - Cu_{Min} content in these soils was higher than that of fractions Cu_{Sol} , Cu_E , Cu_{OM} and Cu_R .

Table 2. Fractions of copper and zinc in layers of native field (NF), vineyard 1 (SV1), vineyard 2 (SV2), vineyard 3 (SV3) and between vineyard 3 line (SBLV3) soils, at 0.00-0.10 and 0.10-0.20 m layers, Santana do Livramento (RS).

Layers (m)	Cu fractions (mg.kg ⁻¹)						CV(%)
	Cu _{Sol}	Cu _E	Cu _{Min}	Cu _{OM}	Cu _R	Cu _T	
NF							
0.00-0.10	0.10 Ab ¹	0.31 Ab	0.28 Ab	0.26 Ab	0.41 Ab	1.36Aa	5.63
0.10-0.20	0.03 Ab	0.07 Ab	0.18 Ab	0.06 Ab	0.32 Ab	0.67Ba	2.87
CV (%)	0.27	4.74	0.18	8.67	0.28	3.13	
SV1							
0.00-0.10	0.31 Ae	1.76 Ae	18.36Ac	13.68Ad	2.17 Ab	36.29Aa	1.91
0.10-0.20	0.12 Ad	1.37 Ad	1.2Ac	0.98 Ad	1.99 Bb	5.66Ba	12,22
CV (%)	17.20	5.87	0.17	0.3	7.47	3.74	
SV2							
0.00-0.10	0.90 Ae	2.61 Ae	62.67 Ab	11.89Ad	19.60 Ac	97.68 Aa	2.15
0.10-0.20	0.13 Ae	0.18 Ae	13.74Bb	1.40Bd	4.16Bc	19.61Ba	0.75
CV (%)	0.98	7.72	0.69	15.57	5.04	0.97	
SV3							
0.00-0.10	0.95 Ae	1.30 Ae	129.24 Ab	26.12 Aad	44.50Ac	202.11 Aa	0.23
0.10-0.20	0.89 Ae	2.72 Ae	13.3 Bc	1.28 Bd	39.90Bb	58.09 Ba	0.93
CV (%)	3.65	8.71	1.09	0.89	0.4	0.36	
SBLV3							
0.00-0.10	0.84 Ae	3.50Ae	64.64Ab	18.91 Ad	25.02Ac	112.94 Aa	0.29
0.10-0.20	0.78 Ad	1.38 Ad	7.04Bc	0.22Bd	13.82Bb	23.24 Ba	8.72
CV (%)	9.21	2.80	2.73	0.71	5.53	0.38	
Layers (m)	Zn fractions (mg.kg ⁻¹)						CV(%)
	Zn _{Sol}	Zn _E	Zn _{Min}	Zn _{OM}	Zn _R	Zn _T	
NF							
0.00-0.10	0.45 Ae	0.48 Ac	8.64Ab	1.2Ac	0.47Bd	11.24Aa	0.76
0.10-0.20	0.24 Ad	0.37 Ac	7.4Bb	0.64Bc	0.45 Ac	9.10Aa	0.27
CV (%)	0.65	0.4	0.91	0.87	0.24	0.56	
SV1							
0.00-0.10	1.16 Af	3.25 Ad	32.58 Ab	0.93 Ae	12.13Ac	50.05 Aa	3.01
0.10-0.20	0.65 Ac	1.16Bc	6.33Bb	0.70Bc	6.84Bb	15.68 Ba	8.34
CV (%)	0.00	1.17	3.02	2.23	14.98	3.69	
SV2							
0.00-0.10	1.22 Ae	3.28Ad	28.70 Ab	1.22 Ae	29.27Ac	63.69 Aa	0.58
0.10-0.20	0.86 Ae	1.11Bd	11.98Bb	0.45Be	5.92Bc	20.32 Ba	17.70
CV (%)	0.63	9.34	0.88	0.53	1.15	0.89	
SV3							
0.00-0.10	1.38Af	4.10 Ad	50.68 Ab	0.76 Ae	12.13Ac	69.62Aa	0.17
0.10-0.20	0.73 Ad	0.76 Bd	5.9 Bc	0.18 Bd	6.84Bb	14.41 Ba	7.67
CV (%)	0.87	1.17	3.02	2.23	14.98	3.69	
SBLV3							
0.00-0.10	2.67 Ae	3.17Ad	22.36 Ab	0.22 Ae	10.73Ac	39.15 Aa	1.31
0.10-0.20	0.12 Ad	0.18 Bd	3.75 Bc	0.01 Bd	5.46Bb	9.52 Ba	5.71
CV (%)	0.23	17.31	0.4	0.06	7.64	1.01	

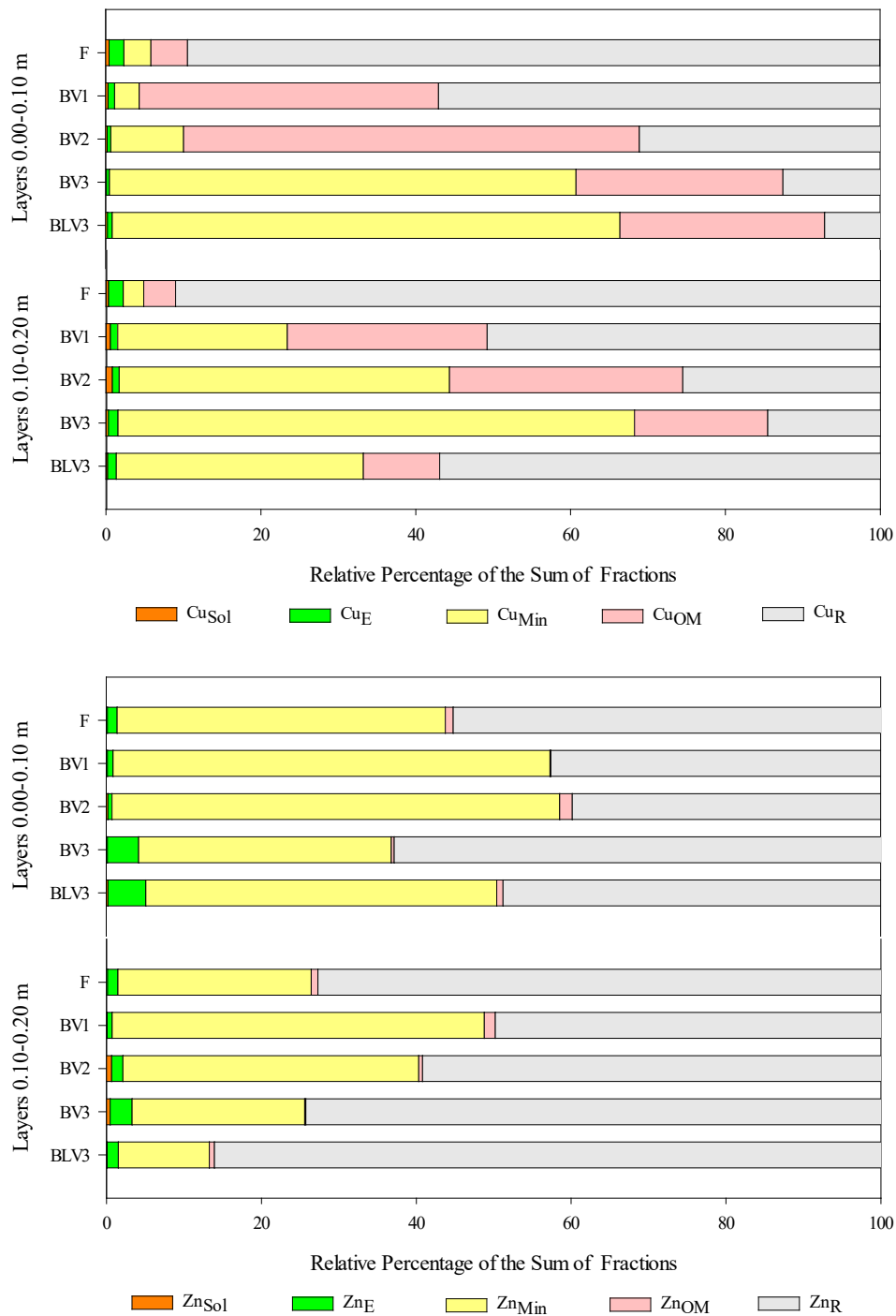
NF = native field; SV1 = vineyard with the shortest cultivation history; SV2 = vineyard with intermediate cultivation history; SV3 = vineyard with long cultivation history; SBLV3 = vineyard with long cultivation history with soil collected between the planting lines. CV = coeficiente de variação. Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas, na coluna, não diferem entre si pelo teste Skott-Knott a 5% de significância. Médias seguidas pelas mesmas letras maiúsculas, na linha, não diferem entre si pelo teste Skott-Knott a 5% de significância. Means followed by the same capital letter in a column and lower case letter in a row do not differ by Tukey's test ($p < 0.05$). CV = coefficient of variation.

3.4.2 Zn fraction distribution in clayey and sandy soil in vineyards

The highest Zn_E , Zn_{Min} , Zn_{OM} and Zn_T contents were observed in layer 0.00-0.10 m in the clayey soils of vineyards BV1, BV2, BV3 and BLV3, and in Forest (F) soil in Bento Gonçalves; they decreased in layer 0.10-0.20 m in F soil (Table 1). Fraction Zn_R was the exception for F, B3 and BLV3; its highest Zn content was observed in layer 0.10-0.20 m. The highest Zn_E , Zn_{Min} , Zn_R and Zn_T contents were found in layer 0.00-0.10 m in the soil of vineyard BV1; they decreased in layer 0.10-0.20 m. The highest Zn contents in this soil BV1 were observed in layer 0.10-0.20 m in fraction Zn_{Min} and Zn_R . The highest Zn_{Min} , Zn_{OM} and Zn_T contents in the soil of vineyard BV2 were observed in layer 0.00-0.10 m; they decreased in layer 0.10-0.20 m. The highest Zn contents in this soil BV2 were observed in fractions Zn_R in layer 0.10-0.20 m. The highest Zn_E , Zn_{Min} , Zn_{OM} and Zn_T contents in soils of vineyards BV3 and BVL3 were found in layer 0.00-0.10 m; they decreased in layer 0.10-0.20 m. The highest Zn contents in these soils BV3 and BLV3 were observed in layer 0.10-0.20 m, in fraction Zn_R .

The highest Zn contents were observed in fraction Zn_R in comparison to fractions Zn_{Sol} , Zn_E , Zn_{Min} and Zn_{OM} , in the two soil layers of F and of vineyards BV3 and BVL3 (Table 1). On the other hand, the highest Zn content was found in fraction Zn_{Min} in layer 0.00-0.10 m in the soils of vineyards BV1 and BV2, in comparison to fraction Zn_{Sol} , Zn_E , Zn_{OM} and Zn_R . The highest mean contents of all Zn fractions were observed in the two soil layers of all vineyards in comparison to the F soil (Table 1). The highest Zn content was observed in fractions Zn_R in layer 0.00-0.10 m of the F site and of vineyards BV1 and BV2 (Figure 1). The Zn_R content was higher in soils of vineyards BV3 and BVL3 than those recorded for fractions Zn_{Sol} , Zn_E , Zn_{Min} and Zn_{OM} .

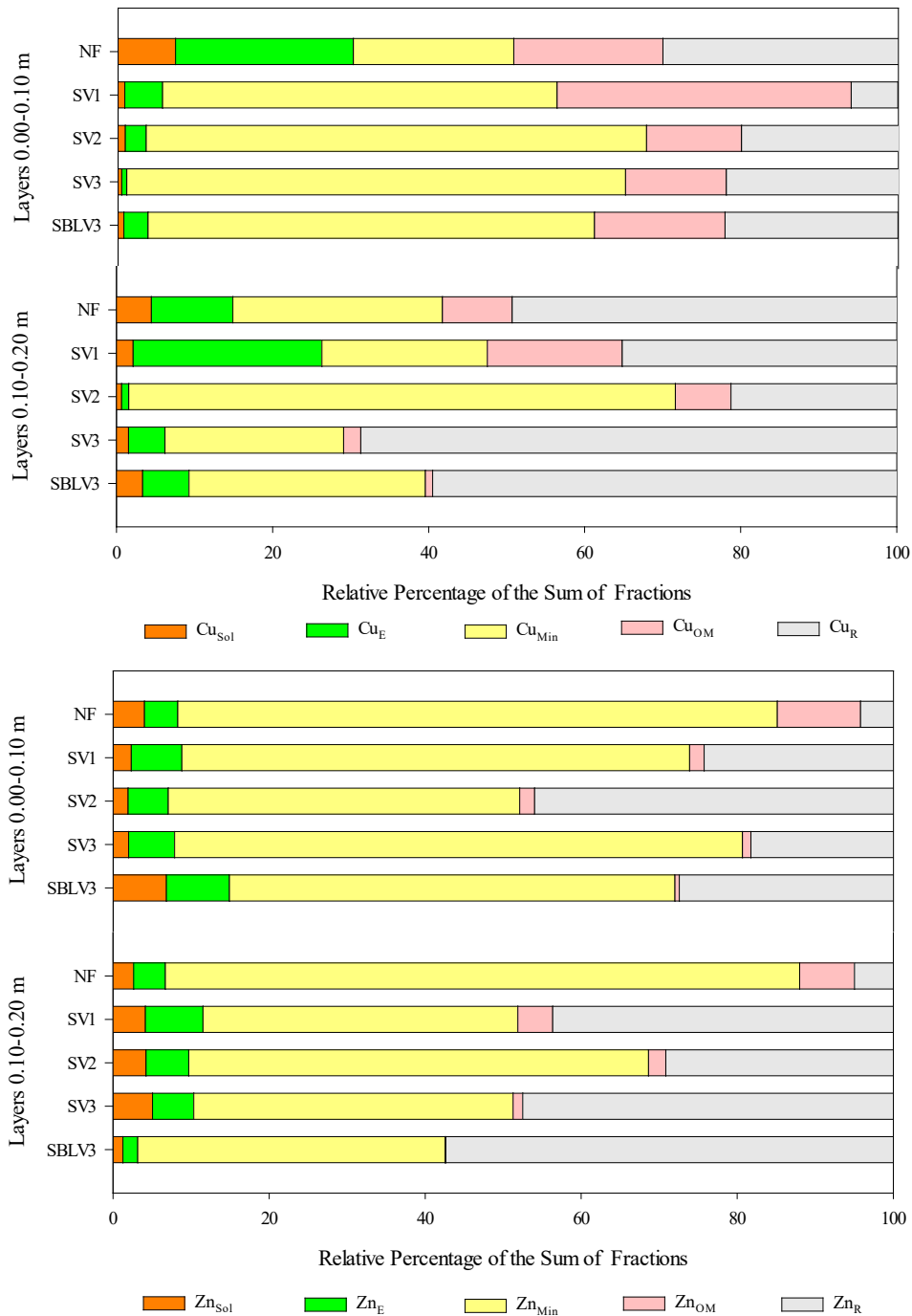
Figure 1. Average percentage distribution of Cu and Zn fractions in forest soils layers (F), vineyard 1 (BV1), vineyard 2 (BV2), vineyard 3 (BV3) and between vineyard 3 lines (BLV3). Bento Gonçalves (RS).



The highest Zn_E , Zn_{Min} , Zn_{OM} and Zn_T contents were observed in layer 0.00-0.10 m in the sandy soils of vineyards SV1, SV2, SV3 and SBVL3, and in the native field soil (NF) in Santana do Livramento; they decreased in layer 0.10-0.20 m (Table 2). The highest Zn contents in the two NF soil layers and in vineyard soils were observed in fraction Zn_{Min} in comparison to fractions Zn_{Sol} , Zn_E , Zn_{OM} and Zn_R . The highest mean contents of all Zn

fractions were found in the two layers of vineyard soils in comparison to the NF soil. Soil in layer 0.00-0.10 m presented the highest Zn rate in fraction Zn_{Min} in the NF soil and in all vineyards (Figure 2).

Figure 2. Average percentage distribution of Cu and Zn fractions in the soils layers of the native field (NF), vineyard 1 (SV1), vineyard 2 (SV2), vineyard 3 (SV3) and between vineyard 3 lines (SBLV3). Santana do Livramento (RS).



3.4.3 Accumulation of Cu and Zn fractions in clayey and sandy soils in vineyards

The orthogonal contrast analysis has shown that clayey (BV) and sandy soils (SV) did not evidence differences in the mean contents of all Cu and Zn fractions in the two layers in the vineyards in comparison to the F and NF soils (Table 3 and 4). However, clayey soils (BV) have shown differences in the mean contents of all Cu and Zn fractions, only in the most superficial layer (0.00-0.10 m), in crop rows in vineyards, in comparison to that recorded between rows (Table 3). Besides, there were differences in the mean contents of all Cu and Zn fractions in the two layers between crop rows in vineyards in clayey (BV) and sandy (SV) soils in comparison to the F and NF soils (Tables 3 and 4).

Table 3. Orthogonal contrasts between Cu and Zn fractions of an of the forest (F), vineyards (BV) and between line vineyards 3 (BVL3) soils, at 0.00-0.10 and 0.10-0.20 m layers, Bento Gonçalves (RS).

Contrasts	Cu fractions					
	Cu _{Sol}	Cu _E	Cu _{Min}	Cu _{OM}	Cu _R	Cu _T
	0.00-0.10 m					
F vs BV	ns	ns	ns	ns	ns	ns
BVL3 vs BV	***	***	***	***	***	***
BVL3 vs F	***	***	***	***	***	***
	0.10-0.20 m					
F vs BV	ns	ns	ns	ns	ns	ns
BVL3 vs BV	ns	ns	ns	ns	ns	ns
BVL3 vs F	***	***	***	***	***	***
Contrasts	Zn fractions					
	Zn _{Sol}	Zn _E	Zn _{Min}	Zn _{OM}	Zn _R	Zn _T
	0.00-0.10 m					
F vs BV	ns	ns	ns	ns	ns	ns
BVL3 vs BV	***	***	***	***	***	***
BVL3 vs F	***	***	***	***	***	***
	0.10-0.20 m					
F vs BV	ns	ns	ns	ns	ns	ns
BVL3 vs BV	ns	ns	ns	ns	ns	ns
BVL3 vs F	***	***	***	***	***	***

The variance analysis was performed and the differences among the proposed contrasts were tested at 5%, 1% and 0.1% of error probability with the F test. *significant at 5%; **significant at 1%; ***significant at 0.1%; ns = no significant.

Table 4. Orthogonal contrasts between Cu and Zn fractions of an of the native field (NF), vineyards (SV) and Between line vineyards (SBVL3) soils, at 0.00-0.10 and 0.10-0.20 m depth, Santana do Livramento (RS).

Contrasts	Cu fractions					
	Cu _{Sol}	Cu _E	Cu _{Min}	Cu _{OM}	Cu _R	Cu _T
	0.00-0.10 m					
NF vs SV	ns	ns	ns	ns	ns	ns
SBVL3 vs SV	ns	ns	ns	ns	ns	ns
SBVL3 vs NF	***	***	***	***	***	***
	0.10-0.20 m					
NF vs SV	ns	ns	ns	ns	ns	ns
SBVL3 vs SV	ns	ns	ns	ns	ns	ns
SBVL3 vs NF	***	***	***	***	***	***
Contrasts	Zn fractions					
	Zn _{Sol}	Zn _E	Zn _{Min}	Zn _{OM}	Zn _R	Zn _T
	0.00-0.10 m					
NF vs SV	ns	ns	ns	ns	ns	ns
SBVL3 vs SV	ns	ns	ns	ns	ns	ns
SBVL3 vs NF	***	***	***	***	***	***
	0.10-0.20 m					
NF vs SV	ns	ns	ns	ns	ns	ns
SBVL3 vs SV	ns	ns	ns	ns	ns	ns
SBVL3 vs NF	*	*	*	*	*	*

The variance analysis was performed and the differences among the proposed contrasts were tested at 5%, 1% and 0.1% of error probability with the F test. *significantat 5%; **significantat 1%; ***significantat 0.1%; ns = no significant.

3.4.4 Adsorption isotherms of Cu and Zn in clayey and sandy soils in vineyards

The highest maximum adsorption capacities (MAC) of Cu (MAC-Cu) and Zn (MAC-Zn) were observed in younger vineyards (BV1), with the values of 3,560 mg Cu kg⁻¹ and 4,619 mg Zn kg⁻¹ in clayey soils in Bento Gonçalves, consequently, they recorded the shortest cultivation time and the lowest fungicide application rates (Figures 3 and 4).

The highest maximum adsorption capacities (MAC) of Cu (MAC-Cu) were observed in vineyard with long cultivation history (SV3), with the value of 1,873 mg Cu kg⁻¹ and the highest maximum adsorption capacities (MAC) of Zn (MAC-Zn) were observed in SBLV3 1,044 mg Zn kg⁻¹ in sandy soil in Santana do Livramento.

The lowest MAC-Cu and MAC-Zn values were observed in the oldest vineyards (BV3), with the values of 2,287 mg Cu kg⁻¹ and in 2,364 mg Zn kg⁻¹ in clayey soils in Bento Gonçalves, which recorded the longest history of fungicide (Cu and Zn-based) application (Figures 3 and 4).

The lowest MAC-Cu and MAC-Zn values were observed in the native field (NF), with the values of 828 mg Cu kg⁻¹ and in 815 mg Zn kg⁻¹ in sandy soils in Santana do Livramento, which has not recorded the history of fungicide (Cu and Zn-based) application (Figures 3 and 4). The highest MAC-Cu and MAC-Zn values were found in the most

superficial layer (0.00-0.10 m) in clayey and sandy soils of all vineyards (Figures 3 and 4), compared to the other vineyard areas (Figures 3 and 4).

Figure 3. Cu/Zn adsorption isotherms in forest soils (a), vineyard 1 (b), vineyard 2 (c), vineyard 3 (d) and between vineyard 3 lines (e), in layers 0.00-0.10 and 0.10-0.20 m, Bento Gonçalves (RS). The curves shown represent the adjustment by the Langmuir model. MAC-Cu/Zn = maximum Cu/Zn adsorption capacity.

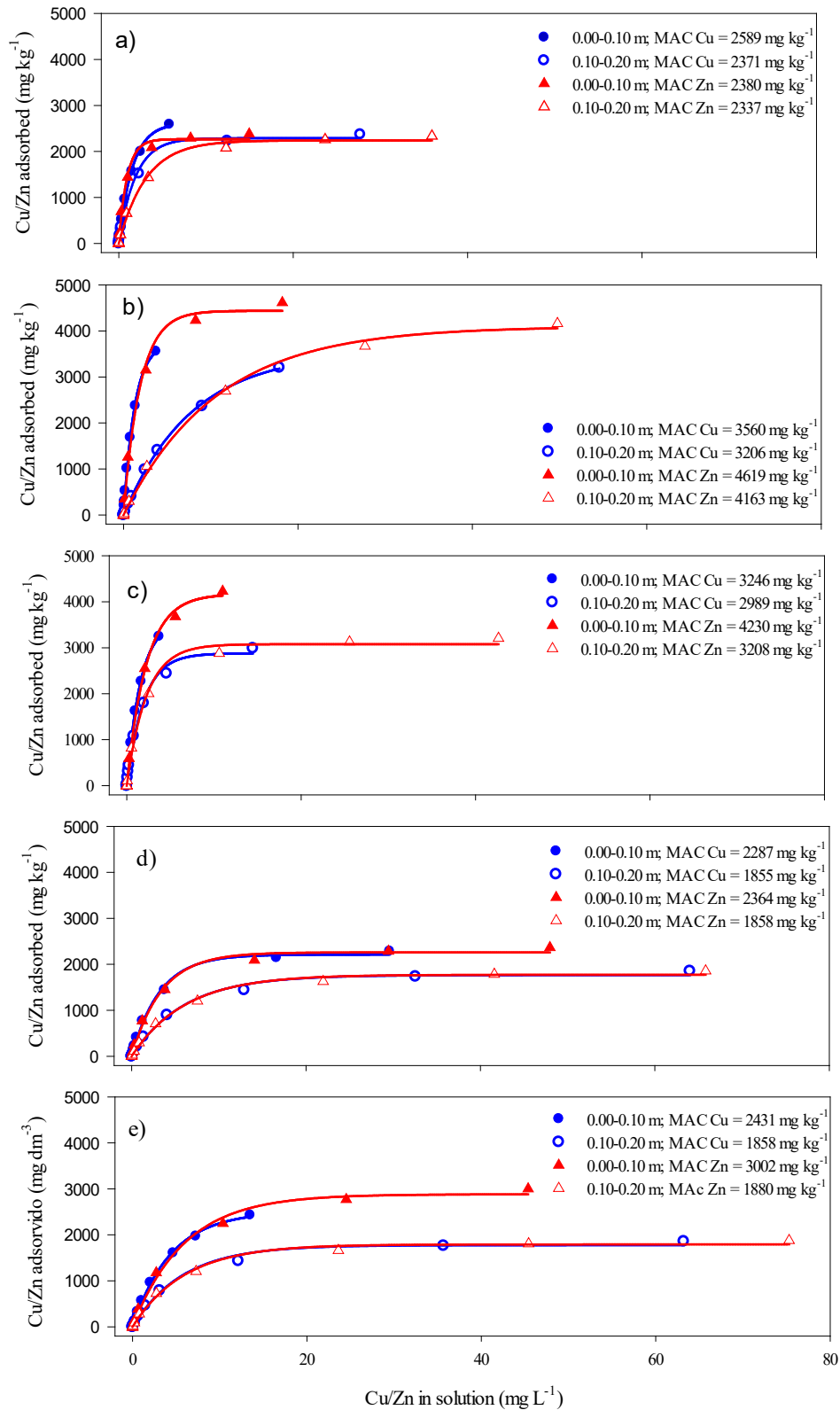
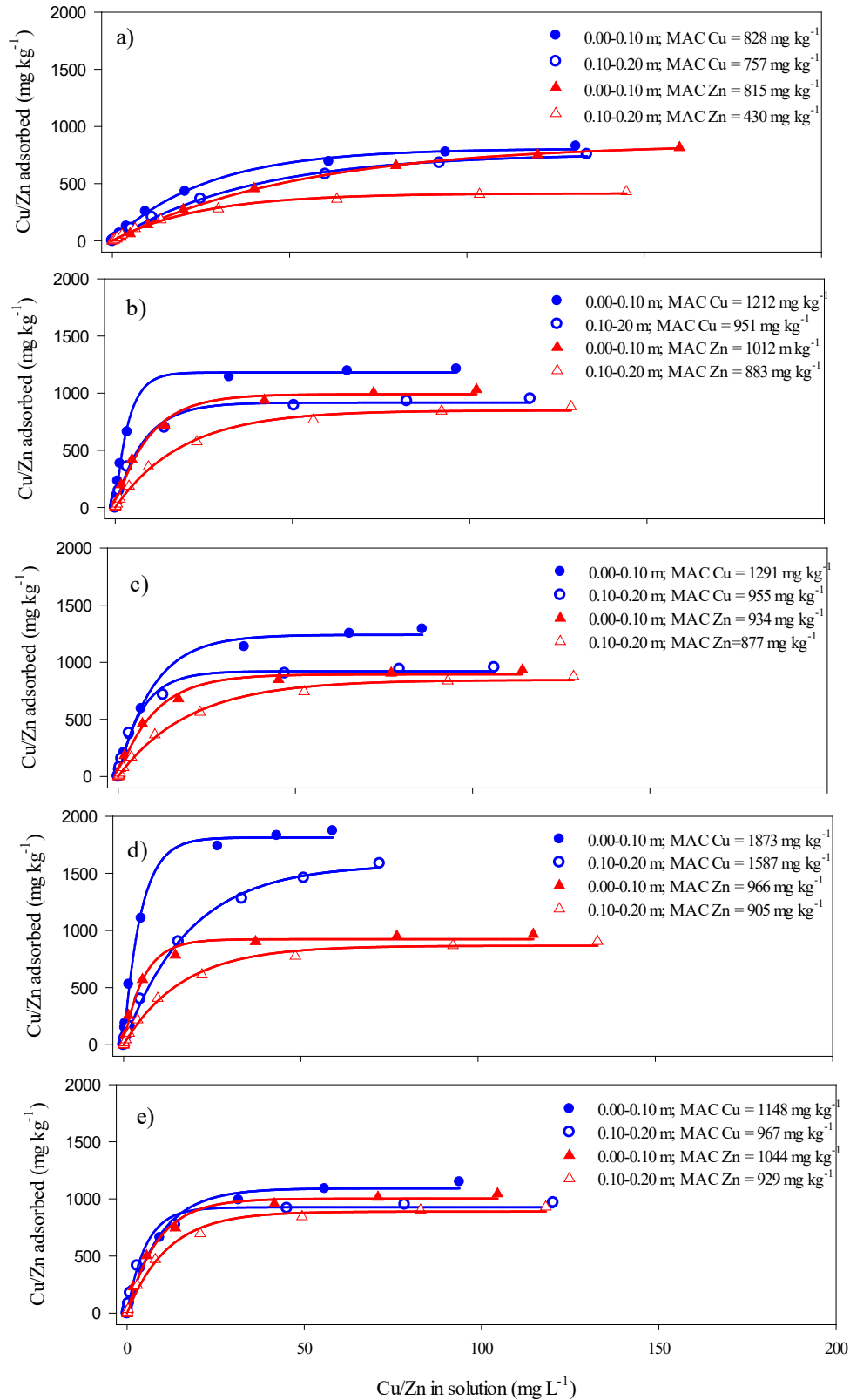


Figure 4. Cu/Zn adsorption isotherms in native field soils (a), vineyard 1 (b), vineyard 2 (c), vineyard 3 (d) and between vineyard 3 (e) lines, at layers 0.00-0.10 and 0.10-0.20 m. Santana do Livramento (RS). The curves shown represent the adjustment by the Langmuir model. MAC-Cu/Zn = maximum Cu/Zn adsorption capacity.



3.5 DISCUSSION

3.5.1 Accumulation of Cu and Zn fractions in clayey and sandy soils in vineyards

Vineyard soils can have high total Cu and Zn content. In the soils of vineyards in Bento Gonçalves the total Cu contents ranged from 180.18 to 1080.80 mg kg⁻¹. In the vineyard soils in Santana do Livramento, the total Cu levels ranged from 36.29 to 202.11 mg kg⁻¹. The total levels of Zn in the soils of vineyards in Bento Gonçalves ranged from 177.78 to 208.05 mg kg⁻¹ and in the soils of vineyards in Santana do Livramento the levels were from 50.05 to 69.62 mg kg⁻¹. In vineyard soils in France, total Cu contents of 398 mg kg⁻¹ have been reported (Chaignon and Hinsinger, 2003). In Italy, studies carried out in vineyards report total Cu contents of 372 mg kg⁻¹ (Dell'Amico et al., 2008), 583 mg kg⁻¹ in vineyards in Spain (Fernández-Calviño et al., 2008) and 249 mg kg⁻¹ of total Cu in vineyard soils in Australia (Pietrzak and McPhail 2004). In southern Brazil, Korchain et al. (2020) and collaborators observed total levels of Cu and Zn of 1.938 and 172 mg kg⁻¹, respectively. Other studies in the same region report total Cu levels of 660 mg kg⁻¹ (Casali et al., 2008), the increase in the total Cu and Zn levels in vineyards in the world are variable, but they happen, usually, because of the continued use of fungicides that have in the composition Cu and Zn for the control of fungal diseases in vineyards (Brunetto et al. 2017).

The highest accumulation of Cu and Zn in all fractions in clayey and sandy soils of the oldest vineyards can be attributed to the larger number of leaf fungicide (with Cu- and Zn-based fungicides) applications (Giroto et al., 2017; Tiecher et al., 2018). The oldest vineyards cultivated in clayey (BV3) and sandy (SV3) soils recorded more than 35 years of fungicide application history. Approximately 20 applications of fungicide were recorded per year in each vineyard. Part of Cu and Zn in the soil of these vineyards may have derived from fertilizers addition, mainly from the organic fertilizers that often have significant concentrations of heavy metals, such as Cu and Zn (Yamamoto et al., 2018). Fertilizers are often applied in the soil of all vineyards that do not have nutrient enough to fulfil grapevines' demands, mainly for N, P and K (Brunetto et al., 2018).

The highest accumulation of Cu and Zn fractions in the 0.00-0.10 m layer, in clayey and sandy soils cultivated with grapevines resulted from the unidirectional ability of leaf Cu-Zn-based fungicide application, since part of these two heavy metals can be deposited on grapevines shoot, whereas the remaining part of them can have direct impact on the soil (Brunetto et al., 2014). Because these fungicides have contact action, part of Cu and Zn

deposited on grapevines shoot can be washed by rain water and reach the soil (Brunetto et al., 2016). In addition, vineyard leaves and branches (pruned and/or senescent) deposition can contribute to increase Cu and Zn content in vineyards soils, since they have these two heavy metals in their tissue (Qi et al., 2014; Tiecher et al., 2018).

Furthermore, clayey and sandy soils in the selected vineyards were not tilled to avoid mechanical damage to grapevines' root system; it prevented the incidence of root fungal diseases, such as Phylloxera (*Daktulosphairavitifoliae*), which is quite common in vineyards located in subtropical climate regions where rainfall is frequent and temperatures are high (Campillo-Cora et al., 2019). Moreover, soil tillage is avoided in order to reduce organic matter oxidation and erosion, mainly in vineyards located in wavy relief sites (Shi et al., 2018). Soil cover plant species, be them native or annually sown, grow in grapevine sites, and it favors the absorption and accumulation of nutrients, including Cu and Zn, in these plants' shoot. Cover plant waste was deposited on the soil and left to decompose on its surface; it also boosted Cu and Zn content increase in surface layers (Cutillas-Barreiro et al., 2017). These residues may have diminished the flow of surface rain water, and it may also have stimulated the maintenance of Cu and Zn contents in the most superficial layers (Brunetto et al., 2016; Zhao et al., 2019).

3.5.2 Distribution of Cu and Zn fractions in clayey and sandy soils in vineyards

The highest Cu contents in the clayey soils of vineyards observed in fraction Cu_{OM} can be explained by the highest organic matter content in it, in comparison to the sandy soils in vineyards. Soils presenting the highest organic matter contents also account for the largest number of functional groups, such as carboxylic and phenolic OH of humid substances – they potentiate Cu complexation, as observed in figures 1 and 2 of the present study (He et al., 2017; Zhou et al., 2018). On the other hand, the highest Cu contents observed in fraction Cu_{Min} , in all layers of sandy soils in vineyards. This fraction is reported as the most important in Cu sorption in soils of an acidic nature and with not very high OM content (Yu et al., 2004; Casalli et al., 2008), can be attributed to the saturation of organic matter functional groups that have presented lower Cu content in clayey soils. Whenever it happens, the remaining Cu can be adsorbed by functional groups of inorganic particles, mainly of clay and minerals 2:1 and 1:1, such as OH group of kaolinite and Fe, Al and Mn oxides, oxyhydroxides and hydroxides and by amorphous silicates that often take place in sandy soils (Romero-Freire et al., 2017; Telkapalliwar et al., 2018).

The highest Cu accumulation, mainly of Cu_{OM} , in the most superficial layer of clayey and sandy soils in vineyards resulted from the fact that Cu has electronic configuration $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$. Such configuration makes this element highly reactive with decomposing organic matter functional groups, as well as with organic matter in soil with S and N, and with carboxylic and phenolic functional groups (Couto et al., 2016; Refaey et al., 2017; Zhang et al., 2017). This process diminishes desorption and, consequently, the mobility of this element in the soil.

Copper migration from the surface layer (0.00-0.10 m) to the layer (0.10-0.20 m) was mainly observed through the highest Cu content in Cu_{Min} fraction both in clayey and sandy soils in the vineyards. It may have happened due to the saturation of organic matter functional groups found in the surface layer and in inorganic particles (Huang et al., 2016; Wen et al., 2018; Feizi et al., 2018), especially in the clayey soil. For the sandy soil, Cu migration was facilitated due its sandy silty texture, low OM contents and the presence of 1:1 clay mineral (Kaolinite) (Brunetto et al., 2018). Furthermore, migration is boosted by reduced pH values in deeper soil layers (Read et al., 2016; Brunetto et al., 2018), since it favors Cu adsorption due to decreased negative charge in the soil, which, in its turn, increases Cu bioavailability (Borah et al., 2020). On the other hand, Cu adsorption along with mineral constituents in the soil, often present high-specificity ligations and higher pH values, due to electrostatic adsorption, at first. Next, it boosts the formation of hydrolyzed metallic species that later form the inner-sphere complex (McBride, 1989) due to the higher electronegativity of Cu in comparison to Zn. Thus, higher pH values determine the prevalence of negative loads of soil solid-phase constituents and the adsorption of cations, which favors Cu increase (Fan et al., 2016). Changes in pH can affect the chemical features of mineral constituents in soil solid phase, whose charges are pH-dependent. Thus, lower pH values impair Cu adsorption (Borah et al., 2020).

The highest Zn contents in fractions Zn_{Min} and Zn_{R} in all layers of clayey and sandy soils in vineyards can be attributed to the high affinity and reactivity between Zn and mineral constituents solid phase of the soil (Tiecher et al., 2016; Brunetto et al., 2018; Liu et al., 2019; Hammerschmitt et al., 2020). These fractions are more stable and featured by low Cu availability and mobility in the soil (Formentini et al., 2015). In the presence of high Cu content, Zn remains mainly adsorbed on the functional groups of the mineral fraction as iron oxides and at the edges of phyllosilicate clay minerals (Pérez-Novo et al., 2011). Such a feature can minimize the environmental contamination potential of Zn in the soil, but also reduce its toxicity in plants, for example, in grapevines or even in implanted soil cover species

or in species coexisting in vineyards (Tiecher et al., 2016; Brunetto et al., 2018; Beygi and Jalali, 2019). However, Zn has migrated to the deepest layer (0.10-0.20 m) and it mainly increased in fraction Zn_{Min} . This process may have happened due to Zn migration in soil profile through water flow, mainly through macro-pores, since part of Zn tends to remain in soil solution in its free form (Zn^{+2}) or in soluble ionic pairs in the form of labile complexes (Zhou et al., 2020). Besides, both Zn and Cu can be bound to molecular weight organic acids, such as malate, citrate and oxalate, and increase its mobility in soil profile (Zhao et al., 2015) – a fact that can change the balance between metals in the labile form in the solid phase and in soil solution (Liu et al., 2016). In addition, Zn mobility may have been facilitated by soil pH decrease in the deepest layer (0.10-0.20 m), which may have contributed to the formation of less stable complexes between Zn and the functional groups of organic fractions and soil minerals (Meng et al., 2018), pH is one of the main factors reacting to Zn bioavailability in the soil because a slight change in its value can trigger great changes in the distributions of Zn fractions in the soil (Lahori et al., 2017; Khoshgoftarmanesh et al., 2018).

The total content of bioavailable Zn fractions (Zn_{Sol} and Zn_E) decreased in the soils in the two oldest vineyards. Gusiatin and Kulikowska (2016) also observed decreased Zn mobility in soils due to cultivation time; however, it did not affect the Cu_E content. Never the less, rise in the Zn_E fraction, which is a bioavailable fraction, in the deepest soil layer in the vineyards (0.10-0.20 m) increased the potential contamination of subsurface water (Adimalla, 2019). However, increase in the Zn_E fraction in the surface layer, where grapevine roots and soil cover plant species are located in crop rows and between rows, can potentiate the toxicity in plants (Tiecher et al., 2016). Different from Cu, the sum of bioavailable Zn fractions (Zn_{Sol} and Zn_E) was higher in all soils, and it can point towards higher Zn solubility than Cu solubility (Josko et al., 2019).

3.5.3 Maximum adsorption capacities of Cu and Zn

The highest MAC values recorded for Cu and Zn in clayey soils in vineyards in Bento Gonçalves (RS), in comparison to values recorded for these variables in sandy soils in vineyards in Santana do Livramento (RS), can be explained by the highest organic matter and clay contents in these soils, mainly in the surface layer (0.00-0.10 m). This outcome can be attributed to the great affinity of metallic ions, among them Cu and Zn, with the functional groups of mineral constituents in the solid phase, including the ones found in organic matter, such as carboxyl, hydroxyl, aldehyde, ketone, ester, amino, nitro and thiol (Shi et al., 2018;

Kwiatkowska-Malina, 2018; Ondrasek et al., 2019). Thus, the increased MAC of these metallic ions is expected to lead to lower Cu and Zn availability (Ortiz-Soto et al., 2019). Such a decreased availability can reduce the toxicity of these elements in plants (Schellekens et al., 2017; Ondrasek et al., 2018), as well as reduce Cu and Zn transference potential through soil solution in their most labile forms and through surface flow and soil profile percolation, which, in its turn, has reduced the likelihood of contamination of surface water adjacent to vineyards or even of subsurface groundwater located closer to soil surface (Luque-Espinar et al., 2018; Liang et al., 2019).

It is important highlighting that clayey soils of vineyards in Bento Gonçalves County (RS) showed that Cu only presented MAC higher than that of Zn in F, assumingly due to the greater availability of sorption sites found in functional groups of soil organic and inorganic particles (Petrović et al., 2017; Zhang et al., 2017; Noulas et al., 2018). However, MAC-Zn was higher in the other sites BV1, BV2, BV3 and BLV3, and it can be explained by the saturation of the SOM adsorption site by Cu (Tiecher et al., 2016).

Copper and Zinc MAC values in clayey soils in Bento Gonçalves County (RS) and in sandy soils in Santana do Livramento County (RS) observed in the vineyards (Figures 1 and 2) have pointed out that the adsorption reactions to Cu and Zn presented in the Langmuir model have taken into account at least two different phases. The lowest amount of Cu and Zn added in the first phase are almost fully absorbed to the soil, only low Cu and Zn remain in the solution (Brunetto et al., 2014; Tiecher et al., 2017). On the other hand, the amount of Cu and Zn exceeds the amount of sorption sites available in the second phase due to the almost full saturation of the adsorption of soil reactive particles; thus, more Cu and Zn remain in the solution (Gatiboni et al., 2008; Tiecher et al., 2018). Besides, it was observed that all adsorption isotherms presented non-linear adjustment – varying sorption degrees between soils. However, there was higher Zn concentration in soil solution in comparison to Cu, either in clayey soils in vineyards in Bento Gonçalves or in sandy soils in Santana do Livramento. This finding can suggest that Cu strongly interacts with soil reactive surfaces in comparison to Zn (Argyraki et al., 2017). It is worth highlighting that the lowest MAC-Cu/Zn values were observed in the deepest layer (0.10-0.20 m) in all assessed sites (Tables 3 and 4). This outcome can be attributed to the lower contents of organic matter and to the low pH values in soils in this layer, since it boosts the fast saturation by Cu and Zn in adsorption sites, mainly in those that derive from soil inorganic reactive particles such as clay minerals, and Fe and Al oxides (Groenenberg & Lofts, 2014; Peng et al., 2018).

Soil between crop rows in vineyards BLV3 and SBLV3 presented the highest MAC-Cu and MAC-Zn values, mainly because these locations showed the lowest contents of Cu and Zn fractions in the two assessed layers when they were compared to soil layers in crop rows in the oldest vineyards (BV3 and SV3). Thus, more Cu and Zn adsorption reactive sites were eager for adsorption, and it justified the higher MAC values (Tiecher et al., 2018).

3.6 CONCLUSION

The highest accumulations of Cu and Zn fractions have happened in the most superficial soil layers in the oldest vineyards, which were installed in clayey and sandy soils. These vineyards have longer cultivation history and history of application of inputs that have the two assessed heavy metals in their composition.

Most Cu was distributed in the organic fractions (Cu_{OM}) – which is less stable – in the most surface layer of clayey soils in vineyards. However, most Cu in the deepest layer was distributed in the mineral fraction (Cu_{Min}) – which is more stable –; it has reduced the toxicity potential and water contamination. With respect to Zn, its highest contents were observed in the residual fraction (Zn_R) – which is the most recalcitrant and stable form – in the soil of the two assessed layers. On the other hand, most Cu and Zn in the two layers of sandy soils in the vineyards was distributed in the mineral fraction (Cu_{Min} and Zn_{Min}), which is more stable.

The highest maximum adsorption capacities of Cu and Zn (MAC-Cu and MAC-Zn) are observed in the surface layer of clayey and sandy soils of vineyards. Clayey soils presented higher MAC-Cu and MAC-Zn than sandy soils, mainly because of the higher organic matter content in them. MAC-Cu and MAC-Zn have decreased due to vineyard age; the highest values were observed between crop rows in the vineyards.

APÊNDICE A. Main physical and chemical characteristics of the forest (F), vineyard 1 (BV1), vineyard 2 (BV2), vineyard 3 (BV3) and between line vineyard 3 soils (BLV3), at 0.00-0.10 and 0.10-0.20 m layers, Bento Gonçalves (RS).

Characteristics	F		BV1		BV2		BV3		BLV3	
	Layers (m)									
	0.00-0.10	0.10-0.20	0.00-0.10	0.10-0.20	0.00-0.10	0.10-0.20	0.00-0.10	0.10-0.20	0.00-0.10	0.10-0.20
Clay (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾	261	261	182	182	342	342	301	301	301	301
Organic matter (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾	62.27	24.72	51.64	28.49	73.19	23.83	23.69	15.98	34.78	11.94
pH in water ⁽²⁾	6.32	6.2	6.94	6.76	7.00	6.87	6.29	6.03	6.16	6.30
SMP index ⁽²⁾	6.75	6.77	7.24	6.83	7.15	6.86	6.82	6.87	6.63	6.96
Cu (mg dm ⁻³) ⁽²⁾	0.13	0.33	2.06	3.035	5.19	6.06	19.79	17.94	41.45	4.54
Zn (mg dm ⁻³) ⁽²⁾	25.75	9.41	45.67	30.91	56.42	16.13	40.30	14.96	57.15	6.80
P (mg dm ⁻³) ⁽²⁾	12.45	4.4	232.46	79.2	212.11	13.19	20.49	14.17	33.4	14.04
K (mg dm ⁻³) ⁽²⁾	215.33	48	339.5	264.83	233.16	180.33	157	93.5	196.66	125.16
Ca (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	3.74	2.62	2.99	2.32	4.87	3	1.61	1.32	1.61	1.32
Mg (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	0.99	0.36	1.02	1.15	1.42	1.40	1.09	1.08	1.09	1.08
Al (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H+Al (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	1.84	1.81	1.06	1.69	1.19	1.61	1.69	1.6	2.13	1.45
Effective CEC (cmol _c dm ⁻³)	5.28	3.11	4.88	4.16	6.88	4.87	3.11	2.65	0.50	0.32
CEC pH _{7.0} (cmol _c dm ⁻³)	7.12	4.93	5.95	5.84	8.07	6.48	4.80	4.25	2.64	1.77
Aluminum saturation (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Base saturation (%)	74.08	62.74	82.11	70.7	85.15	74.98	63.68	62.31	19.02	18.03

⁽¹⁾Particle size distribution determined by the Pipette method and OM: organic matter, oxidized by a sulfochromic solution according to methods described in Embrapa, (1997). ⁽²⁾Chemical characterization according to methods described in Tedesco et al. (1995); pH in 1:1 ratio; H+Al evaluated by potentiometry after the addition of SMP solution; P, K, Cu and Zn extracted by Mehlich-1; Exchangeable Ca, Mg and Al extracted by 1.0 mol L⁻¹KCl.

APÊNDICE B. Main physical and chemical characteristics of the native filed (NF), vineyard 1 (SV1), vineyard 2 (SV2), vineyard 3 (SV3) and between line vineyard 3 (SBLV3) soils, at 0.00-0.10 and 0.10-0.20 m layers, Santana do Livramento (RS).

Characteristics	NF		SV1		SV2		SV3		SBLV3	
	Layers (m)									
	0.00-0.10	0.10-0.20	0.00-0.10	0.10-0.20	0.00-0.10	0.10-0.20	0.00-0.10	0.10-0.20	0.00-0.10	0.10-0.20
Clay (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾	74	74	80	80	74	74	54	54	54	54
Organic matter (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾	25.55	16.71	30.74	16.64	22.83	14.41	20.53	14.18	26.89	12.97
pH in water ⁽²⁾	5.56	4.93	6.2	5.55	6.33	5.71	6.55	5.4	5.92	6.05
SMP index ⁽²⁾	6.71	6.37	6.86	6.47	6.85	6.85	7.04	6.48	6.74	6.87
Cu (mg dm ⁻³) ⁽²⁾	0.13	0.11	1.94	0.27	5.41	1.01	6.55	0.95	4.68	0.76
Zn (mg dm ⁻³) ⁽²⁾	1.77	1.37	30.3	2.63	20.36	4.00	33.63	2.79	11.75	1.31
P (mg dm ⁻³) ⁽²⁾	6.68	4.33	66.47	44.49	89.51	52.96	68.8	35.32	52.10	13.72
K (mg dm ⁻³) ⁽²⁾	36.08	24.5	47.83	40.5	45.25	22.66	40.83	38.25	55.75	20.08
Ca (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	0.61	0.25	3.15	1.25	1.91	1.00	2.50	0.95	2.63	1.42
Mg (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	1.05	0.4	4.6	1.83	1.49	0.98	4.06	1.18	4.64	2.10
Al (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	0	0.65	0	0	0	0	0	0.3	0	0
H+Al (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	1.94	2.87	1.66	2.63	1.69	1.76	1.33	2.71	1.88	1.62
Effective CEC (cmol _c dm ⁻³)	1.87	1.37	7.9	3.42	3.55	2.11	6.73	2.52	7.49	3.64
CEC pH _{7.0} (cmol _c dm ⁻³)	3.69	3.6	9.54	5.82	5.21	3.81	8.00	4.93	9.31	5.2
Aluminum saturation (%)	0	46.9	0	0	0	0	0	12.70	0	0
Base saturation (%)	47.09	20.1	78.23	55.46	67.95	54.87	80.46	46.53	74.21	68.86

⁽¹⁾Particle size distribution determined by the Pipette method and OM: organic matter, oxidized by a sulfochromic solution according to methods described in Embrapa, (1997). ⁽²⁾Chemical characterization according to methods described in Tedesco et al. (1995); pH in 1:1 ratio; H+Al evaluated by potentiometry after the addition of SMP solution; P, K, Cu and Zn extracted by Mehlich-1; Exchangeable Ca, Mg and Al extracted by 1.0 mol L⁻¹KCl.

REFERENCES

- Adiamalla, N. **Groundwater quality for drinking and irrigation purposes and potential health risk assessment: a case study from semi-arid region of South India.** *Expos and Health*, 11 (2019), pp. 109-123. <https://doi.org/10.1007/s12403-018-0288-8>
- Al-Ghouti, MA., Da'ana, DA. **Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review.** *Journal of Hazardous Materials*. (2020), pp. 122-383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Ayawei, N., Elbelegi., A., Wankasi., D. **Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms.** *Journal of Chemistry*, 2017 (2017), pp. 1-11. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Argyrazi, A.; Kelepertzis, E.; Botsou, F.; Paraskevopoulou, V.; Trigoni, M. **Environmental availability of trace elements (Pb, Cd, Zn, Cu) in soil from urban, suburban, rural and mining areas of Attica, Hellas.** *Journal of Geochemical Exploration*, 2017.
- Alvares, C. A., Stape, J. L., Sentelhas, P. C., De Moraes, G., Leonardo, J., & Sparovek, G. (2013). **Köppen's climate classification map for Brazil.** *Meteorologische Zeitschrift*, 22(6), 711–728. <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507>.
- Borah, P., Gujre, N., Eldon R. Rene, LathaRangan, SudipMitra. **Assesment of mobility and environmental risk associated with copper, manganese and zinc in soils of a dumping site around a Ramsar site.** *Chemosphere*, 254 (2020), pp. 126-852. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126852>
- Beygi, M., Jalali., M. **Assessment of trace elements (Cd, Cu, Ni, Zn) fractionation and bioavailability in vineyard soils from the Hamedan, Iran.** *Geoderma*, 3371 (2019), 1009-1020. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.11.009>
- Brunetto, G., A. Miotto, A., Ceretta, CA., Schmitt, DE., Heinzen, J., M.P. de Moraes, Canton, L., Tiecher, TL., Comin, JJ., Giroto, E. **Mobility of copper and zinc fractions in fungicide-amended vineyard sandy soils.** *Arch. Agron. Soil Sci.*, 60 (2014), pp. 609-624. <https://doi.org/10.1080/03650340.2013.826348>
- Brunetto, G., Bastos de Melo, GW., Terzano, R., Del Buono, D., Astolfi., S., Tomasi., N., Pii, Y., Mimmo, T., Cesco, S. **Copper accumulation in vineyard soils: rhizosphere processes and agronomic practices to limit its toxicity.** *Chemosphere*. 162 (2016), pp. 293-307. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.104>
- Brunetto, Gustavo, Comin, Jucinei Jose, Miotto, Alcione, Moraes, Marcel Pires de, Sete, Paula Beatriz, Schmitt, Djalma Eugênio, Gatiboni, Luciano Colpo, Melo, George Wellington Bastos de, & Morais, Gildean Portela. (2018). **Copper and zinc accumulation, fractionation and migration in vineyard soils from Santa Catarina State, Brazil.** *Bragantia*, 77(1), 141-151. Epub December 18, 2017. <https://dx.doi.org/10.1590/1678-4499.2016391>

- De Conti L, Ceretta CA., Melo GWB., Tiecher TL., Silva LOS., Garlet LP., Mimmo T., Cesco S., Brunetto G., 2019. **Intercropping of young grapevines with native grasses for phytoremediation of Cu-contaminated soils.** *Chemosphere*. 216, 147-156. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.134>
- da Rosa Couto, R., Benedet, L., Comin, J.J. *et al.* **Accumulation of copper and zinc fractions in vineyard soil in the mid-western region of Santa Catarina, Brazil.** *Environ Earth Sci* **73**, 6379–6386 (2015). <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3861-x>
- Casagrande, J.C.; Jordão, C.B.; Alleoni, L.R.F; Camargo, O.A. **Copper desorption in a variable electrical charge soil.** *Scientia Agricola*, Piracicaba, v. 61, n. 2, p. 196-202, 2004.
- Casali CA, Moterle DF, Rheinheimer DS, Brunetto G, Corcini ALM, Kaminski J, Melo GWB (2008). **Formas e dessorção de cobre em solos cultivados com videira na Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul.** *Rev Bras Ciênc Solo* 32:1479–1487
- Cambrollé, J., García, JL., Figueroa, ME., Cantos, M. **Evaluating wild grapevine tolerance to copper toxicity.** *Chemosphere*, 120 (2015), pp. 171-178. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.044>
- Campillo-Coroa, C., Fernandez-Calvino, D., Perez-Rodrigues, P., Fernandez-Sanjurjo, J., Nunez-Delgado, A., Alvarez-Rodrigues, E., Arias-Estevez, M. Novoa-Munoz, JC. **Copper and zinc in rhizospheric soil of wild plants growing in long-term and acid vineyard soil. Insights on availability and metal remediation.** *Science of the Total Environment*, 672 (2019), pp. 389-399. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.301>
- Cutillas-Barreiro, L., Fernandez- Calvino, D., Nunez-Delgado, A., Fernandez-Sanjurjo, E., Alvarez-Rodriguez, E., Novoa-Munoz, JC., Arias-Estevez, M. **Pine bark amendment promotes sustainability in Cu-polluted acid soils: effects on *Lolium perenne* growth and Cu uptake.** *Water Air Soil Pollut.*, 228-260 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3437-y>
- Chaignon V, Hinsinger P (2003) **A biotest for evaluating copper bioavailability to plants in a contaminated soil.** *J Environ Qual* 32:824–833
- Couto, R. da R., Ribeiro Lazzari, CJ., Trapp, T., De Conti, L., Comin, JJ., Martins, SR., Belli Filho, P., Brunetto, G. **Accumulation and distribution of copper and zinc soils following the application of pig slurry for three to thirty years in a microwatershed of southern Brazil.** *Arch. Agron. Soil Sci.*, 62 (2016), pp. 593-616. <https://doi.org/10.1080/03650340.2015.1074183>
- Dell'Amico E, Mazzocchi M, Cavalca M, Allievi L, Andreoni V (2008). **Assessment of bacterial community structure in a long-term copper-polluted ex-vineyard soil.** *Microbiol Res* 163:671–683
- Elbana, T.A., Magdi Selim, Nazanin Akrami, N., Newman, A., Rinklebe, J. **Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: Influence of kinetics.** *Geoderma*. 324 (2018), PP. 80-88.

- Fan, TT., Wang, YJ., Li, CB., He, JZ., Gao, J. Zhou, DM., Friedman, SP., Parks, DLS. **Effect of organic matter on sorption of Zn on soil: elucidation by wien effect measurements and EXAFS spectroscopy.** *Environ. Sci. Technol.*, 50 (6) (2016), pp. 2931-2937. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05281>
- Feizi, M., Jalali, M., Renella, G. **Nanoparticles and modified clays influenced distribution of heavy metals fractions in a light-textured soil amended with sewage sludges.** *J. Hazard. Mater.*, 343 (2018), pp. 208-2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.027>
- Fernández-Calviño D, Pateiro-Moure M, López-Periago E, Arias- Estévez M, Nóvoa-Muñoz JC (2008). **Copper distribution and acid-base mobilization in vineyard soils and sediments from Galicia (NWSpain).** *Eur J Soil Sci* 59:315–326
- Fernández-Calviño, D, Soler-Rovira P, Polo A, Arias-Estévez M, Plaza C. **Influence of humified organic matter on copper behavior in acid polluted soils.** *Environmental Pollution*. 2010; 158: 3634-3641. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.08.005>
- Formentini, TA., Mallmann, FJK., Pinheiro, A., Fernades, CVS., Bender, MA., Veiga, M., Santos, DR., Doelsch., E. **Copper and zinc accumulation and fractionation in a clayey Hapludox soil subject to long-term pig slurry application.** *Science of the Total Environment*. 536 (2015), pp. 831-839. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.110>
- Gatiboni LC, Brunetto G, Kaminski J, Rheinheimer DS, Ceretta CA, Basso CJ. **Formas de fósforo no solo após sucessivas adições de dejetos líquidos de suínos em pastagem natural.** *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 2008; 32: 1753-1761. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832008000400040>.
- Groenenberg JE, Lofts S. **The use of assemblage models to describe trace element partitioning, speciation, and fate: a review.** *Environ. Toxicol. Chem.* 2014; 33: 2181-2196. <https://doi.org/10.1002/etc.2642>
- Gusiatin, ZM.,Kulikowska, D. **Influence of soil aging and stabilization with compost on Zn and Cu fractionation, stability, and mobility.** *Clean: Soil, Air, Water*, 44(2016), pp. 272-283. <https://doi.org/10.1002/clen.201500108>
- Hammerschmitt, R.K., Tiecher, T.L., Facco, D.B., Silva, L.O.S., Brunetto, G. **Copper and zinc distribution and toxicity in ‘Jade’/ ‘Genovesa’ young peach tree.** *Scientia Horticulturae*. 259 (2020), pp. 108-763.
- Huang B., Li Z., Huang J., Guo L., Nie X., Wang Y., Zhang Y., Zeng G. **Adsorption characteristics of Cu and Zn onto various size fractions of aggregates from red paddy soil.** *Journal of Hazardous Materials*, 264 (2014) , pp. 176-183.
- Huang, M., Zhu, Y., Li, ZW., Huang, B., Luo, NL., Liu, C. Zeng, GM. **Compost as a soil amendment to remediate heavy metal-contaminated agricultural soil: mechanisms, efficacy, problems, and strategies.** *Water Air Soil Pollut.*, 227(2016). <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3068-8>

- Josko, I. **Copper and zinc fractionation in soils treated with CuO and ZnO nanoparticles: The effect of soil type and moisture content.** *Science of the Total Environment*. 653(2019), pp. 822-832. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.014>
- Khoshgoftarmanesh, AH., Afyuni, M., Norouzi, M., Ghiasi, S., Schulin, R. **Fractionation and bioavailability of zinc(Zn) in the rhizosphere of two wheat cultivars with different Zn deficiency tolerance.** *Geoderma*, 309 (2018), pp. 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.08.019>
- Kwiatkowska-Malina J. **Functions of organic matter in polluted soils: The effect of organic amendments on phytoavailability of heavy metals.** *Applied Soil Ecology*. 2018; 123: 542-545. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2017.06.021>
- Lahori, AH., Zhang, Z., Guo, Z., Mahar, A., Li, R. Awasthi, MK., Sial, TA., Kumbhar, F., Wang, P., Shen., F. **Potential use of lime combined with additives on (im) mobilization and phytoavailability of heavy metals from Pb/Zn smelter contaminated soils.** *Ecotoxicol Environ. Saf.*, 145 (2017), pp. 313-323. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.07.049>
- Liang Y, Ding Y, Wang P, Lu G, Shi Z. **Molecular characteristics, proton dissociation properties, and metal binding properties of soil organic matter: A theoretical study.** *Science of The Total Environment*. 2019; 656: 521-530. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.386>
- Liu, R., Wang, M., Chen, W., Peng, C. **Spatial pattern of heavy metals accumulation risk in urban soils of Beijing and its influencing factors.** *Environ. Pollut.*, 210 (2016), pp. 174-181. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.11.044>
- Liu, L., Guo, X., Zhang, C., Luo, C., Xiao, C., Li, R. **Adsorption behaviours and mechanisms of heavy metal ions impact on municipal waste composts with different degree of maturity.** *Environ. Technol.*, 40 (2019), pp. 2962-2976. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1458908>
- Luque-Espinar A, Pardo-Igúzquiza E, Grima-Olmedo J, Grima-Olmedo C. **Multiscale analysis of the spatial variability of heavy metals and organic matter in soils and groundwater across Spain.** *Journal of Hydrology*. 2018: 561; 348-371. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.04.013>
- Mcbride, M.B.; Martínez, C.E.; Sauvé, S. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62, p. 1542, 1998.
- Meng, J., Tao, M., Wang, L., Liu X., Xu, J. **Changes in heavy metal bioavailability and speciation from a Pb-Zn mining soil amended with biochars from co-pyrolysis of rice straw and swine manure.** *Sci. Total Environ.*, 633 (2018), pp. 300-307. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.199>
- Miotto TTL, Ceretta CA, Giroto E, Trentin G, Kaminski J, De Conti L, Toselli M, Baldi E, Brunetto G. **Copper Accumulation and Availability in Sandy, Acid, Vineyard Soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis.** 2017;48:1167-1183. <https://doi.org/10.1080/00103624.2017.1341908>

- Mirlean, N., Roisenberg, A., Chies, J.O. **Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (Southern Brazil)**. *Environ. Pollut.*, 149 (2007), pp. 10-17
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.12.024>
- Noulas C, Tziouvalekas M, Karyotis T. **Zinc in soils, water and food crops**. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2018; 49: 252-260.
<https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.02.009>
- Ortiz-Soto R, Leal D, Gutierrez C, Aracena A, Hansen HK. **Electrokinetic remediation of manganese and zinc in copper mine tailings**. *Journal of Hazardous Materials*. 2019; 365: 905- 911. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.048>
- Ondrasek G, Begić HB, Zovko M, Filipović L, Rengel Z. **Biogeochemistry of soil organic matter in agroecosystems and environmental implications**. *Science of the Total Environment*. 2019; 658: 1559-1573. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.243>
- Peng L, Liu P, Feng X, Wang Z, Shi Z. **Kinetics of heavy metal adsorption and desorption in soil: Developing a unified model based on chemical speciation** *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2018; 224: 282-300. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.014>
- Petrović M, Šoštarić T, Stojanović M, Petrović J, Stanković S. **Adsorption mechanism of Cu²⁺ and Zn²⁺ in corn silk (Zea mays EU.)**. *Engenharia Ecológica*. 2017 ; 99 : 83-90.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.057>
- Pietrzak U, McPhail DC (2004). **Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia**. *Geoderma* 122:151–166
- Pérez-Novó C, Bermúdez-Couso E, López-Periágo E, Fernández-Calviño D, Aruas-Estévez M. **Zinc adsorption in acid soils: Influence of phosphate**. *Geoderma*, v. 162, n. 3-4, p. 358-364, 2011.
- Qi., Y., Huang, B., Darilek, JL. **Effect of drying on heavy metal fraction distribution in rice paddy soil**. *PLoS One*, 9 (2014), article 97327.<https://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0097327>
- Read, DS., Matzke, M., Gweon, HS., Newbold, LK., Heggelund, L., Ortiz, MD., Lahive, E., Spurgeon, D., Svendsen, C. **Soil pH effects on the interactions between dissolved zinc, non-nano-and nano-ZnO with soil bacterial communities**. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23 (2016), pp. 4120-4128.<https://doi.org/10.1007/s11356-015-4538-z>
- Refaey. Y., Jansen, B., Parsons, JR., de Voogt, P., Bagnis, S., Markus, A., El-Shater, AH., El-Haddad, Kalbitz, k. **Effects of clay minerals, hydroxides, and timing of dissolved organic matter addition on the competitive sorptions of copper, nickel, and zinc: a column experiment**. *J. Environ. Manag.*, 187 (2017), pp. 273-285.<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.11.056>
- Rinklebe, J. Shaheen, SM. **Assessing the mobilization of cadmium, lead, and nickel using a seven-step sequential extraction technique in contaminated floodplain soil profiles along the central Elbe River, Germany**. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225 (8) (2014), p. 2039.

- Rinklbbe, J., Shaheen, SM. **Geochemical distribution of Co, Cu, Ni, and Zn in soil profiles of Fluvisols, Luvisols, Gleysols, and Calcisols originating from Germany and Egypt.** *Geoderma*, 307 (2017), pp. 122-138. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.08.005>
- Rodrigues, S.M.; Cruz, N.; Coelho, C.; Henriques, B.; Carvalho, L.; Duarte, A.C.; Pereira, E.; Römken, P.F.A.M. **Risk assessment for Cd, Cu, Pb and Zn in urban soils: chemical availability as the central concept.** *Environ Pollut.*, 183:234-242, 2012.
- Romero-Freire, A., Lofts., S., Martin, FJP., van Gestel., CAM. **Effects of aging and soil properties on zinc oxide nanoparticle availability and its ecotoxicological effects to the earthworm *Eisenia Andrei*.** *Environ. Toxicol. Chem.*, 36 (2017), pp. 137-146. <https://doi.org/10.1002/etc.3512>
- Schellekens J, Buurman P, Kalbitz K, Zomeren AV, Vidal-Torrado P, Cerli C. **Molecular features of humic acids and fulvic acids from contrasting environments.** *Environ. Sci. Technol.* 2017; 51: 1330-1339. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03925>
- Selim, HM. **Transport and Fate of Chemicals in Soils: Principles and Applications.** CRC Press, Boca Raton, FL (2014). <https://doi.org/10.1111/sum.12177>
- Shi, J., Wu, Q., Zheng, C., Yang, J. **The interaction between particulate organic matter and copper, zinc in paddy soil.** *Environ Pollut.* 243 (2018), pp. 1394-1402. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.085>
- Sims, R., Harmer, S., Quinton, J. **The Role of Physisorption and Chemisorption in the Oscillatory Adsorption of Organosilanes on Aluminium Oxide.** *Polymers*, 11 (3)(2019), p. 410. <https://dx.doi.org/10.3390/polym11030410>
- Sonoda, Kent ; Hashimoto, Yohey ; Wang, Shan-Li ; Ban, Takuya. **Copper and zinc in vineyard and orchard soils at millimeter vertical resolution.** *The Science of the total environment*, 01 November 2019, Vol.689, pp.958-962
- Spark, K.M.; Wells, J.D.; Johnson, B.B. **Characterizing trace metal adsorption on kaolinite.** *Eur. J. Soil Sci.* 46:633–640, 1995.
- Sparks, D.L. (Ed.). *Soil Physical Chemistry.* CRC Press, New York (1999), pp. 135-191.
- Tedesco, MJ. Gianello, C., Bissani, CA, Bohnen, H, Volkweiss, SJ. **Análises de solo, planta e outros materiais** (2nd. ed.), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (Boletim técnico, 5) (1995)
- Tessier, A., Campbell, PGC., Bisson, M. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.** *Analytical Chemistry* 1979 51 (7), 844-851 DOI: 10.1021/ac50043a017
- T.L. Tiecher, C.A. Ceretta, P.A.A. Ferreira, C.R. Lourenzi, T. Tiecher, E. Giroto, F.T. Nicoloso, H.H. Soriani, L. De Conti, T. Mimmo, S. Cesco, G. Brunetto. **The potential of**

Zeamays L. in remediating copper and zinc contaminated soils for grapevine production. *Geoderma*, 262 (2016), pp. 52-61

Tiecher, TL., Tiecher, T., Ceretta, CA., Ferreira, PAA., Nicoloso, FT., Soriani, HH., De Conti, L., Kulmann, MSS., Schneider, RO., Brunetto, G. **Tolerance and translocation of heavy metals in young grapevine (*Vitisvinifera*) grown in sandy acidic soil with iinteraction of doses copper and zinc.** *Sci. Hortc.*, 222 (2017), pp. 203-212.<https://doi.org/10.1016/J.SCIENTA.2017.05.026>

Tiecher, TL., Soriani, HH., Tiecher, T., Ceretta, CA., Nicoloso, FT., Tarouco, CP., Clasen, BE., De Conti, L., Tassinari, A., Melo, GWB., Brunetto, G. **The interaction of high copper and zinc doses in acid soil changes the physiological state and development of the root system in young grapevines (*Vitisvinifera*).** *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 148 (2018), pp. 985-994.<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.074>

Telkapalliwar NG, Shivankar VM. **Adsorption of zinc in carbonized microwave Acacia nilotica bark. Materials today: Procedimentos.** 2018; 5: 22694-22705.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.646>

Wen, J., Li, Z., Huang, B., Luo, N., Huang, M., Yang, R., Zhang, Q. Zhai, X., Zen, G. **The complexation of rhizosphere and nonrhizosphere soil organic matter with chromium: using elemental analysis combined with FTIR spectroscopy.** *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 154 (2018), pp. 52-58.<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.014>

Yamamoto, K., Hashimoto, Y., Kang, J., Kobayashi, K. **Speciation of phosphorus zinc and copper in soil and water-dispersible colloid affected by a long-term application of swine manure compost.** *Environ. Sci. Technol.*, 52 (22)(2018), pp. 13270-13278.<https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02823>

Yan, X., Fan, X., Wang, Q., Shen, Y. **An adsorption isotherm model for adsorption performance of silver-loaded activated carbon.** *Thermal Science*, 21 (2017), pp. 48-48.<https://doi.org/10.2298/TSCI151202048Y>

Zhang T, Yue X, Zhang K, Zhao F, Zhang K. **Synthesis of Cu(II) ion-imprinted polymers assolid phase adsorbents for deep removal of copper from concentrated zinc sulfate solution.** *Hydrometallurgy*. 2017; 169: 599-606.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.04.005>

Zhao, Z., Chu, C., Zhou, D., Zhimin Sha, Shuhang Wu. **Soil nutrient status and the relation with planting area, planting age and grape varieties in urban vineyards in Shanghai.** *Heliyon*.5 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02362>

Zhou, Y., Wang, L., Xiao, T., Chen, Y., Beiyuan, J., She, J., Zhou, Y., Yin, M., Liu, J., Liu, Y., Wang, Y., Wang, J. **Legacy of multiple heavy metal(loid)s contamination and ecological risks in farmland soils from a historical artisanal zinc smelting area.** *Science of The Total Environment*. 720 (2020).<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137541>

4 ARTIGO 2

Copper and zinc transfer limits to soil solution of mixtures containing different clay and organic matter contents

ABSTRACT

The accumulation of heavy metals such as copper (Cu) and zinc (Zn) in soils can cause contamination of water resources. Establishing Cu and Zn transport limits to soil solution, which potentiates the contamination of agroecosystems, may be a parameter to regulate maximum allowable concentrations of these heavy metals in soils. The study aimed to estimate Cu and Zn contents in soil mixtures with varying clay and soil organic matter (SOM) contents, from which the two heavy metals are transported to the soil solution and represent increased potential for environmental contamination. Samples of the Bw horizon of aOxisol and of the A horizon of a Inceptisol were used to make soil mixtures with clay contents ranging from 170 to 700 g kg⁻¹ and SOM ranging from 18 to 95 g kg⁻¹. The pH of the mixtures was adjusted to 6.0. Cu and Zn adsorption curves were obtained to determine the maximum adsorption capacities (MAC) of both heavy metals using the Langmuir model. Based on the MAC of Cu and Zn, different concentrations of these heavy metals were added to soil for quantification of the available contents by Mehlich-1, Mehlich-3 and in water. The Mehlich-1 method showed a higher correlation coefficient in comparison to Mehlich-3 and it was the method used in this study. Cu transport limits ranged from 118 to 187 mg kg⁻¹ (Mehlich-1) the lowest values were found in soil mixtures containing lower clay contents in combination with higher SOM contents. Zn transport limits ranged from 61 to 116 mg kg⁻¹ (Mehlich-1) the highest values were found in soil mixtures containing lower clay contents combined with higher SOM contents. Cu and Zn transport limits found in this study can be used as safe limits for supervisory bodies, technical assistance institutions and farmers to monitor the potential for environmental contamination.

Keywords: Heavy metals. Critical limits environmental contamination. Mehlich-1. Desorption.

4.1 INTRODUCTION

The accumulation of heavy metals such as copper (Cu) and zinc (Zn) in agricultural soils has intensified in recent decades. This is alarming because when in high concentrations they are potentially hazardous to living beings and the environment, owing to high toxicity, persistence and biological accumulation (Bigalke et al., 2017; Huang et al., 2018). Thus, these heavy metals may negatively affect crop yields in cropping systems and ecosystem services as a result of the contamination of biological components and water resources (Cai et al., 2019).

The presence of Cu and Zn in soils may be caused by the weathering of rocks and minerals, applications of organic and industrial fertilizers, fungicides, and industrial disposal (Hou et al., 2014; Wang et al., 2016). The increase in Cu and Zn can occur in soils grown with annual crops or pastures with a history of application of animal wastes, which generally have considerable concentrations of these elements heavy metals in their composition (Benedet et al., 2016; De Conti et al., 2016), or in soils grown with fruit trees with a history of foliar fungicide application (Giroto et al., 2016; Tiecher et al., 2016; Miotto et al., 2017; Brunetto et al., 2018; Ferreira et al., 2018; De Conti et al., 2018). Furthermore, mining activities may cause contamination of adjacent soils as a result of acid drainage or improper disposal of wastes containing high Cu and Zn concentrations (Cheng et al., 2009; Zhuang et al., 2009; Sun et al., 2018).

In soil, Cu and Zn are adsorbed by physical-chemical bonds whose lability is dependent on the binder as well as on the contents of minerals, Fe, Al and Mn(hydr)oxides), carbonates and soil organic matter (SOM) (Bradl, 2004; Brunetto et al., 2014). They are also influenced by soil pH (Chaignon et al., 2003; Rodrigues et al., 2012; Huang et al., 2014; Jiang et al., 2018), cation exchange capacity (CEC) and SOM composition (Fernández-Calviño et al., 2010). The adsorption of heavy metals in soils commonly occurs primarily at the most avid binding sites, forming internal sphere complexes with the surface of Fe oxides and SOM functional groups. The ions are then redistributed into fractions retained with lower binding energy and, consequently, greater availability and mobility (Brunetto et al., 2016).

Cu and Zn adsorption in soil layers can be measured by maximum adsorption capacity (MAC) (Huang et al., 2014; Mishra et al., 2017; Tamer et al., 2018), as estimated by the Langmuir model, which considers at least two distinct phases (Wang et al., 2016; Hu et al., 2015). In the first phase, the smallest amount of the metal added to soil is almost completely sorbed to the functional groups of reactive, inorganic and/or organic particles, leaving little concentration in the solution (Brunetto et al., 2014; Tiecher et al., 2017). On the

other hand, in the second phase, as the adsorption sites of the soil reactive particles are partially saturated, the amount of the element exceeds the amount of available sorption sites and its concentration in the soil solution will be higher (Gatiboni et al., 2008; Tiecher et al., 2018). Thus, studies on heavy metal adsorption and desorption kinetics or concentrations in soil solution may help predict the real risks of environmental contamination (Casali et al., 2008; Li et al., 2018; Peng et al., 2018; Mishra et al., 2017) including toxicity to plants in agroecosystems, such as in areas grown with annual crops, pastures, fruit trees or revegetated mining areas.

When Cu and Zn addition is excessive, soil contents reach levels higher than those considered critical to crop production (Rehman et al., 2017) and the risk of environmental damage is significantly increased (Doabi et al., 2018; Wan et al., 2019). According to Gatiboni et al. (2015), this soil content can be considered the critical environmental limit (CEL) and it is associated with the risk of transport of these chemical elements from the soil to other compartments such as water bodies, atmosphere and living beings (Reimann et al., 2018). This shows the vulnerability of the system to environmental impacts (Yotova et al., 2018). In most conventional agricultural production systems, soils are tilled more or less intensely, which stimulates SOM mineralization and lowers its contents (Angst et al., 2018). On the other hand, in conservation systems, there is no tilling and plant residues are deposited on the soil surface. This allows the accumulation of SOM and consequently total organic carbon (TOC) throughout the growing cycles (Lourenzi et al., 2014; Loss et al., 2015; Loss et al., 2017; Santos et al., 2018). As a result, there is a change in the relationship between the clay fraction and SOM in the different soil layers.

At this time, the clay and SOM mixture ratios in soils of cropping systems under severe anthropogenic activity are not well-known because of the heterogeneity among different soil types with respect to adsorbent surfaces (Liu et al., 2018; Rinot et al., 2019). Furthermore, the MAC of Cu and/or Zn and the contents (estimated by analysis methods) in which the rapid increase of their concentrations occur in the soil solution and negatively impact the environment are still not clear. However, this can be estimated by mixing soils to assess the combination of different clay and SOM ratios. The study aimed to estimate Cu and Zn contents in soil mixtures with varying clay and SOM contents, from which the two heavy metals are transported to the soil solution and represent increased potential for environmental contamination.

4.2 MATERIAL AND METHODS

4.2.1 Soil description and composition of clay and soil organic matter contents

Soil samples were collected at the subsurface horizon (Bw horizon) of a soil classified as Oxisol (OX) (Soil Survey Staff, 2014) of a natural grassland area in Campos Novos (SC), and at the surface horizon (A horizon) of a soil classified as Inceptisol (IN) (Soil Survey Staff, 2014) of a natural grassland area in São Joaquim (SC), both located in southern Brazil. The soil samples were air-dried, passed through a 2 mm mesh sieve, prepared and subjected to physical and chemical analysis, according to the methodology proposed by Tedesco et al.(1995) (Table 1).

Table 5. Physical and chemical characteristics of the subsurface Bw horizon of the Oxisol and the surface A horizon of the Inceptisol.

Characteristic	Oxisol	Inceptisol
Clay (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾	700	170
Organic matter (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾	18	95
pH in water ⁽²⁾	5.0	5.1
SMP index ⁽²⁾	5.4	5.3
Cu (mg dm ⁻³) ⁽²⁾	5.8	10.6
Zn (mg dm ⁻³) ⁽²⁾	0.7	22.6
P (mg dm ⁻³) ⁽²⁾	3.0	15.3
K (mg dm ⁻³) ⁽²⁾	364.0	316.0
Ca (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	1.2	10.1
Mg (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	0.5	2.5
Al (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	0.7	0.2
H+Al (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	8.7	9.7
Effective CEC(cmol _c dm ⁻³)	3.4	13.6
CEC pH _{7.0} (cmol _c dm ⁻³)	11.4	23.1
Aluminum saturation (%)	20.6	1.5
Base saturation (%)	23.3	58.1

⁽¹⁾Particle size distribution determined by the Pipette method and OM: organic matter, oxidized by a sulfochromic solution according to methods described in Embrapa, (1997).⁽²⁾Chemical characterization according to methods described in Tedesco et al. (1995); pH in 1:1 ratio; H+Al evaluated by potentiometry after the addition of SMP solution; P, K, Cu and Zn extracted by Mehlich-1; Exchangeable Ca, Mg and Al extracted by 1.0 mol L⁻¹KCl.

The soils were incubated with equal doses of CaCO_3 and MgCO_3 in a 2:1 ratio (PRNT = 100%) to raise the pH in water to 6.0. They remained in 2 L plastic bags for 60 days until the pH was stable. This is the recommended pH value for most agricultural soils (CQFS-RS/SC, 2016). The soils were kept at 70% of the maximum water holding capacity (MWHC) (Brunetto et al., 2019), with an average temperature of 16-26°C and relative air humidity of approximately 60%. The bags were opened every two days for gas exchange.

In order to obtain soils with different clay and SOM contents, mixtures of the two soils (OX and IN) were made in ratios of 100% IN; 24.5% OX + 75.5% IN; 62.3% OX + 37.7% IN; 100% OX. At the end, the soils had contents of 170 g kg^{-1} clay + 95 g kg^{-1} SOM (170C+95SOM); 300 g kg^{-1} clay + 76 g kg^{-1} SOM (300C+76SOM); 500 g kg^{-1} clay + 47 g kg^{-1} SOM (500C+47SOM); 700 g kg^{-1} clay + 18 g kg^{-1} SOM (700C+18SOM), respectively (Table 2).

Table 6. Characteristics of the soil mixtures obtained from the combination of aOxisol (OX) and a Inceptisol (IN).

Mixtures	OX	IN	Clay	SOM
	----- % -----		----- g kg^{-1} -----	
170C+95SOM	0	100	170	95
300C+76SOM	24.5	75.5	300	76
500C+47SOM	62.3	37.7	500	47
700C+18SOM	100	0	700	18

OX = Oxisol; IN = Inceptisol; SOM = Soil organic matter.

Soil mixtures were incubated for 30 days under conditions identical to those used to correct the pH. This incubation procedure was done to stabilize the physical-chemical properties of the clay-SOM mixtures. Afterwards, the soil mixtures were air-dried, passed through a 2 mm mesh sieve, prepared and reserved to determine the maximum adsorption capacity of Cu and Zn (MAC-Cu and MAC-Zn).

4.2.2 Maximum adsorption capacity of Cu and Zn

Cu and Zn adsorption isotherms were done according to the methodology proposed by Casagrande et al. (2004). To this end, we placed 0.5 g of the mixtures of each soil in 15 ml Falcon tubes. Then, we added 10 mL of 0.001 mol L^{-1} CaCl_2 containing solutions of

CuSO₄.5H₂O and ZnSO₄.7H₂O at concentrations of 0; 0.5; 1.25; 2.5; 5.0; 10.0; 20.0; 40.0; 80.0; 120.0 and 160.0 mg L⁻¹ of Cu and Zn. These concentrations are equivalent to 0, 10, 25, 50, 100, 200, 400, 800, 1600, 2400 and 3200 mg Cu and Zn kg⁻¹ soil. This procedure was performed separately for Cu and Zn. Samples were shaken for 16 h on an end-over-end shaker and centrifuged at 3000 rpm for 10 min. Cu and Zn in the extract were analyzed by atomic absorption spectrometry (PerkinElmer AAnalyst 200, USA). The adsorbed Cu and Zn were obtained by subtracting the amounts added from the amounts measured in the solution.

Based on this, adsorption isotherms were constructed by plotting the amount of the adsorbed metal in the ordinate and the equilibrium concentration in the abscissa. The data was fit by the Langmuir model, described by Sparks (1995), which is given by Equation 1:

$$q = \frac{k * C_{max} * C_{sol}}{1 + k * C_{sol}} \quad (\text{Equation 1})$$

Where: q is the adsorbed amount of the ion; C_{max} is the maximum sorption capacity of the ion; k is the constant related to adsorbent affinity for the adsorbate, and C_{sol} is the concentration of the ion in the solution.

4.2.3 Soil incubation and determining Cu and Zn critical environmental limit

After determining the maximum adsorption capacity of Cu and Zn (MAC-Cu and MAC-Zn) of each soil mixture by the Langmuir model, the data was used to incubate the soil with Cu and Zn doses proportional to MAC-Cu and MAC-Zn. To this end, we placed 20 g of each soil mixture in plastic containers and then we applied 3 mL of CuSO₄.5H₂O and ZnSO₄.7H₂O solutions at concentrations equivalent to 0; 12.5; 25; 50; 75 and 100% of the MAC of Cu and Zn. Incubation was performed for a period of 20 days with four replicates. During this period, the soil mixtures were kept at 70% of MWHC. In order to do this, the containers with the soil mixtures remained closed and kept in a BOD (Biochemical Oxygen Demand) incubator with a constant temperature of 26°C.

After incubation, the soil was air-dried, passed through a 2 mm mesh sieve and reserved. We added 1 g of soil into the Falcon tubes to extract water soluble Cu and Zn contents (Cu/Zn-water). Immediately thereafter, we added 10 mL of distilled water into the tubes and then stirred for 1 h on an end-over-end shaker at 30 rpm. The samples were then centrifuged at 5,000 rpm for 10 min. The extract was removed and reserved. A second portion of the dried and sieved soil derived from the incubation was used to extract Cu and Zn by

Mehlich-1 (Tedesco et al., 1995) and Mehlich-3 (Mehlich, 1984). Cu and Zn concentrations extracted in water, Mehlich-1 and Mehlich-3 were determined by atomic absorption spectrometer (PerkinElmer AAnalyst 200, USA).

4.3 STATISTICAL ANALYSIS

The points where Cu and Zn concentration increased rapidly in the solution of soil mixtures were obtained from the samples incubated with Cu and Zn doses by adjusting functions relating Cu and Zn contents extracted by water (ordinate) with those extracted by Mehlich-1 and Mehlich-3 (abscissa). A segmented regression model was fitted to determine the Cu and Zn dose added to soil in which the release of Cu and Zn to water becomes significant. The mathematical functions were segmented, using the method of Least squares in which the point of intersection between the two segments is the content corresponding to the critical environmental limit (CEL) of Cu and Zn. The fitting was based on the highest possible coefficient of determination (R^2). Two types of extractors were used because of possible differences in extraction efficiency and correlation between the available heavy metals extracted by Mehlich-1, Mehlich-3 and in water. The Mehlich-1 method showed the highest correlation coefficient compared to the Mehlich-3 method and it was the method used in this study.

4.4 RESULTS AND DISCUSSION

The MAC of Cu and Zn varied according to clay and SOM contents of the soil mixtures (Table 3; Figures 1a, 1b). MAC-Cu increased from 1,416 mg kg⁻¹ in 700C+18SOM to 2,701 mg kg⁻¹ Cu in 170C+95SOM, which was the highest concentration (Table 3; Figure 1a). On the other hand, MAC-Zn increased from 1,917 mg kg⁻¹ in 700C+18SOM to 2,402 mg kg⁻¹ Zn in 170C+95SOM, which was the highest concentration (Table 3; Figure 1b). This can be attributed to the high affinity of the metal ions (such as those of Cu and Zn) with functional groups of solid phase reactive particles, including those present in SOM such as carboxyl, hydroxyl, aldehyde, ketone, ester, amino, nitro and thiol (Shi et al., 2018; Kwiatkowska-Malina, 2018; Ondrasek et al., 2019). Thus, with the increase in MAC of these metal ions, we expect lower Cu and Zn availability in soils (Ortiz-Soto et al., 2019), which may decrease the potential for plant toxicity (Schellekens et al., 2017; Ondrasek et al., 2018) and the potential for water contamination (Luque-Espinar et al., 2018; Liang et al., 2019). Furthermore, we

found that Cu showed higher adsorption capacity than Zn. This is most likely due to its higher affinity to sorption sites of soil organic particles (Petrović et al., 2017; Zhang et al., 2017; Noulas et al., 2018).

Table 7. Parameters related to Cu/Zn adsorption isotherms by the Langmuir model in soils with different clay and organic matter contents, prepared from soil mixtures: 170C+95SOM = 170 g kg⁻¹ clay + 95 g kg⁻¹ SOM; 300C+76SOM = 300 g kg⁻¹ clay + 76 g kg⁻¹ SOM; 500C+47SOM = 500 g kg⁻¹ clay + 47 g kg⁻¹ SOM; 700C+18SOM = 700 g kg⁻¹ clay + 18 g kg⁻¹ SOM.

Mixtures	Langmuir equation	R ²	k ⁽²⁾ L mg ⁻¹	MAC ⁽³⁾ mg kg ⁻¹	Adsorption mg kg ⁻¹	(%) ⁽⁴⁾
Cu						
170C+95SOM	$q = (0,6*3333,33*C)/(0,6+3*C)^{(1)}$	0,73	0,60 d	3333 a	2701 a ⁽⁵⁾	(81)
300C+76SOM	$q = (4,44*2500*C)/(1+4,44*C)$	0,98	4,44 b	2500 b	2438 b	(97)
500C+47SOM	$q = (5*2000*C)/(1+5*C)$	0,99	5,00 a	2000 c	1987 c	(99)
700C+18SOM	$q = (2,33*1428,57*C)/(1+2,33*C)$	0,99	2,33 c	1428 d	1416 d	(99)
Zn						
170C+95SOM	$q = (1,33*2500*C)/(1,33+1*C)$	0,95	1,33 a	2500 a	2402 a	(94)
300C+76SOM	$q = (1*2500*C)/(1+1*C)$	0,96	1,00 b	2500 a	2394 b	(96)
500C+47SOM	$q = (0,66*2500*C)/(1+0,66*C)$	0,95	0,66 c	2500 a	2387 c	(95)
700C+18SOM	$q = (0,45*2000*C)/(1+0,45*C)$	0,96	0,45 d	2000 b	1917 d	(95)

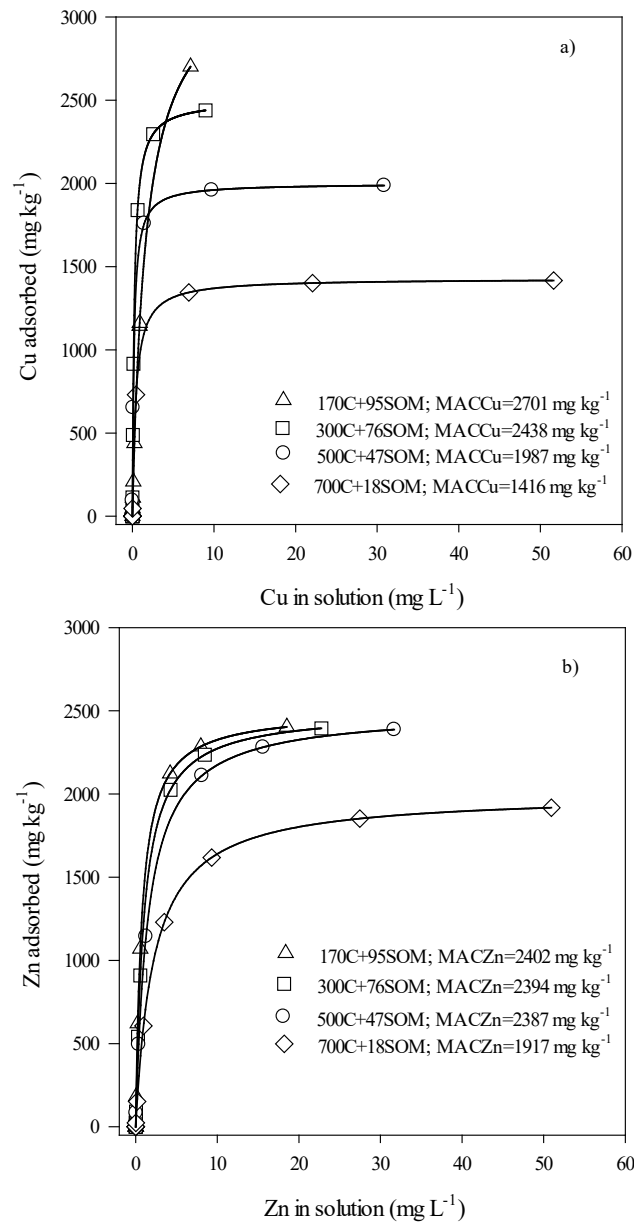
⁽¹⁾C = Cu/Zn concentration in the equilibrium solution; q = Cu/Zn adsorbed to soil. ⁽²⁾k = constant related to adsorbent affinity for the adsorbate. ⁽³⁾MAC = maximum adsorption capacity of Cu/Zn. ⁽⁴⁾(%) = the value in parenthesis indicates the percentage of adsorbed copper, considering the MAC-Cu/Zn fitted by the Langmuir model as a value of 100%. ⁽⁵⁾Means followed by the same letter in the column do not differ statistically from one another by the Tukey test at 5%.

The adsorption reactions for Cu and Zn presented by Langmuir model consider at least two distinct phases. In the first phase, the lowest amounts of Cu and Zn added are almost completely sorbed into the soil, leaving low Cu and Zn concentrations in the solution (Brunetto et al., 2014; Tiecher et al., 2017). On the other hand, in the second phase, because the adsorption sites of the soil reactive particles are partially saturated, the amount of Cu and Zn exceeds the amount of available sorption sites and thus more Cu and Zn remain in the solution (Gatiboni et al., 2008; Tiecher et al., 2018). This justifies the results shown in Figures 1a and 1b. However, a higher concentration of Zn was found in the soil solution in comparison to Cu. This may suggest that Cu interacts more strongly with reactive soil surfaces compared to Zn (Fernández et al., 2015; Argyraki et al., 2017). Cu adsorption with

soil mineral constituents typically occurs with high specificity bonds and at higher pH values, with formation of hydrolyzed metallic species (McBride, 1989). This is due to the higher electronegativity of Cu compared to Zn.

Furthermore, the presence of secondary minerals such as kaolinite and gibbsite in the clay fraction facilitates Cu adsorption through specific adsorption. It is favored by the fact that the Cu atom has an unpaired electron in the outermost electronic layer (Zhou et al., 2018). Cu has the electronic configuration $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, which gives it a higher electron sharing capacity with electronically insufficient functional groups in comparison to Zn. This gives Cu a high binding energy and low desorption (Lair et al., 2006; Casali et al., 2008). Among these functional groups are the carboxyl and phenolic OH of humic substances, and the OH group of kaolinite and oxides, Fe, Al and Mn oxyhydroxides and hydroxides and in amorphous silicates (Canellas et al., 1999; Telkapalliwar et al., 2018). It should be noted that the lowest MAC-Cu/Zn values were found in the mixture that combines higher clay contents with lower SOM contents (700C+18SOM). This can be attributed to rapid Cu and Zn occupation of adsorption sites, especially those derived from inorganic reactive soil particles such as clay minerals and Fe and Al oxides (Groenenberg and Lofts, 2014; Peng et al., 2018).

Figure 5. Cu and Zn adsorption isotherms in different soil mixtures: 170C+95SOM = 170 g kg⁻¹ clay + 95 g kg⁻¹ SOM; 300C+76SOM = 300 g kg⁻¹ clay + 76 g kg⁻¹ SOM; 500C+47SOM = 500 g kg⁻¹ clay + 47 g kg⁻¹ SOM; 700C+18SOM = 700 g kg⁻¹ clay + 18 g kg⁻¹ SOM. The curves represent the fitting by the Langmuir model. MAC-Cu and MAC-Zn: Maximum adsorption capacity of Cu and Zn.



The concentrations of Cu/Zn-water and even contents extracted by Mehlich-1 in soil mixtures with the lowest Cu/Zn doses were significantly low, close to zero (Figures 2 and 3). These results show that most Cu and Zn added to soil mixtures were adsorbed to functional groups of inorganic and organic soil particles without causing a significant increase in soil solution concentrations (Hussain et al., 2006). However, the addition of higher Cu/Zn doses significantly increased Cu and Zn concentrations in water (Figures 2 and 3). This increase of

Cu concentration occurred last in the mixture that combines higher clay content with lower SOM content (700C+18SOM) and subsequently in less clayey mixtures with higher SOM content. On the other hand, the significant increase of Zn concentration in water occurred first in the mixture of soils with higher clay content and lower SOM content (700C+18SOM) and subsequently in those with lower clay contents and higher SOM contents.

Figure 6. Cu concentration in water as a function of the amount of Cu available in soil extracted by Mehlich-1 in soil mixtures with different clay and SOM contents: 170C+95SOM = 170 g kg⁻¹ clay + 95 g kg⁻¹ SOM; 300C+76SOM = 300 g kg⁻¹ clay + 76 g kg⁻¹ SOM; 500C+47SOM = 500 g kg⁻¹ clay + 47 g kg⁻¹ SOM; 700C+18SOM = 700 g kg⁻¹ clay + 18 g kg⁻¹ SOM. Bold values show the available Cu content extracted by Mehlich-1, from which the transport of Cu into water increases rapidly.

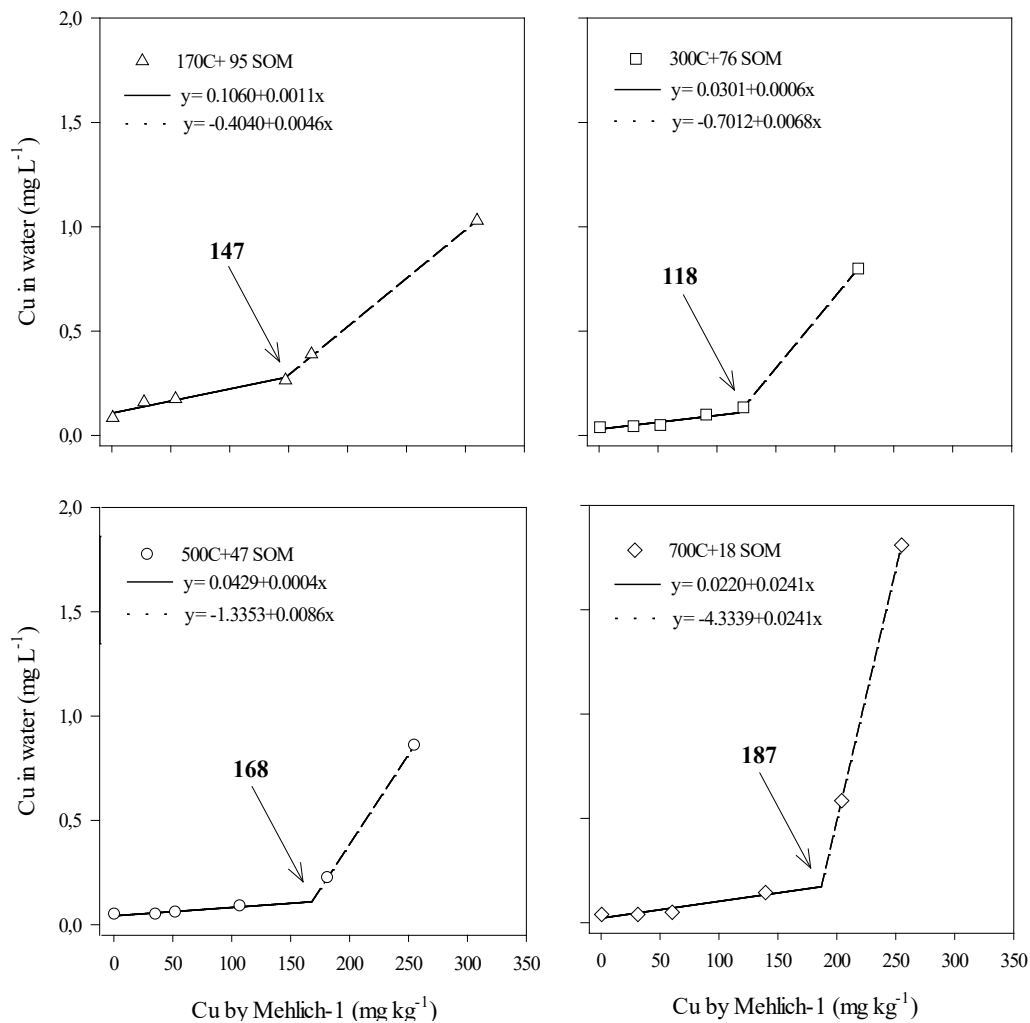
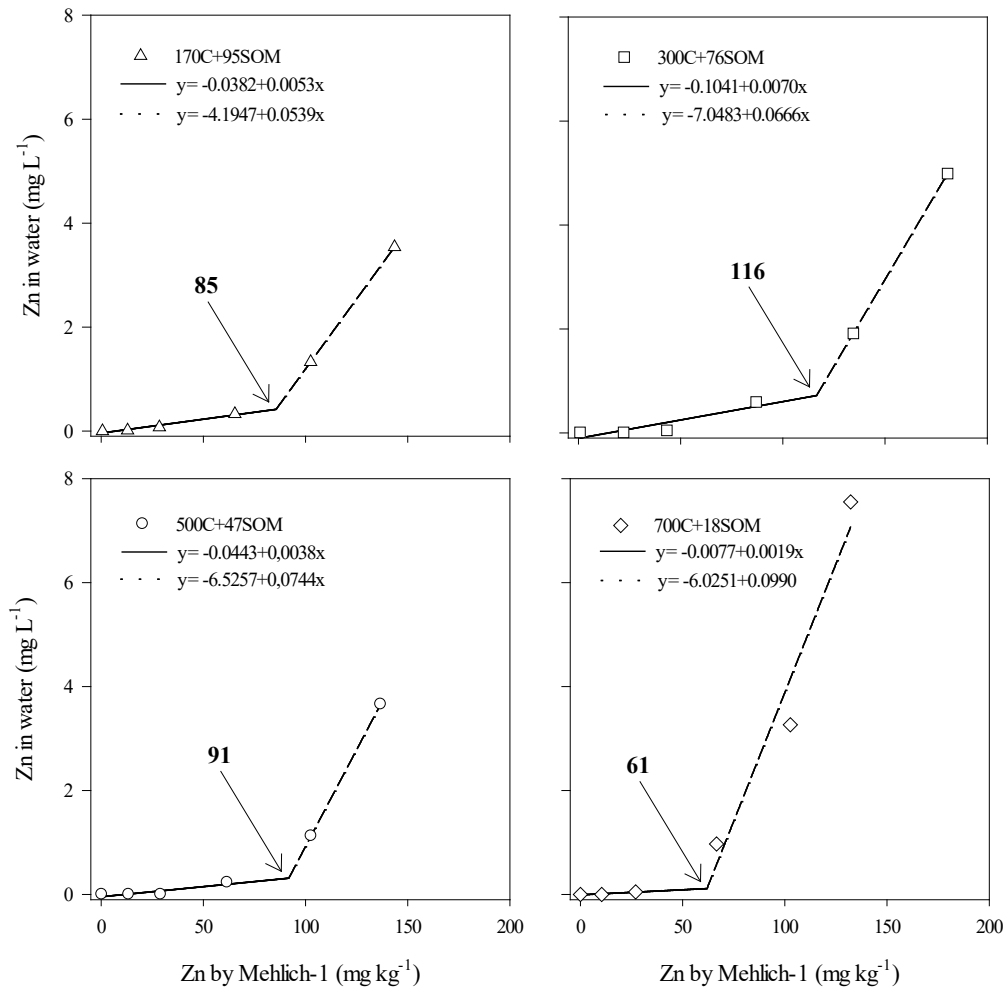


Figure 7. Concentration of Zn in water as a function of the amount of Zn available in soil extracted by Mehlich-1 in soil mixtures with different clay and organic matter contents: 170C+95SOM = 170 g kg⁻¹ clay + 95 g kg⁻¹ SOM; 300C+76SOM = 300 g kg⁻¹ clay + 76 g kg⁻¹ SOM; 500C+47SOM = 500 g kg⁻¹ clay + 47 g kg⁻¹ SOM; 700C+18SOM = 700 g kg⁻¹ clay + 18 g kg⁻¹ SOM. Bold values show the available Zn content extracted by Mehlich-1, from which the transport of Zn into the water increases rapidly.



Due to the higher adsorption capacity of Cu, soil mixtures with higher clay contents desorbed less Cu to water, as Cu additions in these soil mixtures exceeded the amount of available adsorption sites, while larger amounts of Cu were desorbed to those with lower clay content and higher SOM content (Aissaoui and Barkat, 2018; Kwiatkowska-Malina, 2018). A high partitioning of Cu is commonly observed with the solid phase of the soil, even with strong ion binding with SOM functional groups (Shi et al., 2018). In this study, there was most likely a predominance of the release of Cu ions complexed with SOM. Thus, they were easily extracted by Mehlich-1, which indicates potential availability to crops (Ballabio et al., 2018; Li et al., 2018; Napoli et al., 2019). However, the same did not happen for Zn. Soil mixtures with higher clay content and lower SOM content desorbed higher amounts of Zn to

water and smaller amounts to those with lower clay content and higher SOM content. This is because Zn usually has higher binding affinity to functional groups of the mineral solid phase of the soil (Brunetto et al., 2017; Brunetto et al., 2018). However, a considerable part of Zn can also be adsorbed to functional groups of the organic phase (Fernández-Calviño et al., 2012; Tiecher et al., 2017; Tiecher et al., 2018; Somavilla et al., 2018). Furthermore, part of Zn can be found in the exchangeable fraction and in free form in the solution or in soluble ionic pairs (Citeau et al., 2003; Couto et al., 2015, Noulas et al., 2018).

Soil mixtures with higher clay content supported higher Cu doses than those with lower clay content, resulting in lower Cu concentrations in water (Figure 2). On the other hand, soil mixtures with higher SOM content supported higher Zn doses compared to those with lower SOM content (Figure 3). These results confirm the hypothesis that clay and SOM contents may govern higher or lower Cu and Zn desorption in different soil types as a result of the varying contents of these variables (Brunetto et al., 2017; Aissaoui and Barkat, 2018; Guinoiseau et al., 2017). However, it is difficult to assess the exact change-point, which indicates the beginning of the rapid increase in Cu and Zn contents transported to water in response to Cu and Zn addition to soils. For instance, these heavy metals may come from animal waste applied to the soil surface in cropping systems (Da Rosa et al., 2018), from fungicides applied to crops to control foliar fungal diseases in vineyards and apple orchards (Brunetto et al., 2016; Brunetto et al., 2018; Marastoni et al., 2019) or even in soils where ores have been mined (Salnikova et al., 2018; Aihemaiti et al., 2018). This is also dependent on other variables, such as the strong interactions of Cu and Zn with the mineral and biological constituents of the soil, which boost transport to waters (Paluch et al., 2018). However, the implications of these exchange processes, which occur between soils and waters, are still poorly studied in environmental systems (Aebischer et al., 2015; Yin et al., 2016; Vance et al., 2016).

The use of segmented equations (shown in Figures 2 and 3) is a method that can be used in similar studies that evaluate and estimate the point from which the rapid transport of adsorbed chemical elements in soil particles to water occurs. For 170C+95SOM, there was a rapid increase in Cu concentration in water starting from 147 mg kg⁻¹ Cu extracted by Mehlich-1, showing that this value is the change-point for soils with these characteristics. The change-point values for 300C+76SOM, 500C+47SOM and 700C+18SOM were 118, 168, 187 mg kg⁻¹ Cu, respectively (Figure 2). Cu-water concentrations in these soil mixtures that represent change-point values were 0.26, 0.10, 0.11 and 0.15 mg L⁻¹ for 170C+95SOM, 300C+76SOM, 500C+47SOM and 700C+18SOM, respectively (Figure 2). Maximum

allowable concentrations of heavy metals in agricultural soils are set by regulatory bodies such as the World Health Organization (WHO) and the Food and Agriculture Organization (FAO). For instance, 120 mg kg^{-1} is the value allowed for Cu concentration in Italy, while this value reaches 600 mg kg^{-1} in the Czech Republic (Antoniadis et al., 2019). According to Brazilian law, a total content of 200 mg Cu kg of soil is considered the intervention value (Brasil, 2009), i.e., it defines the exceptional cases in which the competent environmental agency may require the suppression of human activities that result in the increase of Cu content in soil.

In 170C+95SOM, there was a rapid increase in Zn concentration in water starting at 85 mg kg^{-1} Zn extracted by Mehlich-1, which indicates that this is the change-point value for soils with these characteristics (Figure 3). The change-point values for 300C+76SOM, 500C+47SOM and 700C+18SOM were 116, 91, 61 mg kg^{-1} Zn, respectively (Figure 3). Zn-water concentrations at these change-point values were 0.37, 0.69, 0.32 and 0.06 mg L^{-1} for 170C+95SOM, 300C+76SOM, 500C+47SOM and 700C+18SOM, respectively (Figure 3). According to Brazilian law, a total content of 450 mg Zn kg of soil is the considered the intervention value (Brasil, 2009), i.e., it defines the exceptional cases in which the competent environmental agency may require the suppression of human activities that result in increased Zn content in soil. This value is 150 mg kg^{-1} for Zn concentration in Italy, while it reaches 2500 mg kg^{-1} in the Czech Republic (Antoniadis et al., 2019).

Unlike Zn, the indicative point of rapid transport of Cu adsorbed to particles of the soil mixtures to water was higher. Thus, higher Cu concentrations were extracted by Mehlich-1 in all soil mixtures until this point was reached. This lower Cu desorption is due to its higher stability constant compared to Zn, which promotes lower Cu extraction potential and consequently lower availability (Guinoiseau et al., 2017; Paluch et al., 2018; Josko, 2019).

The relationship between the variations in clay and SOM contents of the soil mixtures with Cu and Zn contents extracted by Mehlich-1, which indicate the points of change from which Cu and Zn rapidly transport to water, had nonlinear responses. As a result, these points of change are assigned the maximum values. Based on these values, if the soil has amounts of available Cu and Zn that exceed these limits, this may cause significant environmental impact. This is an indication that the soil will be supplying Cu and Zn to ecosystems by transporting these heavy metals to surface and/or subsurface waters, which is undesirable. This is because high concentrations of Cu and Zn in water can cause a lot of harm to human health if water is consumed frequently. Exposure to high Cu levels is associated with increased cardiovascular morbidity, liver damage, and neurological disorders

(Prakash et al., 2015), while excessive Zn levels may cause impaired lymphocyte function (Haase and Rink, 2014; Salnikova et al., 2018). The increase of Cu and Zn in the solution may also potentiate toxicity to several plant species exposed to these conditions (Tiecher et al., 2016; De Conti et al., 2016; Girotto et al., 2016; Miotto et al., 2017; Brunetto et al., 2017). For instance, increasing Cu and Zn in solution, especially in surface layers of vineyard soils, can cause morphological and anatomical changes in roots of cover crop species grown in vineyards. This negatively affects water and nutrient uptake, decreasing shoot dry matter production and, consequently, the amount of crop residues deposited on the soil surface (Marastoni et al., 2019; De Conti et al., 2019). Furthermore, excess Cu and Zn in the soil solution enhance uptake by young growing grapevines as well as mature producing grapevines. Excess of these two heavy metals in plant tissue can cause biochemical stress and physiological changes such as decreased photosynthetic activity, reducing the growth of young plants and possibly even decreasing grape yield in adult grapevines (Tiecher et al., 2018; Brunetto et al., 2019).

The increase in available Cu and Zn concentrations and in soil solution may also be observed in no-tillage soils with a long history of application of animal waste such as liquid or solid pig manure (Tiecher et al., 2013; Benedet et al., 2016; De Conti et al., 2016) and may cause toxicity to cover crop species, in addition to grain and pasture crops. Also, part of the Cu and Zn present in the solution may be transported to surface water mirrors adjacent to the cultivated areas, because part of the areas with a history of manure application are located on sloping soils. Furthermore, the increase of Cu and Zn in solution may be observed in mining areas, which is undesirable. This is because in addition to the transport of the two heavy metals by runoff solution to surface waters, toxicity to plants may occur not only in native or exotic grass species, but also in trees planted for revegetation.

Thus, a value that represents the point in which there is rapid transport Cu and Zn to water, estimated for each soil type considering varying clay and SOM contents, can be used as a parameter to predict the contamination potential and toxicity potential to plants.

4.5 CONCLUSIONS

Soil mixtures combining higher clay contents with lower soil organic matter contents supported the addition of higher Cu doses, while this behavior was found in soil mixtures containing higher SOM contents combined with lower clay contents for Zn, which resulted in

lower Cu and Zn concentrations in water. These results confirm that variations in clay and SOM contents govern Cu and Zn availability in different soil types.

Amounts of available Cu and Zn above the maximum values supported by the soil increase the risk of transport to surface and/or subsurface waters, resulting in higher risks of environmental contamination by these heavy metals. Cu transport limits ranged from 118 to 187 mg kg⁻¹. The lowest values were found in soil mixtures containing lower clay contents in combination with higher SOM contents. Zn transport limits ranged from 61 to 116 mg kg⁻¹. The highest values were found in soil mixtures containing lower clay contents combined with higher SOM contents. Thus, these values can be used as safe limits for inspection agencies, technical assistance institutions and farmers to monitor environmental contamination by these heavy metals.

REFERENCES

- Aebischer, S., Cloquet, C., Carignan, J., Maurice, C., Pienitz, R., 2015. Disruption of the geochemical metal cycle during mining: Multiple isotope studies of lake sediments from Schefferville, subarctic Québec. *Chemical Geology*. 412, 167-178. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.07.028>
- Aihemaiti, A., Jiang, J., Li, D., Liu, N., Zou, Q., 2018. The interactions of metal concentrations and soil properties on toxic metal accumulation of native plants in vanadium mining area. *Journal of Environmental Management*. 222, 216-226. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.05.081>
- Aissaoui, H., Barkat, D., 2018. Physico-chemical characterizations and impact of organic matter on the dynamics of heavy metals (Cu, and Zn) in some soils of Biskra (Algeria). *Journal of King Saud University - Science*, In press, corrected proof, Available online. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2018.05.016>
- Antoniadis, V., Golia, EE., Liu, YT, Wang, SL., Shaheen, SM., Rinklebe, J., 2019. Soil and maize contamination by trace elements and associated health risk assessment in the industrial area of Volos, Greece. 124, 79-88. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.053>
- Angst, G., Mueller, CW., Angst, S., Pivokonský, M., Frouz, J., 2018. Fast accrual of C and N in soil organic matter fractions following post-mining reclamation across the USA. *Journal of Environmental Management*. 209, 216-226. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.050>
- Argyraki, A., Boutsis, Z., Zotiadis, V., 2017. Towards sustainable remediation of contaminated soil by using diasporic bauxite: Laboratory experiments on soil from the sulfide mining village of Stratoni, Greece. *Journal of Geochemical Exploration*. 183, 214-222. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.03.007>
- Ballabio, C., Panagos, P., Lugato, E., Huang, JH., Montanarella, L., 2018. Copper distribution in European topsoils: An assessment based on LUCAS soil survey. *Science of The Total Environment*. 636: 282-298. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.268>
- Benedet, L., Comin, JJ., Pescador, R., Oliveira, PAV., Filho, PB., De Conti, L., Couto, RR., Lovato, PE., Cesco, S., Mimmo, T., Brunetto, G., 2016. Physiological Changes in Maize Grown in Soil with Copper and Zinc Accumulation Resulting from the Addition of Pig Slurry and Deep Litter over 10 Years. *Water, Air and Soil Pollution (Print)*. 227, 1-15. <https://doi-org.ez46.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s11270-016-3103-9>
- Bigalke, M., Ulrich, A., Rehmus, A., Keller, A., 2017. Accumulation of cadmium and uranium in arable soils in Switzerland. *Environ. Pollut.* 221, 85-93. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.035>
- Bradl, HB., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Colloid and Interface Science*. 277, 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.005>

- Brasil. Instrução Normativa N°27, de 5 de junho de 2006. Estabelece os limites de concentrações máximas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas admitidas nos fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes produzidos, importados ou comercializados. D.O.U., 09/06/2006 – Seção 2.
- Brunetto, G., Schmitt, DE., Comin, JJ., Miotto, A., Moraes, MP., Heinzen, J., 2014. Frações de cobre e zinco em solos de vinhedos no Meio Oeste de Santa Catarina. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 18, 805-810.
<http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v18n08p805-810>
- Brunetto, G., Miotto, A., Ceretta, CA., Schmitt, DE., Heinzen, J., De Moraes, MP., Canton, L., Tiecher, TL., Comin, JJ., Girotto, E., 2014. Mobility of copper and zinc fractions in fungicide-amended vineyard sandy soils. *Archives of Agronomy and Soil Science*. 60, 609-624. <https://doi.org/10.1080/03650340.2013.826348>
- Brunetto, G., Bastos de Melo, GW., Terzano, R., Del Buono, D., Astolfi, S., Tomasi, N., Pii, Y., Mimmo, T., Cesco, S., 2016. Copper accumulation in vineyard soils: rhizosphere processes and agronomic practices to limit its toxicity. *Chemosphere*. 162, 293-307.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.104>
- Brunetto, G., Comin, JJ., Miotto, A., Moraes, MP., Sete, PB., Schmitt, DE., Gatiboni, LC., Melo, GWB., Morais, GP., 2017. Copper and zinc accumulation, fractionation and migration in vineyard soils from Santa Catarina State, Brazil. *Bragantia*. 77, 141-151. <http://dx.doi.org/10.1590/1678-4499.2016391>
- Brunetto, G., Benedett, L., Ambrosini, VG., Comin, JJ., Melo, GWB., Santos, MA., Lourenzi, CR., Perda, A., Belli Filho, P., Schmitt, De., Couto, RR., 2018. Copper and zinc fractions in the profile of an Inceptisol cultivated with apple in southern Brazil *Bragantia*. 77, 1-15. <http://dx.doi.org/10.1590/1678-4499.2017033>
- Brunetto, G., Piccin, R., Silva, LOS., Krames, R., Souza, ROS., Bellinaso, RJ., Kaminski, J., Ceretta, CA., Hinderstmann, J., Gatiboni, L., 2019. Effectiveness of a rapid soil incubation method for determining potential acidity of soils in Rio Grande do Sul, Brazil. *Ciência Rural*. 49, 1-6. <http://dx.doi.org/10.1590/0103-8478cr20180350>
- Cai, LM., Wang, QS., Wen, HH., Luo, J., Wang, S., 2019. Heavy metals in agricultural soils from a typical township in Guangdong Province, China: Occurrences and spatial distribution. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 168, 184-191. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.092>
- Casagande, JC., 2004. Dessorção de cobre em solo com carga variável. *Scientia Agrícola*, Piracicaba - SP. 61, 196-202
- Casali, CA., Mortelet, DF., Rheinheimer, DS., Brunetto, G., Corsini, ALM., Kaminski, J., 2008. Formas e dessorção de cobre em solos cultivados com videira na Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 32, 1479-1487.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832008000400012>

- Canellas, LP., Santos, NG de A., Amaral, SMB., 1999. Adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2} em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. *Ciência Rural*, Santa Maria, 29, 21-26.
- Citeau, L., Lamy, I., Van Oort, F., Elsas, F. 2003. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. *Colloid. Surface*. 217, 11-19.
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00554-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00554-X)
- Chaignon, V., Sanchez-Neira, I., Herrmann, P., Jaillard, B., Hinsinger, P., 2003. Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. *Environ Pollut*. 123, 229-238.
[https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00374-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00374-3)
- Cheng, H., Hu, Y., Luo, J., Xu, B., Zhao, J., 2009. Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *J. Hazard. Mater.* 165, 13-26. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.070>
- Couto, RR., Comin, JJ., De Conti, L., Trapp, T., Lazzari, Cjr., Martins, Sr., Belli, FP., Brunetto, G., 2015. Acúmulo de frações de cobre e zinco no solo após aplicação de dejetos de suínos por três a trinta anos em uma microbacia no sul do Brasil. *Arquivos de Agronomia e Ciência do Solo*. 1,2.
- [CQFS-RS/SC, 2016](#). **Manual de Calagem e Adubação para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. (Liming and Fertilizing Manual for Rio Grande do Sul and Santa Catarina States)**. Núcleo Regional Sul da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Frederico Westphalen (2016).
- Da Rosa, CR., Comin, JJ., Souza, M., Ricachenevsky, FK., Lana, MA., Gatiboni, LC., Ceretta, CA., Brunetto, G., 2018. Should Heavy Metals Be Monitored in Foods Derived From Soils Fertilized With Animal Waste. *Frontiers in Plant Science*. 9, 1-5.
- De Conti, L., Ceretta, CA., Ferreira, PAA., Lourenzi, CR., Girotto, E., Lorensini, F., Marquezan, C., Achieta, MG., Brunetto, G., 2016. Soil solution concentrations and chemical species of copper and zinc in a soil with a history of pig slurry application and plant cultivation. *Agriculture, Ecosystems & Environment (Print)*. 216,374-386.
<https://doi.org/10.1016/j.agee.2015.09.040>
- De Conti, L., Ceretta, CA., Tiecher, TL., Silva, LOS., Tassinari, A., Somavilla, LM., Mimmo, T., Cesco, S., Brunetto, G., 2018. Growth and chemical changes in the rhizosphere of black oat (*Avena strigosa*) grown in soils contaminated with copper. *Ecotoxicology And Environmental Safety*. 163, 19-27. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.045>
- De Conti L, Ceretta CA., Melo GWB., Tiecher TL., Silva LOS., Garlet LP., Mimmo T., Cesco S., Brunetto G., 2019. Intercropping of young grapevines with native grasses for phytoremediation of Cu-contaminated soils. *Chemosphere*. 216, 147-156.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.134>
- Doabi, SA., Karami, M., Afyuni, M., Yeganeh, M., 2018. Pollution and health risk assessment of heavy metals in agricultural soil, atmospheric dust and major food crops in

- Kermanshah province, Iran. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 163, 153-164. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.057>
- EMBRAPA-Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária., 1997. Manual de métodos de análise de solo. Centro Nacional de Pesquisas de Solo, Rio de Janeiro: Embrapa-CNPS, 212.
- Fernández-Calviño, D., Soler-Rovira, P., Polo, A., Arias-Estévez, M., Plaza, C., 2010. Influence of humified organic matter on copper behavior in acid polluted soils. *Environmental Pollution*. 158, 3634-3641. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.08.005>
- Fernández-Calviño, D., Pateiro-Moure, M., Nóvoa-Muñoz, JC., Garrido, RB., Arias-Estévez, M., 2012. Zinc distribution and acid-base mobilisation in vineyard soils and sediments. *Sci. Total Environ.*, 414, 470-479.
- Ferreira, PAA., Marquezan, C., Ceretta, CA., Silva, LS., Lourenzi, CR., Soriani, HH., Cesco, S., Mimmo, T., Tarouco, CP., Nicolosso, FT., Brunetto, G., 2018. Soil amendment as a strategy for the growth of young vines when replanting vineyards in soils with high copper content. *Plant Physiology and Biochemistry*. 126, 152-162. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2018.03.003>
- Gatiboni, LC., Brunetto, G., Kaminski, J., Rheinheimer, DS., Ceretta, CA., Basso, CJ., 2008. Formas de fósforo no solo após sucessivas adições de dejetos líquidos de suínos em pastagem natural. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 32, 1753-1761. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832008000400040>
- Gatiboni, LC., Smyth, TJ., Schmitt, DE., Cassol, PC, Oliveira, CMB., 2015. Soil phosphorus thresholds in evaluating risk of environmental transfer to surface waters in Santa Catarina, Brazil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 39, 1225-1234. <http://dx.doi.org/10.1590/01000683rbc20140461>
- Giroto, E., Ceretta, CA., Rossato, LV., Faria, JG., Brunetto, G., Miotto, TTL., De Conti, L., Lourenzi, CR., Schmatz, R., Giachini, A., Nicolosso, FT., 2016. Biochemical changes in black oat (*avenastrigosaschreb*) cultivated in vineyard soils contaminated with copper. *Plant Physiology and Biochemistry (Paris)*. 103, 199-207. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.02.030>
- Groenenberg, JE., Lofts, S., 2014. The use of assemblage models to describe trace element partitioning, speciation, and fate: a review. *Environ. Toxicol. Chem.* 33, 2181-2196. <https://doi.org/10.1002/etc.2642>
- Guinoiseau, D., Gélabert, A., Allard, T., Louvat, P., Benedetti, MF., 2017. Zinc and copper behaviour at the soil-river interface: New insights by Zn and Cu isotopes in the organic-rich Rio Negro basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 213, 178-197. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.06.030>
- Haase, H., Rink, L., 2014. Zinc signals and immune function. *Biofactors*. 40 (1), 27-40. <https://doi.org/10.1002/biof.1114>

- Hou, Q., Yang, Z., Ji, J., Yu, T., Chen, G., Li, J., Xia, X., Zhang, M., Yuan, X., 2014. Annual net input fluxes of heavy metals of the agroecosystem in the Yangtze River delta, China. *J. Geochem. Explor.* 139 (1),68-84. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.08.007>
- Hu, Q., Xiao, Z., Xiong, X., Zhou, G., Guan, X., 2015. Predicting heavy metals' adsorption edges and adsorption isotherms on MnO₂ with the parameters determined from Langmuir kinetics. *J. Environ Sci.* 27, 207-216. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.05.036>
- Huang, B., Li, Z., Huang, J., Guo, L., Xiaodong, N., Yan, W., Yan, Z., Zeng, G., 2014. Adsorption characteristics of Cu and Zn onto various size fractions of aggregates from red paddy soil. *Journal of Hazardous Materials.* 264, 176-183. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.074>
- Huang, SS., Tu, J., Jin, Y., Hua, M., Wu, XM., Xu, XX., Yang, YB., Su, YM., Cai, LM., 2018. Contamination assessment and source identification of heavy metals in river sediments in Nantong, Eastern China. *Int. J. Environ. Res.* 12, 373-389. <https://doi.org/10.1007/s41742-018-0097-8>
- Jiang R, Wang M, Chen W., 2018. Characterization of adsorption and desorption of lawn herbicide siduron in heavy metal contaminated soils. *Chemosphere.* 204, 483-491. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.045>
- Josko, I., 2019. Copper and zinc fractionation in soils treated with CuO and ZnO nano particles: The effect of soil type and moisture content. *Science of The Total Environment.* 653, 822-832. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.014>
- Joško, I., 2019. Copper and zinc fractionation in soils treated with CuO and ZnO nanoparticles: The effect of soil type and moisture content. *Science of The Total Environment.* 653, 822-832. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.014>
- Kwiatkowska-Malina, J., 2018. Functions of organic matter in polluted soils: The effect of organic amendments on phytoavailability of heavy metals. *Applied Soil Ecology.* 123, 542-545. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2017.06.021>
- Lair, GJ., Gerzabek, MH., Haberhauer, G., Jakusch, M., Kirchmann, H., 2006. Response of the sorption behavior of Cu, Cd, and Zn to different soil management. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 169, 60-68. <https://doi.org/10.1002/jpln.200521752>
- Liang, Y., Ding, Y., Wang, P., Lu, G., Shi, Z., 2019. Molecular characteristics, proton dissociation properties, and metal binding properties of soil organic matter: A theoretical study. *Science of The Total Environment.* 656, 521-530. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.386>
- Li Q, Du H, Chen W, Hao J, Feng X., 2018. Aging shapes the distribution of copper in soil aggregate size fractions. *Environmental Pollution.* 233, 569-576. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.091>
- Liu, H., Wang, HY., Zhang, Y., Yuan, JM., Peng, YD., Li, XC., Shi, Y., He, KX., Zhang, QM., 2018. Risk assessment, spatial distribution, and source apportionment of heavy

- metals in Chinese surface soils from a typically tobacco cultivated area. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 16852-16863. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1866-9>
- Liu, B., Ai, S., Naeem, S., Ding, J., Zhang, Y., 2018. Metal bioaccessibility in a wastewater irrigated soil-wheat system and associated human health risks: Implications for regional thresholds. *Ecological Indicators.* 94, 305-311. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2018.06.054>
- Loss, A., Basso, A., Oliveira, BS., Koucher, LP., Oliveira, RA., Kurtz, C., Lovato, PE., Curmi, P., Brunetto, G., Comin, JJ., 2015. Carbono orgânico total e agregação do solo em sistema de plantio direto agroecológico e convencional de cebola. *Revista Brasileira de Ciência do Solo (Online).* 39, 1212-1224. <http://dx.doi.org/10.1590/01000683rbc20140718>
- Loss, A., Comin, JJ., Lourenzi, CR., Benedett, L., Lovato, PE., Picolo, M., Pereira, MG., Santos, JE., Bruneto, G., 2017. Carbon, nitrogen and natural abundance of ^{13}C and ^{15}N in biogenic and physicogenic aggregates in a soil with 10 years of pig manure application. *Soil & Tillage Research.* 166,52-58. <https://doi.org/10.1016/j.still.2016.10.007>
- Lourenzi, CR., Ceretta, CA., Cerini, JB., Ferreira, PA., Lorensini, F., Giroto, E., Tiecher, TL., Schapanski, DE., Brunetto, G., 2014. Available content, surface runoff and leaching of phosphorus forms in a Typic Hapludalf treated with organic mineral nutrient sources. *Revista Brasileira de Ciência do Solo (Impresso).* 38, 544-556. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832014000200019>
- Luque-Espinar, A., Pardo-Igúzquiza, E., Grima-Olmedo, J., Grima-Olmedo, C., 2018. Multiscale analysis of the spatial variability of heavy metals and organic matter in soils and groundwater across Spain. *Journal of Hydrology.* 561, 348-371. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.04.013>
- Marastoni, L., Cesco, S., Pii, Y., Valentinuzzi, F., Sandri, M., Brunetto, G., Mimmo, T., 2019. Synergism and antagonisms between nutrients induced by copper toxicity in grapevine rootstocks: Monocropping vs. intercropping. *Chemosphere.* 214, 563-578. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.127>
- Mc bride, MB., 1989. Surface chemistry of soil minerals. In: Dixon, J. B. & Weed, S. B. (Eds) *Minerals in soil environments.* SSSA Book Series N° 1. Soil Society of American, Madison, pp. 35 – 88 (Chapter 2).
- Mehlich, A., 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 15, 1409-1416.
- Mishra, SR., Chandra, R., Kaila, AJ., Darshi, BS., 2017. Kinetics and isotherm studies for the adsorption of metal ions onto two soil types. *Environmental Technology & Innovation.* 7, 87-101. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2016.12.006>
- Miotto, A., Ceretta, CA., Giroto, E., Trentin, G., Kaminski, J., De Conti, L., Toselli, M., Baldi, E., Brunetto, G., 2017. Copper Accumulation and Availability in Sandy, Acid, Vineyard Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis.* 48, 1167-1183. <https://doi.org/10.1080/00103624.2017.1341908>

- Napoli, M., Cecchi, S., Grassi, C., Baldi, A., Orlandini, S., 2019. Phytoextraction of copper from contaminated soil using arable and vegetable crops. *Quimiosfera*. 219, 122-129. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.017>
- Noulas, C., Tziouvalekas, M., Karyotis, T., 2018. Zinc in soils, water and food crops. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 49, 252-260. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.02.009>
- Ondrasek, G., Rengel, Z., Romic, D., 2018. Humic acids decrease uptake and distribution of trace metals, but not the growth of radish exposed to cadmium toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 151, 55-61. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.055>
- Ondrasek, G., Begić, HB., Zovko, M., Filipović, L., Rengel, Z., 2019. Biogeochemistry of soil organic matter in agroecosystems and environmental implications. *Science of the Total Environment*. 658, 1559-1573. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.243>
- Ortiz-Soto, R., Leal, D., Gutierrez, C., Aracena, A., Hansen, HK., 2019. Electrokinetic remediation of manganese and zinc in copper mine tailings. *Journal of Hazardous Materials*. 365, 905-911. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.048>
- Paluch, J., Mesquita, RBR., Cerdà, V., Kozak, J., Rangel, AOSS., 2018. Sequential injection system with in-line solid phase extraction and soil mini-column for determination of zinc and copper in soil leachates. *Talanta*. 185, 316-323. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.03.091>
- Peng, L., Liu, P., Feng, X., Wang, Z., Shi, Z., 2018. Kinetics of heavy metal adsorption and desorption in soil: Developing a unified model based on chemical speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 224, 282-300. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.014>
- Petrović, M., Šoštarić, T., Stojanović, M., Petrović, J., Stanković, S., 2017. Adsorption mechanism of Cu^{2+} and Zn^{2+} in corn silk (*Zea mays* EU.). *Engenharia Ecológica*. 99, 83-90. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.057>
- Prakash, A., Bharti, K., Majeed, ABA., 2015. Zinc: indications in brain disorders. *Fund Clin. Pharmacol.* 29 (2), 131-149. <https://doi.org/10.1111/fcp.12110>
- Rehman, ZU., Khan, S., Brusseau, ML., Shah, MT., 2017. Lead and cadmium contamination and exposure risk assessment via consumption of vegetables grown in agricultural soils of five-selected regions of Pakistan. *Chemosphere*. 168, 1589-1596. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.152>
- Reimann, C., Fabian, K., Birke, M., Filzmoser, P., Demetriades, A., Négrel, P., Oorts, K., Matschullat, J., de Caritath, P., 2018. GEMAS: establishing geochemical background and threshold for 53 chemical elements in European agricultural soil. *Appl. Geochem.* 88: 302–318. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.01.021>

- Rinot, O., Levy, G.J., Steinberger, Y., Svoray, T., Eshel, G., 2019. Soil health assessment: A critical review of current methodologies and a proposed new approach. *Science of The Total Environment*. 648, 1484-1491. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.259>
- Rodrigues, SM., Cruz, N., Coelho, C., Henriques, B., Carvalho, L., Du-Arte, AC., Pereira, E., Römken, PFAM., 2012. Risk assessment for Cd, Cu, Pb and Zn in urban soils: chemical availability as the central concept. *Environ Pollut*. 183, 234-242. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.10.006>
- Salnikova, EV., Burtseva, TI., Skalnaya, MG., Skalny, AV., Tinkov, AA., 2018. Copper and zinc levels in soil, water, wheat, and hair of inhabitants of three areas of the Orenburg region, Russia. *Environmental Research*. 166, 158-166. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.05.028>
- Santos, LH., Loss, A., Canton, L., Santos, JE., Kurtz, C., Bruneto, G., Comin, JJ., 2018. Carbon of humic substances in soil aggregates cultivated with onion under no-till and conventional tillage systems. *Idesia (Arica)*. 36, 15-25.
- Schellekens, J., Buurman, P., Kalbitz, K., Zomer, AV., Vidal-Torrado, P., Cerli, C., 2017. Molecular features of humic acids and fulvic acids from contrasting environments. *Environ. Sci. Technol*. 51, 1330-1339. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03925>
- Shi, T., Ma, J., Wu, X., Ju, T., Wu, F., 2018. Inventories of heavy metal inputs and outputs to and from agricultural soils: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 164, 118-124. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.08.016>
- Shi, J., Wu, Q., Zheng, C., Yang, J., 2018. The interaction between particulate organic matter and copper, zinc in paddy soil. *Environmental Pollution*. 243, 1394-1402. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.085>
- Soil Survey Staff. 2014. *Keys to Soil Taxonomy*, 12th ed. USDA-Natural Resources Conservation Service, Washington, DC.
- Somavilla, LM., Simão, DG., Hammerschmitt, RK., Tiecher, TL., Oliveira, JMS., Mayer, NA., Pavanello, EP., Trentin, E., Belles, SW., Bruneto, G., 2018. Structural changes in roots of peach rootstock cultivars grown in soil with high zinc content. *Scientia Horticulturae*. 237, 1-10.
- Spark, KM., Wells, JD., Johnson, BB., 1995. Characterizing trace metal adsorption on kaolinite. *Eur. J. Soil Sci*. 46, 633-640. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1995.tb01359.x>
- Sparks, DL., 1995. *Environmental soil chemistry*. San Diego: Academic Press. 267.
- Sun, Z., Xie, X., Wang, P., Hu, Y., Cheng, H., 2018. Heavy metal pollution caused by small-scale metal ore mining activities: A case study from a polymetallic mine in South China *Science of The Total Environment*. 639, 217-227. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.176>

- Tamer, A., Elbana, H., Selim, M., Akrami, N., Newman, A., Rinklebe, J., 2018. Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: Influence of kinetics. *Geoderma*. 324,80-88.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.03.019>
- Tedesco, MJ. et al., 1995. Análise de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre, Departamento de Solos, UFRGS, 174.
- Telkapalliwar, NG., Shivankar, VM., 2018. Adsorption of zinc in carbonized microwave *Acacia nilotica* bark. *Materials today: Procedimentos*. 5, 22694-22705.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.646>
- Tiecher TL., Ceretta CA., Comin JJ., Girotto E., Miotto A., Moraes MP., Benedet L., Ferreira PAA., Lorenzi CR., Couto RR., Brunetto G., 2013. Forms and accumulation of copper and zinc in a Sandy typic hapludalf soil after long-term application of pig slurry and deep litter. *Revista Brasileira de Ciência do Solo (Impresso)*. 37, 812-824.
- Tiecher, TL., Ceretta, CA., Ferreira, PAA., Lourenzi, CR., Girotto, E., Tiecher, T., Nicolosso, FT., Soriani, HH., De Conti, L., Mimmo, T., Cesco, S., Brunetto, G., 2016. The potential of *Zea mays* L. in remediating copper and zinc contaminated soils for grapevine production. *Geoderma (Amsterdam)*. 262, 52-61.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.08.015>
- Tiecher, TL., Tiecher, T., Ceretta, CA., Ferreira, PAA., Nicolosso, FT., Soriani, HH., De Conti, L., Kulmann, SM., Scheneider, RO., Brunetto, G., 2017. Tolerance and translocation of heavy metals in young grapevine (*Vitisvinifera*) grown in sandy acidic soil with interaction of high doses of copper and zinc. *ScientiaHorticulturae*. 222, 203-212. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2017.05.026>
- Tiecher, TL., Soriani, HH., Tiecher, C., Ceretta, CA., Nicoloso, FT., Tarouco, CP., Clasen, BE., De Conti, L., Tassinari, A., Melo, GWB., Brunetto, G., 2018. The interaction of high doses of copper and zinc in acid soil changes the physiological state and development of the root system in young vines (*Vitisvinifera*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 148, 985-994.
- Vance, D., Matthews, A., Keech, A., Archer, C., Hudson, G., Pett-Ridge, J., Chadwick, OA., 2016. The behaviour of Cu and Zn isotopes during soil development: controls on the dissolved load of rivers. *Chem. Geol.* 445, 36-53. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.002>
- Wan, M., Hu, W., Qu, M., Tian, K., Huang, B., 2019. Application of arc emission spectrometry and portable X-ray fluorescence spectrometry to rapid risk assessment of heavy metals in agricultural soils. *Ecological Indicators*. 101, 583-594. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.01.069>
- Wang, M., Chen, W., Peng, C., 2016. Risk assessment of Cd polluted paddy soils in the industrial and township areas in Hunan, southern China. *Chemosphere*. 144, 346-351. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.001>

- Yin, NH., Sivry, Y., Benedetti, MF., Lens, PNL., Hullebusch, ED.,2016. Application of Zn isotopes in environmental impact assessment of Zn–Pb metallurgical industries: a mini review. *Appl. Geochem.* 64, 128-135. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.016>
- Yotova, G., Padareva, M., Hristova, M., Astel, A., Tsakovski, S., 2018. Establishment of geochemical background and threshold values for 8 potential toxic elements in the Bulgarian soil quality monitoring network. *Science of The Total Environment.* 643, 1297-1303. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.237>
- Zhang, T., Yue, X., Zhang, K., Zhao, F., Zhang, K., 2017. Synthesis of Cu(II) ion-imprinted polymers as solid phase adsorbents for deep removal of copper from concentrated zinc sulfate solution. *Hydrometallurgy.* 169, 599-606. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.04.005>
- Zhou, T., Wu, L., Luo, Y., Christie, P., 2018. Effects of organic matter fraction and compositional changes on distribution of cadmium and zinc in long-term polluted paddy soils. *Environmental Pollution.* 232, 514-522. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.09.081>
- Zhuang, P., McBride, MB., Xia, H., Li, N., Li, Z., 2009. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. *Sci. Total Environ.* 407, 1551-1561. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.061>

5 ARTIGO 3

Proposição de limites críticos de transferência de cobre e zinco para a solução em solos

RESUMO

Vários estudos reportam incrementos dos teores de cobre (Cu) e zinco (Zn) em solos agrícolas no Mundo. Porém, não é suficientemente conhecido os limites críticos de transferência (threshold-Cu e threshold-Zn) em solos (T-Cu e T-Zn), que podem indicar o real risco de contaminação ambiental e toxidez às plantas. O estudo objetivou estabelecer a capacidade máxima de adsorção (MAC) e threshold (T-Cu e T-Zn) em solos com diferentes teores de argila e matéria orgânica (OM). Amostras do horizonte Bw de um Oxisol e do horizonte A de um Inceptisol foram usados para se obter solos com teores de argila variando de 4 até 70% e de OM variando de 0,5 a 9,5%. O pH dos solos foi ajustado para 6.0. Curvas de adsorção de Cu e Zn foram obtidas para a determinação das MAC. Com base nos valores de MAC de Cu e Zn foram aplicadas diferentes concentrações desses elementos aos solos para posterior quantificação dos teores disponíveis por Mehlich-1 e em água. Para os solos com diferentes teores de argila o T-Cu variou de 81 até 595 mg Cu kg⁻¹, enquanto que para o T-Zn variou de 195 até 378 mg Zn kg⁻¹. Para os solos com diferentes teores de OM o T-Cu variou de 97 até 667 mg Cu kg⁻¹, enquanto que para o T-Zn variou de 226 até 495 mg Zn kg⁻¹. O T-Cu foi obtido a partir da equação: $T-Cu=75*(\%CL^{0.34})*(\%OM^{0.39})$, enquanto que o T-Zn pode ser obtido a partir das equações: $T-Zn=2.7*(CL)+126$, considerando o teor de argila e $T-Zn=-9.3*(\%OM)^2+92.4*(\%OM)+66$, considerando o teor de OM. Os T-Cu e T-Zn podem ser utilizados como balizadores seguros para a pesquisa, órgãos de fiscalização, instituições de assistência técnica e fazendeiros, como indicadores para o monitoramento do potencial de contaminação ambiental.

Palavras-chaves: Metais pesados; Transferência de nutrientes; Poluição ambiental; Cultivos agrícolas.

ABSTRACT

Several studies report increases in the levels of copper (Cu) and zinc (Zn) in agricultural soils in the world. However, the critical transfer limits (threshold-Cu and threshold-Zn) in soils (T-Cu and T-Zn) are not sufficiently known, which may indicate the real risk of environmental contamination and toxicity to plants. The study aimed to establish the maximum adsorption capacity (MAC) and threshold (T-Cu and T-Zn) in soils with different levels of clay and organic matter (OM). Samples of the Bw horizon of an Oxisol and the A horizon of an Inceptisol were used to obtain soils with clay contents ranging from 4 to 70% and OM ranging from 0.5 to 9.5%. The soil pH was adjusted to 6.0. Cu and Zn adsorption curves were obtained for MAC determination. Based on the MAC values of Cu and Zn, different concentrations of these elements were applied to the soils for later quantification of the levels available by Mehlich-1 and in water. For soils with different clay contents, T-Cu ranged from 81 to 595 mg Cu kg⁻¹, while for T-Zn it ranged from 195 to 378 mg Zn kg⁻¹. For soils with different OM levels, T-Cu ranged from 97 to 667 mg Cu kg⁻¹, while for T-Zn it ranged from 226 to 495 mg Zn kg⁻¹. T-Cu was obtained from the equation: $T-Cu = 75 * (\% CL^{0.34}) * (\% OM^{0.39})$, while T-Zn can be obtained from the equations: $T-Zn = 2.7 * (CL) + 126$, considering the clay content and $T-Zn = -9.3 * (\% OM)^2 + 92.4 * (\% OM) + 66$, considering the OM content. T-Cu and T-Zn can be used as safe beacons for research, inspection bodies, technical assistance institutions and farmers, as indicators for monitoring the potential for environmental contamination.

Keywords: Heavy metals. Nutrient transfer. Environmental pollution. Agricultural crops.

5.4 INTRODUÇÃO

Estudos realizados em solos agrícolas do Mundo revelam que quando os teores de metais pesados, como o cobre (Cu) e o zinco (Zn), ultrapassam os valores de padrões pré estabelecidos pelas agências ambientais reguladoras (Li et al., 2017), o potencial de transferência destes elementos para o ambiente aumenta. Porém, não são suficientemente conhecidos os níveis críticos de transferência para Cu e Zn (threshold-Cu e threshold-Zn) em solos, a partir dos quais a contaminação de águas e a toxidez às plantas pode ser potencializada.

O Cu e Zn em solos são derivados do material de origem, atividade de mineração, resíduos industriais, emissões automotivas, fertilizantes industrializados, uso excessivo de agrotóxicos, aplicações sucessivas de dejetos de animais, irrigação de águas residuais, lodo de esgoto, entre outros (Shi et al., 2018; Cui et al., 2018; O'Connor et al., 2018; Yang et al., 2018). O Cu e o Zn adicionados em solos podem ser adsorvidos por ligações físico-químicas, onde a labilidade é dependente do conteúdo de minerais, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, carbonatos e matéria orgânica (Brunetto et al., 2014), valor de pH do solo (Rodrigues et al., 2012; Huang et al., 2014; Read et al., 2016), da capacidade de troca de cátions (CTC) e do teor e composição da matéria orgânica (Fernández-Calviño et al., 2010; Refaey et al., 2017). Parte do Cu e Zn podem ser adsorvidos inicialmente em sítios de ligação mais ávidos, formando complexos de esfera interna com os grupos funcionais de partículas orgânicas e inorgânicas (Brunetto et al., 2017; Telkapalliwar et al., 2018). O restante do Cu e Zn são distribuídos em frações retidas com menor energia de ligação, que possuem maior potencial de transferência (Brunetto et al., 2016). A estimativa da capacidade máxima de adsorção (MAC) de Cu e Zn em solos pode ser útil para entender o processo de sorção e dessorção desses metais.

A MAC pode ser estimada pelo modelo proposto por Langmuir, que considera pelo menos duas fases distintas (Wang et al., 2006; Hu et al., 2015). Na primeira fase, a menor quantidade do elemento adicionado ao solo é sorvida aos grupos funcionais de partículas reativas, inorgânicas e/ou orgânicas, quase por completo, restando pequena concentração do elemento na solução (Brunetto et al., 2014; Tiecher et al., 2017). Por outro lado, na segunda fase, com os sítios de adsorção das partículas reativas dos solos parcialmente saturados, a quantidade do elemento excede a quantidade de sítios de sorção disponíveis, desta forma, a concentração do elemento na solução do solo será maior (Gatiboni et al., 2008; Tiecher et al., 2018). Assim, os estudos de cinética de adsorção de metais, como o Cu e Zn, podem auxiliar

na predição do risco de contaminação em solos (Fangueiro et al., 2005; Casali et al., 2008; Li et al., 2016; Peng et al., 2018; Mishra et al., 2017).

Para avaliar o potencial poluidor de um solo, uma possível metodologia é o estabelecimento do limite crítico ambiental (threshold) do elemento químico, como proposto para fósforo (P) por Gatiboni et al. (2015), para solos do estado de Santa Catarina, na região Sul do Brasil. Por este método é estabelecido um teor disponível do elemento químico na análise de solo, a partir do qual aumenta sensivelmente o risco de transferência do solo para outros ambientes. Similar método está sendo proposto para Cu e Zn no presente estudo, onde a partir de um determinado teor no solo, aumenta a possibilidade de transferência para outros compartimentos, como águas (Reimann et al., 2018). Isso é possível, através da relação entre os teores de Cu e Zn extraídos por um determinado extrator, como o Mehlich-1 (Mehlich, 1953), usado em laboratórios de análises no Mundo, e as concentrações de Cu e Zn em equilíbrio na solução do solo. A partir destas duas variáveis são ajustados modelos de regressão segmentada onde o ponto de intersecção entre os dois segmentos representa o threshold (T-Cu e T-Zn).

Assim, o T-Cu e T-Zn poderá constituir eficiente parâmetro de referência, para estimativa do risco ambiental dos dois elementos em agroecossistemas (Sołek-Podwika et al., 2016). Os valores obtidos poderão ser norteadores de normativas, por exemplo, elaboradas por agências ambientais reguladoras. O estudo objetivou estabelecer a MAC e threshold (T-Cu e T-Zn), em solos com diferentes teores de argila e matéria orgânica (OM).

5.5 MATERIAL E MÉTODOS

5.5.1 Descrição dos solos e construção dos teores de argila e matéria orgânica do solo

Amostras de solo foram coletadas no horizonte sub-superficial (horizonte Bw) de um solo Latossolo Bruno (Embrapa, 2018)(Oxisol-Soil Taxonomy, 1999), localizado em uma área de campo natural no município de Campos Novos (SC), e no horizonte superficial (horizonte A), de um solo Cambissolo Húmico (Embrapa, 2018)(Inceptisol-Soil Taxonomy, 1999), localizado em uma área de campo natural no município de São Joaquim (SC), ambos na região Sul do Brasil. As amostras de solo foram secas ao ar, passadas em peneira com malha de 2 mm, preparadas e submetidas às análises físicas e químicas, segundo metodologia proposta por Tedesco et al. (1995) (Tabela 1).

Table 8. Physical and chemical characteristics of the subsurface Bw horizon of the Oxisol and the surface A horizon of the Inceptisol.

Characteristic		Oxisol	Inceptisol
Clay (g kg ⁻¹)	Pipette method (Embrapa. 1997)	700	170
Organic matter (g kg ⁻¹)	(Tedesco et al. 1995)	18	95
pH in water	(Tedesco et al. 1995)	5.0	5.1
SMP index		5.4	5.3
Cu (mg dm ⁻³)	Extracted by Mehlich-1 (Tedesco et al. 1995)	5.8	10.6
Zn (mg dm ⁻³)	Extracted by Mehlich-1 (Tedesco et al. 1995)	0.7	22.6
P (mg dm ⁻³)	Extracted by Mehlich-1 (Tedesco et al. 1995)	3.0	15.3
K (mg dm ⁻³)	Extracted by Mehlich-1 (Tedesco et al. 1995)	364.0	316.0
Ca (cmol _c dm ⁻³)	Extracted by KCl 1 M (Tedesco et al. 1995)	1.2	10.1
Mg (cmol _c dm ⁻³)	Extracted by KCl 1 M (Tedesco et al. 1995)	0.5	2.5
Al (cmol _c dm ⁻³)	Extracted by KCl 1 M (Tedesco et al. 1995)	0.7	0.2
H+Al (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾		8.7	9.7
Effective CEC(cmol _c dm ⁻³)		3.4	13.6
CEC pH _{7.0} (cmol _c dm ⁻³)		11.4	23.1
Aluminum saturation (%)		20.6	1.5
Base saturation (%)		23.3	58.1
Predominant mineral composition		kaolinite, interstratified kaolinite-smectite, and smectites with interlayered hydroxy-Al polymers	Kaolinite and 2: 1 clay minerals with interlayered hydroxy-Al polymers

Os solos foram incubados com doses equivalentes de CaCO₃ e MgCO₃, na proporção 2:1 (PRNT=100%), para elevar o pH em água até 6,0, permanecendo em sacos plásticos com capacidade de 2 L por 60 dias até a estabilização do valor de pH. Os solos foram mantidos a 70% da capacidade máxima de retenção de água (MWHC)(Brunetto et al., 2019), com temperatura média de 16-26°C e umidade relativa do ar em torno de 60%. A cada dois dias os sacos foram abertos para trocas gasosas.

Para a obtenção dos solos com diferentes teores de argila foram realizadas misturas com areia e solo (Oxisol), nas proporções de: 94% areia + 6% solo; 75% areia + 25% solo; 56% areia + 44% solo; 19% areia + 81% solo e 0% areia + 100% solo. Após as misturas, os solos possuíam teores de 4; 17; 31; 44; 57 e 70% de argila, respectivamente (Tabela 2). Para a obtenção dos solos com diferentes teores de OM foram realizadas misturas com areia e solo (Inceptisol), nas proporções de: 94% areia + 6% solo; 75% areia + 25% solo; 56% areia + 44% solo; 19% areia + 81% solo e 0% areia + 100% solo. Após as misturas, os solos possuíam teores de 0,5; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 9,5% de OM, respectivamente (Tabela 2). Antes de ser misturada aos solos, a areia utilizada foi passada em um sistema de peneiras e as partículas de 0,5 a 1 mm foram separadas para o uso e o restante foi descartado. A areia peneirada permaneceu em repouso por 24 h em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ na proporção de 1:1, para extração de qualquer resíduo de Cu e Zn presentes na areia (Oliveira, 2010). Posteriormente, a areia foi lavada várias vezes em água corrente, até que o pH da água descartada se mantivesse semelhante ao pH original da água utilizada para a lavagem. Por fim, a areia foi lavada com água deionizada e depois seca em estufa de ar forçado a 65°C.

Table 9. Characteristics of soil samples prepared from the mixture of soil and sand.

Characteristic	Soil					
	1CL	2CL	3CL	4CL	5CL	6CL
	Sand:soil (Oxisol)					
	94:6	75:25	56:44	38:62	19:81	0:100
Clay (%)	4	17	31	44	57	70
OM (%)	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	1.8
Characteristic	Soil					
	1OM	2OM	3OM	4OM	5OM	6OM
	Sand:soil (Inceptisol)					
	94:6	75:25	56:44	38:62	19:81	0:100
Clay (%)	2	5	8	11	14	17
OM (%)	0.5	2	4	6	8	9.5

As misturas dos solos mais areia foram incubadas por um período de 30 dias em condições idênticas às utilizadas para a correção do pH. Este procedimento de incubação foi

realizado para a estabilização das propriedades físico-químicas das misturas de argila-areia e OM-areia. Posteriormente, as misturas dos solos mais areia foram secas ao ar, passadas em peneira com malha de 2 mm e reservadas para a determinação da capacidade máxima de adsorção de Cu e Zn (MAC-Cu e MAC-Zn).

5.5.2 Capacidade máxima de adsorção de Cu e Zn

As isotermas de adsorção de Cu e Zn foram realizadas seguindo metodologia proposta por Casagrande et al. (2004). Para isso, foram adicionados 0.5 g das misturas de cada solo mais areia em tubos tipo Falcon com capacidade de 15 mL. Em seguida, foram adicionados 10 mL de CaCl_2 0.001 mol L⁻¹ contendo soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações de 0.0; 0.5; 1.25; 2.5; 5.0; 10.0; 20.0; 40.0; 80.0; 120.0 e 160.0 mg L⁻¹ de Cu e Zn, sendo esse procedimento realizado separadamente para o Cu e Zn. Essas concentrações equivalem a 0, 10, 25, 50, 100, 200, 400, 800, 1600, 2400 e 3200 mg de Cu e Zn kg⁻¹ de solo. As amostras foram agitadas por 16 horas em agitador tipo “end-over-end”, centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos e, no extrato obtido foram determinados os teores de Cu e Zn por espectrometria de absorção atômica (Perkin Elmer AAnalyst 200, USA). O Cu e Zn adsorvidos foram obtidos pela diferença entre as quantidades adicionadas e as quantidades analisadas no extrato.

A partir disso, foram construídas as isotermas de adsorção, plotando-se a quantidade do elemento adsorvido na ordenada e a concentração de equilíbrio na abscissa. Os dados foram ajustados pelo modelo de Langmuir, descrito por Sparks (1995), que é dada pela Equação 1:

$$q = \frac{k \cdot C_{\text{max}} \cdot C_{\text{sol}}}{1 + k \cdot C_{\text{sol}}} \quad (1)$$

Onde: q é a quantidade adsorvida do íon; C_{max} representa a capacidade máxima de sorção do íon; k é a constante relacionada à afinidade do adsorvente pelo adsorbato e C_{sol} é a concentração do íon na solução.

5.5.3 Incubação do solo para determinação do limite crítico de transferência de Cu e Zn

Após a determinação da capacidade máxima de adsorção do Cu e do Zn (MAC-Cu e MAC-Zn) de cada mistura de solo mais areia pelo modelo de Langmuir, os resultados foram

utilizados para realizar uma incubação das misturas de solos com doses de Cu e Zn, proporcionais à MAC-Cu e MAC-Zn. Para isso, 20 g de cada mistura de solo mais areia foi depositada em recipientes plásticos e, em seguida, foram aplicados 3 mL de soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, nas concentrações correspondentes a 0; 12.5; 25 e 50% da MAC de Cu e Zn, separadamente para cada elemento. A incubação foi realizada por um período de 30 dias, com quatro repetições. Durante esse período, as misturas de solo foram mantidas à 70% da MWHC. Para isso, os recipientes com as misturas de solos permaneceram fechados e mantidos em incubadora B.O.D (Demanda Bioquímica de Oxigênio), com temperatura constante de 26°C.

Após a incubação, o solo foi seco ao ar, passado em peneira com malha de 2 mm e reservado. Para a extração dos teores de Cu e Zn solúveis em água ($\text{Cu/Zn}_{\text{água}}$) 1 g de solo foi adicionado em tubos tipo Falcon. Logo depois, 10 mL de água destilada foram adicionados aos tubos para em seguida serem agitados durante 1 h em agitador “end-over-end” a 30 rpm. As amostras foram então centrifugadas a 5000 rpm por 10 min. O extrato foi retirado e reservado. Uma segunda porção do solo seco e peneirado, derivado da incubação foi utilizado para a extração de Cu e Zn disponíveis, extraídos por Mehlich-1 (Tedesco et al., 1995). As concentrações de Cu e Zn extraídos em água e Mehlich-1 foram determinadas em espectrômetro de absorção atômica (Perkin Elmer AAnalyst 200, USA).

5.5.4 Análises estatísticas

Os resultados das isotermas de adsorção foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e, quando os efeitos foram significativos entre os solos da mesma variável, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ($\alpha = 5\%$). Os pontos onde ocorreu o aumento rápido da concentração de Cu e Zn na solução das misturas de solos mais areia foram obtidos a partir das amostras incubadas com doses de Cu e Zn, ajustando-se funções relacionando os teores de Cu e Zn extraídos por água (eixo das ordenadas), com aqueles extraídos por Mehlich-1 (eixo das abscissas). Para determinação da dose de Cu e Zn adicionada ao solo em que a liberação de Cu e Zn para a água passa a ser significativa foi ajustado um modelo de regressão segmentada, em que as funções matemáticas foram de dois segmentos, utilizando o método de mínimos quadrados onde o ponto de intersecção entre os dois segmentos representa o teor correspondente ao limite crítico de transferência (threshold) de Cu e Zn (T-Cu e T-Zn). O ajuste foi realizado tendo como critério o maior coeficiente de determinação possível (R^2).

5.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.6.1 Capacidade máxima de adsorção de Cu e Zn no solo

A capacidade máxima de adsorção (MAC) de Cu e Zn variou conforme os teores de argila e OM dos solos (Tabela 3). Isso comprova que as isotermas de adsorção permitem uma comparação de afinidade do Cu e Zn com grupos funcionais de partículas reativas da fase sólida de um determinado tipo de solo (Elbana et al., 2018). Além disso, se observou que todas as isotermas de adsorção apresentaram ajuste não linear, com graus variáveis de sorção entre os solos (Figura 1). Em relação à variação dos teores de argila do solo, a MAC-Cu aumentou de 317 mg Cu kg⁻¹ no solo com 4% de argila (1CL), para 1932 mg Cu kg⁻¹ no solo com 70% de argila (6CL), que foi o maior valor de MAC-Cu (Tabela 3). Por outro lado, a MAC-Zn aumentou de 658 mg Zn kg⁻¹ no solo com 4% de argila (1CL), para 1831 mg Zn kg⁻¹ de Zn no solo com 70% de argila (6CL), que foi a maior MAC-Zn (Tabela 3).

Table 10. Parameters related to the Cu/Zn adsorption isotherms by the Langmuir model in soils with different clay content and soil organic matter: 1CL = 4% clay; 2CL = 17% clay; 3CL = 31% clay; 4CL = 44% clay; 5CL = 57% clay and 6CL = 70% clay, 1OM = 0.5% OM; 2OM = 2% OM; 3OM = 4% OM; 4OM = 6% OM; 5OM = 8% OM and 6OM = 9.5% OM.

Soil	Langmuir Equation	R ²	k ⁽²⁾ L mg ⁻¹	MAC ⁽³⁾ mg kg ⁻¹	Adsorption mg kg ⁻¹	(%) ⁽⁴⁾
Cu						
1CL	$q = (0.15 * 333.3 * C) / (1 + 0.15 * C)$ ⁽¹⁾	0.98	0.15 a	333.3 f	317 f ⁽⁵⁾	95
2CL	$q = (0.13 * 769.2 * C) / (1 + 0.13 * C)$	0.94	0.13 b	769.2 e	721 e	93
3CL	$q = (0.11 * 1250 * C) / (1 + 0.11 * C)$	0.89	0.11 c	1250 d	1139 d	91
4CL	$q = (0.10 * 1666 * C) / (1 + 0.10 * C)$	0.81	0.10 d	1666 c	1454 c	87
5CL	$q = (0.09 * 2000 * C) / (1 + 0.09 * C)$	0.72	0.09 e	2000 b	1672 b	83
6CL	$q = (0.07 * 2500 * C) / (1 + 0.07 * C)$	0.55	0.07 f	2500 a	1932 a	77
Zn						
1CL	$q = (0.01 * 1000 * C) / (1 + 0.01 * C)$	0.60	0.01 f	1000 e	658 f ⁽⁵⁾	65
2CL	$q = (0.04 * 1111 * C) / (1 + 0.04 * C)$ ⁽¹⁾	0.78	0.04 e	1111 d	894 e	80
3CL	$q = (0.07 * 1428 * C) / (1 + 0.07 * C)$	0.85	0.07 d	1428 c	1237 d	86
4CL	$q = (0.11 * 1666 * C) / (1 + 0.11 * C)$	0.86	0.11 c	1666 b	1478 c	88
5CL	$q = (0.14 * 2000 * C) / (1 + 0.14 * C)$	0.89	0.14 b	2000 a	1793 b	89
6CL	$q = (0.20 * 2000 * C) / (1 + 0.20 * C)$	0.90	0.20 a	2000 a	1831 a	91

		Cu				
1OM	$q = (0.15 \cdot 555.5 \cdot C) / (1 + 0.15 \cdot C)$	0.97	0.15 e	555.5 e	527 f	94
2OM	$q = (0.29 \cdot 1428.5 \cdot C) / (1 + 0.29 \cdot C)$	0.97	0.29 d	1428.5 d	1370 e	95
3OM	$q = (0.37 \cdot 1666.6 \cdot C) / (1 + 0.37 \cdot C)$	0.96	0.37 c	1666.6 c	1594 d	95
4OM	$q = (0.41 \cdot 2000 \cdot C) / (1 + 0.41 \cdot C)$	0.95	0.41 b	2000 b	1885 c	94
5OM	$q = (0.40 \cdot 2500 \cdot C) / (1 + 0.40 \cdot C)$	0.88	0.40 b	2500 a	2274 b	90
6OM	$q = (0.57 \cdot 2500 \cdot C) / (1 + 0.57 \cdot C)$	0.91	0.57 a	2500 a	2285 a	91
		Zn				
1OM	$q = (0.02 \cdot 1250 \cdot C) / (1 + 0.02 \cdot C)$	0.83	0.02 f	1250 e	937 f	74
2OM	$q = (0.06 \cdot 1666.6 \cdot C) / (1 + 0.06 \cdot C)$	0.80	0.06 e	1666.6 d	1390 e	83
3OM	$q = (0.12 \cdot 2000 \cdot C) / (1 + 0.12 \cdot C)$	0.89	0.12 d	2000 c	1775 d	88
4OM	$q = (0.17 \cdot 2000 \cdot C) / (1 + 0.17 \cdot C)$	0.88	0.17 c	2000 b	1797 c	81
5OM	$q = (0.19 \cdot 2500 \cdot C) / (1 + 0.19 \cdot C)$	0.88	0.19 b	2500 a	2214 b	88
6OM	$q = (0.30 \cdot 2500 \cdot C) / (1 + 0.30 \cdot C)$	0.91	0.30 a	2500 a	2265 a	90

⁽¹⁾C = Cu/Zn concentration in the equilibrium solution; q = Cu/Zn adsorbed to soil. ⁽²⁾k = constant related to adsorbent affinity for the adsorbate. ⁽³⁾MAC = maximum adsorption capacity of Cu/Zn. ⁽⁴⁾(%) = the value in parenthesis indicates the percentage of adsorbed copper, considering the MAC-Cu/Zn fitted by the Langmuir model as a value of 100%. ⁽⁵⁾Means followed by the same letter in the column do not differ statistically from one another by the Tukey test at 5%.

A disponibilidade de metais potencialmente tóxicos, como o Cu e Zn são intimamente dependentes dos fenômenos de sorção e dessorção das fases sólidas do solo, que por sua vez, estão relacionadas às reações de complexação química com ligantes inorgânicos e orgânicos (Violante et al., 2008; Tahervand and Jalali, 2017). Alguns estudos mostram que o Cu apresentou prioridade de afinidade de adsorção com grupos funcionais de partículas minerais dos solos, sobretudo, com os óxidos de Fe (Yang et al., 2014; Diagboya et al., 2015). Neste estudo, esse comportamento foi mais característico nos solos com elevados teores de argila e, conseqüentemente, de óxidos, o que pode ter favorecido a formação de precipitados de sulfeto de Fe. Assim, a imobilização do Cu por precipitação ou a readsorção nos precipitados secundários de sulfetos, pode ter promovido a diminuição da disponibilidade ambiental desse metal pesado (Manzano et al., 2019). Desta forma, esses solos adsorveram, preferencialmente, mais Cu que Zn.

Quanto a variação dos teores de OM, a MAC-Cu aumentou de 527 mg Cu kg⁻¹ no solo com 0,5% de OM (1OM), para 2285 mg Cu kg⁻¹ de Cu no solo com 9,5% de OM (6OM), que foi o maior MAC-Cu (Tabela 3). Por outro lado, a MAC-Zn aumentou de 937 mg Zn kg⁻¹

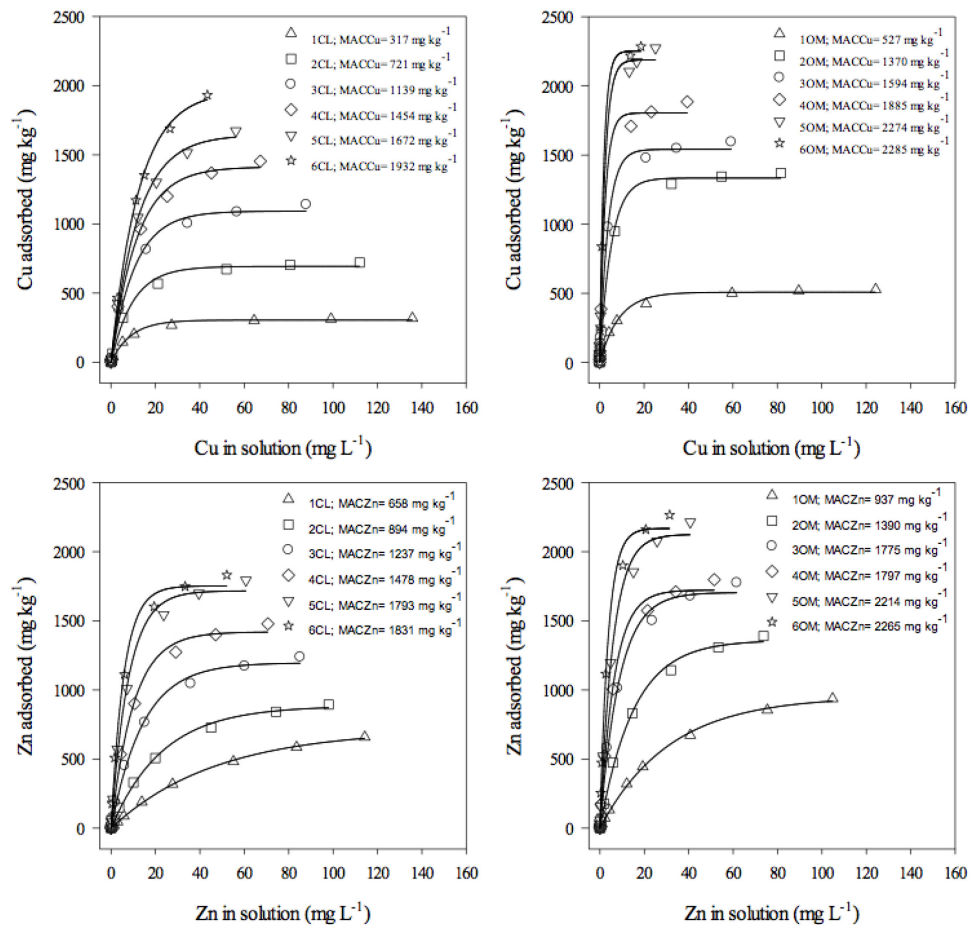
no solo com 0,5% de OM (1OM), para 2265 mg Zn kg⁻¹ no solo com 9,5% de OM (6OM), maior valor de MAC-Zn (Tabela 3).

Muitos estudos demonstram que a OM é o principal adsorvente que controla a partição de metais pesados entre a fase sólida e a solução do solo, determinando a solubilidade e a mobilidade desses elementos químicos na matriz do solo (He et al., 2017; Refaey et al., 2017). Isto ocorre graças à grande área superficial específica, somada a presença de numerosos sítios reativos de ligação dos grupos funcionais da OM, como carboxila, hidroxila, aldeído, cetona, éster, amino, nitro e tiol (Ondrasek et al., 2019). Estas propriedades proporcionam alta afinidade de adsorção para os metais pesados, conferindo alta capacidade de adsorção de Cu e Zn. Assim, espera-se que solos com maiores teores de OM apresentem menor biodisponibilidade de Cu e Zn (Shi et al., 2018).

Convém destacar que os menores valores de MAC-Cu e MAC-Zn foram observados nos solos que apresentaram os menores teores de argila (4% de argila)(1CL) e aqueles que apresentaram menores teores de OM (0,5% de OM)(1OM)(Tabela 3). Isso pode ser utilizado como indicativo de que solos com essas características possuem maior potencial de transferência de Cu e Zn para a solução, o que pode contribuir para o aumento da contaminação de águas (Mahar et al., 2016; Ashraf et al., 2019). Mas também, toxidez às plantas (Karaca et al., 2018).

Quando comparados os dois metais pesados, os resultados indicam sorção mais forte de Cu, o que pode ser observado nos solos com maiores teores de argila e OM (Tabela 3). Entretanto, para o Zn houve sorção mais forte, especialmente, nos solos com maiores teores de argila (Shaheen et al., 2009). Estudos mostram que o Cu é adsorvido mais fortemente, em relação ao Zn, à grupos funcionais de partículas reativas do solo (Tabelin et al., 2018). Issoacontece porque, o Cu possui configuração eletrônica [Ar]3d¹⁰4s¹, o que faz com que seja altamente reativo com os grupos funcionais da OM que contém S e N, além dos grupos funcionais carboxílicos e fenólicos (Casali et al., 2008; Brunetto et al., 2017). Embora a migração do Cu no solo seja lenta, alguns estudos mostram riscos potenciais para causar toxidez em plantas e contaminar águas subsuperficiais (Qin et al., 2018).

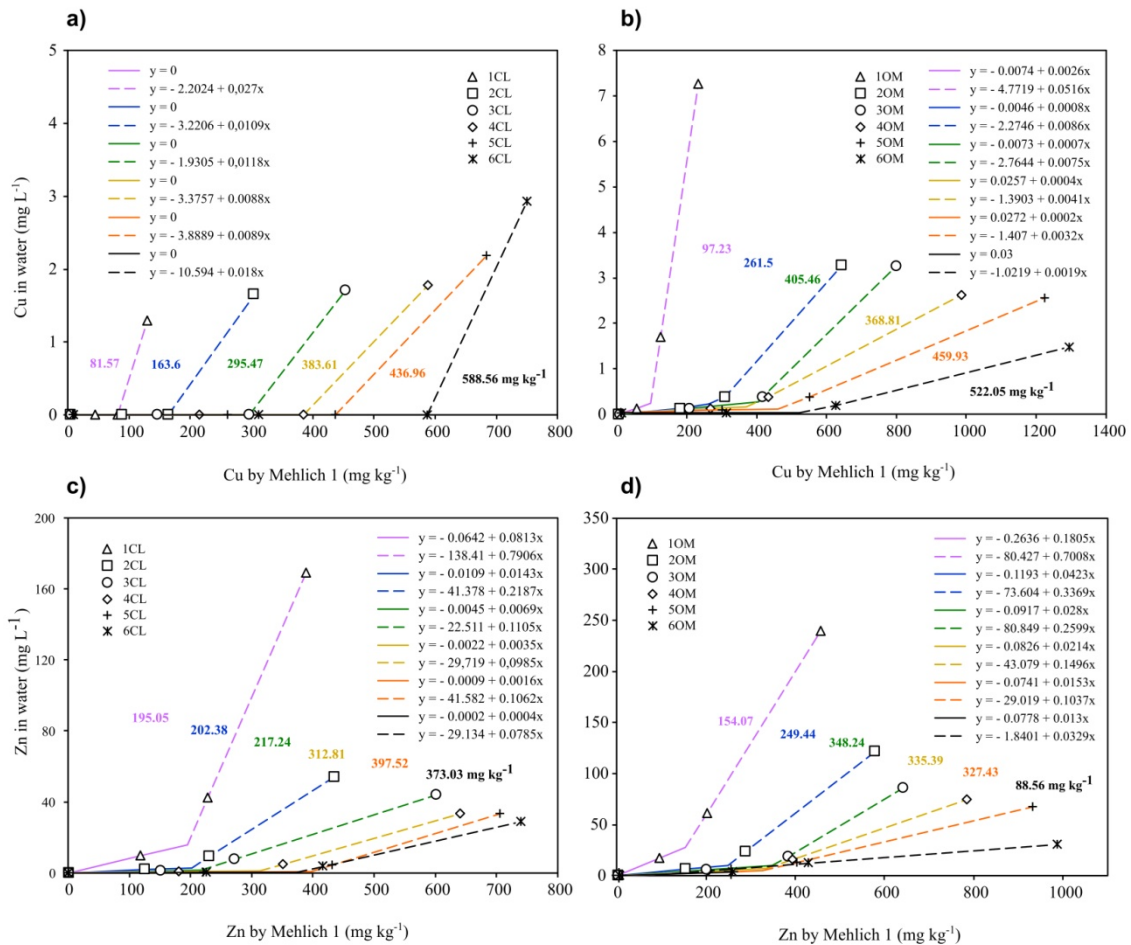
Figure 8. Cu and Zn adsorption isotherms in soils with different clay contents and different levels of organic matter : 1CL = 4% clay; 2CL = 17% clay; 3CL = 31% clay; 4CL = 44% clay; 5CL = 57% clay; 6CL = 70% clay; 1OM = 0.5% OM; 2OM = 2% OM; 3OM = 4% OM; 4OM = 6% OM; 5OM = 8% OM and 6OM = 9.5% OM. The curves shown represent the adjustment by the Langmuir model. MAC-Cu = maximum Cu adsorption capacity and MAC-Zn = maximum Zn adsorption capacity.



5.6.2 Limites críticos de transferência de Cu e Zn para a solução do solo

O uso de equações segmentadas, como mostrado na figura 2 é um método que pode ser utilizado em estudos que avaliam e estimam a partir de qual ponto ocorre a rápida transferência de elementos químicos adsorvidos às partículas da fase sólida do solo para à água (Zhang et al., 2020). Neste estudo, esse ponto corresponde ao limite crítico de transferência (threshold-T-Cu e T-Zn) e podem ser usados para estimar valores de disponibilidade e nas avaliações de risco potencial da mobilidade de metais pesados em uma amplo número de solos (S. Peng et al., 2018).

Figure 9. Cu and Zn concentration in water as a function of the amount of Cu and Zn available in the soil extracted by Mehlich-1, in soils with different clay contents: 1CL = 4% clay; 2CL = 17% clay; 3CL = 31% clay; 4CL = 44% clay; 5CL = 57% clay; 6CL = 70% clay; 1OM = 0.5% OM; 2OM = 2% OM; 3OM = 4% OM; 4OM = 6% OM; 5OM = 8% OM and 6OM = 9.5% OM. The highlighted values indicate the Critical Limit of Transfer (T-Cu e T-Zn) to water.



Para o solo que possui 4% de argila, a partir de 81 mg Cu kg⁻¹, extraído por Mehlich-1, ocorreu rápido incremento das concentrações de Cu na água, sinalizando que esse valor é o T-Cu para solos com essa característica. Os valores para o T-Cu para os solos com 17%, 31%, 44%, 57% e 70% de argila foram 163, 295, 383, 436 e 588 mg Cu kg⁻¹, respectivamente (Figura 2).

Para o solo que possui 0.5% de OM, a partir de 97 mg Cu kg⁻¹, extraído por Mehlich-1, ocorreu rápido incremento das concentrações de Cu na água, sinalizando que esse valor é o T-Cu para solos com essa característica. Os valores para o T-Cu para os solos com 2%, 4%, 6%, 8% e 9,5% de OM foram 261, 405, 368, 459 e 522 mg Cu kg⁻¹, respectivamente (Figura 2).

Como os valores dos T-Cu e T-Zn na figura 2 indicam os teores de Cu e Zn, a partir dos quais, ocorre o aumento rápido de transferência desses elementos dos solos para a água, por motivos de segurança, é recomendável que este limite não seja atingido. Desta forma, neste estudo, para o estabelecimento dos limites críticos de transferência de Cu e Zn foi considerado o valor correspondente a 80% dos T-Cu e T-Zn. Conforme este critério, para o

solo (Oxisol) os valores para o T-Cu foram 65, 131, 236, 307, 350 e 471 mg Cu kg⁻¹ para os solos com 4%, 17%, 31%, 44%, 57% e 70% de argila, respectivamente (Figura 2). Para o solo (Inceptisol) os valores para o T-Cu foram 78, 209, 324, 295, 368 e 418 mg Cu kg⁻¹ para os solos com 0.5%, 2%, 4%, 6%, 8% e 9.5% de OM, respectivamente (Figura 2).

O ponto indicativo de rápida transferência de Cu adsorvido nas partículas dos solos para a água foi maior nos solos com maiores teores de argila e, desta forma, maiores concentrações de Cu foram extraídas por Mehlich-1 até que esse ponto fosse atingido. Segundo a Legislação brasileira o valor limite de Cu nos solos agrícolas não deve exceder 200 mg Cu kg⁻¹, e para as águas subterrâneas esse valor é de 2,0 mg Cu L⁻¹ (CONAMA, 2009). Por outro lado, a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabeleceu valor limite de 1 mg Cu L⁻¹ para águas potáveis (OMS, 2011). Portanto, esses valores não devem ser atingidos para evitar riscos de poluição ambiental.

Em estudos de fitorremediação de solos contaminados, De Conti et al., (2019) mostraram que adição de 80 mg Cu kg⁻¹ causou aumento acentuado da concentração de Cu solúvel no solo, o que indica que parte dos sítios de adsorção de Cu desse solo foram saturados. No entanto, sintomas de toxidez foram observados em videiras somente após adição de 200 mg Cu kg⁻¹ no solo (Brunetto et al., 2017). Toselli et al. (2008) observaram sintomas de toxidez de Cu em pereiras e videiras cultivadas em solos arenosos, enquanto nenhum sintoma foi verificado em cultivos realizados em solos argilosos após taxa de aplicação de até 1000 mg Cu kg⁻¹. Isso mostra baixa capacidade de sorção de Cu em solos arenosos e alto potencial de toxidez às plantas. Além disso, a extensão dessa fração pode representar preocupação por conta de sua mobilidade por escoamento superficial e lixiviação, principalmente quando em excesso em solos arenosos (Babcsányi et al., 2016).

Para o solo (Oxisol) que possui 4% de argila, a partir de 195 mg Zn kg⁻¹, extraído por Mehlich-1, ocorreu rápido incremento das concentrações de Zn na água, sinalizando que esse valor é o T-Zn para solos com essa característica. Os valores para o T-Zn para os solos com 17%, 31%, 44%, 57% e 70% de argila foram 202, 217, 312, 397 e 373 mg Zn kg⁻¹, respectivamente (Figura 2). Para o solo que possuía 0,5% de OM, a partir de 154 mg Zn kg⁻¹, extraído por Mehlich-1, ocorreu rápido incremento das concentrações de Zn na água, sinalizando que esse valor é o T-Zn para os solos com essa característica. Os valores para o T-Zn para os solos com 0.5%, 2%, 4%, 6%, 8% e 9.5% de OM foram 154, 249, 348, 335, 327 e 88 mg Zn kg⁻¹, respectivamente (Figura 2).

Considerando o valor correspondente a 80% do T-Zn, conforme este critério, para o solo (Oxisol) os valores para o T-Zn foram 156, 162, 174, 250, 318 e 298 mg Zn kg⁻¹ para os

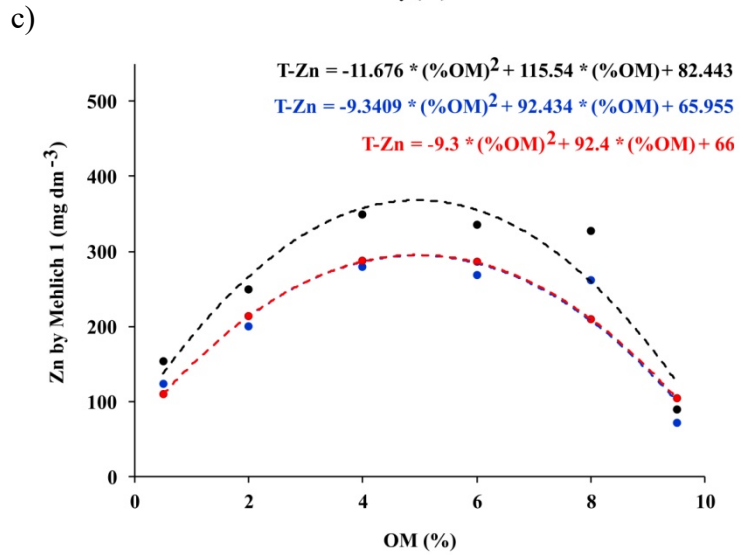
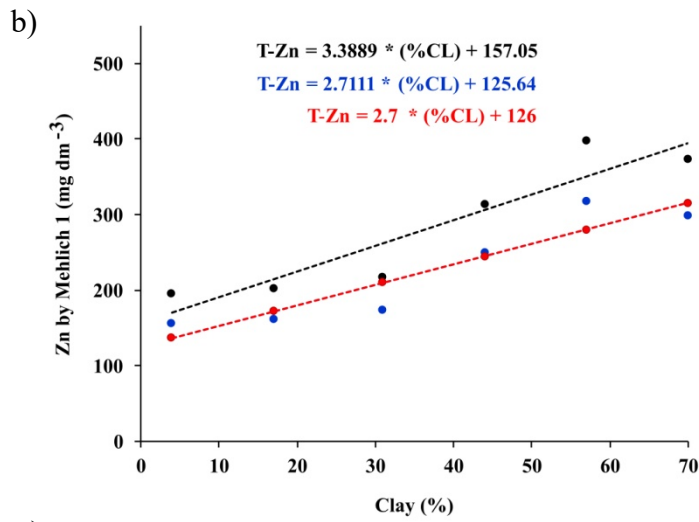
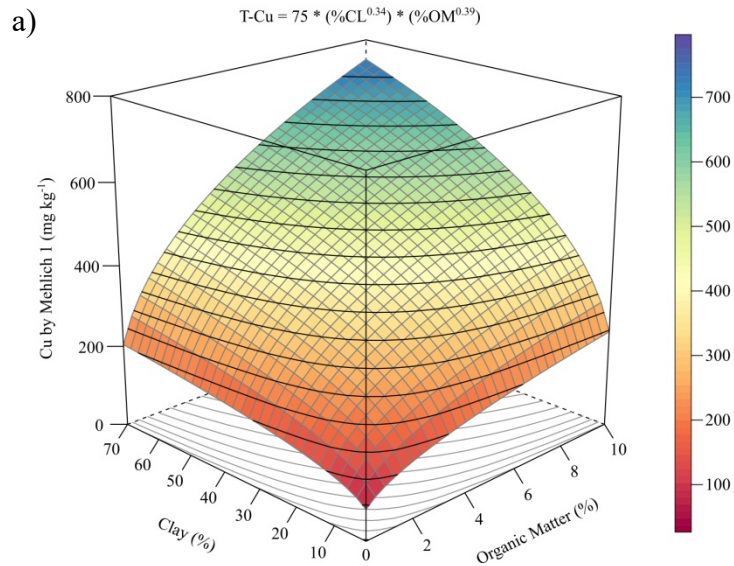
solos com 4%, 17%, 31%, 44%, 57% e 70% de argila, respectivamente (Figura 2). Para o solo (Inceptisol) os valores para o T-Zn foram 123, 200, 279, 268, 262 e 71 para os solos com 0.5%, 2%, 4%, 6%, 8% e 9.5% de OM, respectivamente (Figura 2).

Diferentemente do Cu, o ponto indicativo de rápida transferência de Zn adsorvido nas partículas reativas da fase sólida do solo para a água foi maior nos solos com maiores teores de OM. Desta forma, maiores concentrações de Zn foram extraídas por Mehlich-1 até que esse ponto fosse atingido. Segundo a Legislação brasileira o valor limite de Zn nos solos agrícolas não deve exceder 450 mg Zn kg⁻¹, e para as águas subterrâneas esse valor é de 1.05 mg Zn L⁻¹ (CONAMA, 2009). Por outro lado, a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabeleceu valor limite de 3 mg Zn L⁻¹ para águas potáveis (OMS, 2011). Portanto, esses valores não devem ser atingidos para evitar riscos de poluição ambiental.

Apesar da maior afinidade de ligação do Zn aos grupos funcionais da fase sólida da fração mineral do solo, ainda assim, uma porção pode se ligar aos grupos funcionais da fase sólida da fração orgânica, como grupos contendo S, N, grupos carboxílicos e fenólicos (Tiecher et al., 2013). Isto ocorre, especialmente quando os sítios adsorventes de alta afinidade estão saturados (Fernández-Calvino et al., 2012; Tiecher et al., 2018), o que é consistente com a conclusão de que a estimativa da concentração de Zn no solo possui relevante correlação com a OM (Sun and Zhang 2017).

A relação entre os teores de argila (Oxisol) e OM (Inceptisol) com os valores de T-Cu se ajustou a um modelo matemático do tipo potencial. Como mencionado anteriormente, para o estabelecimento dos valores dos limites críticos de transferência (T-Cu) foi considerado 80% do valor do T-Cu, desta maneira, a equação que representa o T-Cu é: $T-Cu (mg\ kg^{-1}) = 75 * (\%CL)^{0.34} * (\%OM)^{0.39}$ onde “%CL” é o teor de argila do solo em percentagem e “%OM” é o teor de matéria orgânica do solo em percentagem. Esta equação representada por um modelo potencial foi bastante eficiente para caracterizar os dados que deram origem à fórmula do T-Cu, apresentando coeficiente de determinação de 0.95 e significativo a 0.1% (Figura 3).

Figure 10. Critical Limit of Cu and Zn Transfer (T-Cu and T-Zn threshold) as a function of clay (CL) and organic matter (OM) content.



No entanto, a mesma equação não se aplica para o estabelecimento dos valores do T-Zn, pois ao submeter os teores de argila (Oxisol) e OM (Inceptisol) à análise de regressão múltipla, não foi possível determinar um modelo com parâmetros significativos. Então, para o estabelecimento do T-Zn optou-se pelo uso de equações individuais para cada tipo de solo (Oxisol e Inceptisol), e verificou-se que a relação entre os teores de argila (Oxisol) com os valores T-Zn permitiu o ajuste de um modelo matemático do tipo linear.

Para o estabelecimento dos valores dos limites críticos de transferência (T-Zn) foi considerado 80% do valor do T-Zn e, desta maneira, a equação que representa o T-Zn com base no teor de argila (Oxisol) foi $T-Zn = 2.7 * (\%CL) + 126$, onde “%CL” é o teor de argila do solo em percentagem. Os dados que deram origem à equação apresentaram coeficiente de determinação de 0.83 (Figura 3). Considerando a relação entre os teores de matéria orgânica (Inceptisol) com os valores T-Zn, a equação que representa o T-Zn se ajustou a um modelo matemático quadrático $T-Zn = -9.3 * (\%OM^2) + 92.4 * (\%OM) + 66$, onde “%OM” é o teor de matéria orgânica do solo em percentagem. Os dados que deram origem à equação apresentaram coeficiente de determinação de 0.98 (Figura 3).

As concentrações de Cu-água e Zn-água e os teores de Cu e Zn extraídos por Mehlich-1 dos solos que receberam as menores doses de Cu e Zn foram muito baixas, próximo de zero (Figura 2). No entanto, com a adição das maiores doses de Cu e Zn se observou aumento significativo das concentrações de Cu e Zn na água (Figura 2). Para o Cu e o Zn esse aumento ocorreu por último nos solos com maiores teores de argila e OM. Reconhece-se que a afinidade de adsorção dos metais pesados varia muito entre os diferentes tipos de solos e está correlacionada primordialmente com o pH do solo, capacidade de troca de cátions (CTC), óxidos amorfos, OM e teor de argila (Jovic et al., 2017). Portanto, estes atributos constituem fatores importantes que regem a concentração desses elementos no solo (Dorini et al., 2016), sendo que o Cu e Zn são frequentemente considerados como tendo alta afinidade de ligação aos colóides do solo (Diagboya et al., 2015). Obviamente, quando Cu e Zn são acrescentados nos solos em grandes quantidades podem ser perdidos por lixiviação, especialmente, em solos arenosos (Brunetto et al., 2017; Burges et al., 2018; Hammerschmitt et al., 2020; Cui et al., 2020). Solos contaminados por Cu e Zn, podem inibir a sobrevivência das plantas devido à fitotoxicidade, o que depende dos valores das concentrações biodisponíveis (Karaca et al., 2018).

Os solos com maiores teores de argila e OM suportaram maiores adições de Cu e Zn, do que aqueles com menores teores de argila e OM, refletindo em menores concentrações de Cu e Zn na água (Figura 2). Isso aconteceu devido à alta afinidade de ligação desses íons com

grupos funcionais reativos presentes em vários constituintes das fases mineral e orgânica do solo (Schramel et al., 2000). Na fase sólida do solo, os metais pesados podem ser adsorvidos por mecanismos como troca iônica, adsorção específica e complexação com a matéria orgânica do solo (Alloway, 1995). A adsorção por troca iônica é fraca e não muito estável. Na adsorção específica em grupos funcionais de partículas inorgânicas, um metal pesado, como o Cu ou Zn, perde parcial ou completamente sua água de hidratação, formando o complexo de esfera interna com a superfície dos óxidos (Bradl, 2004). Já a ligação entre metais pesados e a matéria orgânica do solo pode ocorrer por troca iônica entre o H^+ dos grupos funcionais e o íon metálico (Alleoni et al., 2005). Sendo assim, a sorção de íons metálicos, como o Cu e Zn, ocorre preferencialmente na forma de complexos superficiais de esfera interna, sem interposição de moléculas de água entre íons e aglutinantes (Sposito, 2008). Com base em estudos sobre fitodisponibilidade de metais potencialmente tóxicos, Salam et al. (2019) concluíram que as concentrações totais de Cu e Zn obtidas em solos, não apresentaram correlação com as concentrações fitodisponíveis, especialmente porque apenas os íons em formas livres na solução do solo são fitodisponíveis. Além disso, ambos os elementos podem competir pelos mesmos sítios de adsorção, o que pode causar o aumento da disponibilidade de um desses elementos na solução do solo, em detrimento do outro (Tiecher et al., 2018). Dessa maneira, a cinética de sorção desses elementos no solo é diferente, quando ambos são adicionados simultaneamente ou quando são adicionados sozinhos (Tiecher et al., 2016).

Muitos esforços de remediação são feitos para reduzir a contaminação de solos, resultante de metais potencialmente tóxicos. A incorporação ou a preservação de OM ou práticas de manejo do solo que vissem a manutenção dos teores de argila são estratégias pertinentes que contribuem com o aumento da capacidade de retenção de metais potencialmente tóxicos, como o Cu e Zn no solo, resultando em diminuição da biodisponibilidade e mobilidade desses elementos no solo, o que reduz o potencial de contaminação ambiental.

5.7 CONCLUSÃO

Os solos com maiores teores de argila e OM apresentaram maiores valores de MAC e, portanto, suportam maiores adições de Cu e Zn. As variações nos teores de argila e OM governam a disponibilidade de Cu e Zn em diferentes tipos de solos, indicando que solos arenosos e com baixo teor de OM, apresentam maior vulnerabilidade para a contaminação ambiental.

Os valores indicativos de limite crítico de transferência (threshold) de Cu (T-Cu) variaram de 81 mg Cu kg⁻¹ até 588 mg Cu kg⁻¹, sendo os menores valores observados nos solos contendo menores teores de argila (Oxisol). Os valores do T-Cu de Cu variaram de 97 mg Cu kg⁻¹ até 522 mg Cu kg⁻¹, sendo os menores valores observados nos solos contendo menores teores de OM (Inceptisol). Enquanto que, os valores do T-Zn de Zn variaram de 195 mg Zn kg⁻¹ até 397 mg Zn kg⁻¹, sendo os menores valores observados nos solos contendo menores teores de argila (Oxisol). Os valores (threshold) de T-Zn de Zn variaram de 88 mg Zn kg⁻¹ até 348 mg Zn kg⁻¹, sendo os menores valores observados nos solos contendo menores teores de OM.

O uso de equações: $T-Cu \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = 75 * (\%CL)^{0.34} * (\%OM)^{0.39}$ para a estimativa dos valores de T-Cu; $T-Zn = 2.7 * (\%CL) + 126$ e $T-Zn = -9.3 * (\%OM)^2 + 92.4 * (\%OM) + 66$ para estimativa dos valores de T-Zn podem ser utilizadas como balizadores seguros para órgãos de fiscalização, instituições de assistência técnica e agricultores, como indicadores para o monitoramento do potencial da contaminação ambiental.

REFERÊNCIAS

- Arias Estevez, M., Pérez-Novo, C., Lopez, J.E., Soto, B.G.R. **Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils.** *Geoderma*, 133(3-4)(2006), pp. 151-159. [10.1016/j.geoderma.2005.07.002](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.07.002)
- Ashraf, S., Ali, Q., Zahir, Z.A., Ashraf, S., Asghar, H.N. **Phytoremediation: environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils.** *Ecotoxicol. Environ. Safe.*, 174 (2019), pp. 714-727.
- Babcsányi, I., Chabaux, F., Granet, M., Meite, F., Payraudeau, S., Duplay, J., Imfeld, G. **Copper in soil fractions and runoff in vineyard catchment: insights from copper stable/isotopes.** *Sci. Total Environ.*, 558(2016), pp. 154-162.
- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thagarajan, R., Kumpiene, J. Park, J., Makino, T., Kirkha, M.B. Scheckel, K. **Remediation of heavy metal (loid)s contaminated soils-to mobilize or to immobilize?** *J. Hazard. Mater.*, 266(2014), pp. 141-166.
- Brunetto, G., Ferreira, P.A.A., de Melo, G.W.B., Ceretta, C.A., Toselli, M. **Heavy metals in vineyards and orchard soils.** *Rev. Bras. Frutic.*, 39(2017), pp. 263-274.
- Burges, A., Alkorta, I., Epelde, L., Garbisu, C. **From phytoremediation of soil contaminants to phytomanagement of ecosystem services in metal contaminated sites** *Int. J. Phytoremediat.*, 20 (4) (2018), pp. 384-397.
- Casali, C.A., Moterle, D.F., Rheinheimer, D., Brunetto, G., Corcini, A.L.M., Kamininski, J., de Melo. **Formas de dessorção de cobre em solos cultivados com videira na Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul.** *R. Bras. Ci. Solo*, 32(2008), PP. 1479-1487.
- Chen, H., Zhang, W., Yang, X., Wang, P., McGrath, S.P., Zhao, F.J. **Effective methods to reduce cadmium accumulation in rice grain.** *Chemosphere*, 207 (2018), pp. 699-707.
- Croué, J.P., Benedetti, M.F., Violleau, D., Leenheer, J.A. **Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Plath River: evidence for the presence of nitrogenous binding site.** *Environ. Sci. Technol.*, 37(2003), pp. 328.
- Cui, J., Zhao, Y., Li, J., Beiyuan, J. Tsang, D.C., Poon, C., Chan, T., Wang, W., Li, X. **Speciation, mobilization, and bioaccessibility of arsenic in geogenic soil profile from Hong Kong.** *Environ. Pollut.*, 232 (2018), pp. 375-384.
- Cui, H., Li, H., Zhang, S., Yi, Q., Zhou, J., Fang, G., Zhou, J. **Bioavailability and mobility of copper and cadmium in polluted soil after phytostabilization using different plants aided by limestone.** *Chemosphere*. 242 (2020), pp. 125-252.
- De Conti, Lessandro; Ceretta, Carlos A.; Melo, George W.B.; Tiecher, Tadeu L.; Silva, Lincon O.S.; Garlet, Luana P.; Mimmo, Tanja; Cesco, Stefano; Brunetto, Gustavo. **Intercropping of young grapevines with native grasses for phytoremediation of copper-contaminated soils.** *Chemosphere*, ISSN: 1879-1298, Vol: 216, Page: 147-156.

- Diagboya, P.N., Olu-Owolabi, B.I., Adebowale, K.O. **Effects of time, soil organic matter, and iron oxides on the relative retention and redistribution of lead, cadmium, and copper on soils.** *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22 (2015), pp. 10331-10339.
- Dorini, F.A., Cecconello, M.S., Dorini, L.B. **On the logistic equation subject to uncertainties in the environmental carrying capacity and initial population density** *Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simul.*, 33 (2016), pp. 160-173.
- Elbana, T.A., Magdi Selim, Nazanin Akrami, N., Newman, A., Rinklebe, J. **Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: Influence of kinetics.** *Geoderma*. 324 (2018), PP. 80-88.
- El-Naggar, A., Shaheen, S.M., Ok, Y.S. Rinklebe, J. **Biochar affects the dissolved and colloidal concentrations of Cd, Cu, Ni, and Zn and their phytoavailability and potential mobility in a mining soil under dynamic redox-conditions.** *Sci. Total Environ.*, 624 (2018), pp. 1059-1071.
- El-Naggar, A., Shaheen, S.M., Hseu, Y., Wang, Y.S. Ok, J. Rinklebe. **Release dynamics of As, Co, and Mo in a biochar treated soil under pre-definite redox conditions** *Sci. Total Environ.*, 657 (2019), pp. 686-695.
- Fernández-Calvino, D., Pateiro-Moure, M., Nóvoa-Munoz, J.C., Garrido-Rodriguez, B., Arias-Estévez, M. **Zinc distribution and acid-base mobilisation in vineyard soil and sediments.** *Sci. Total Environ.*, 414 (2012), pp. 470-479.
- Hardy, D., Tucker, M., Stokes, C. **Crop Fertilization Based on North Carolina Soil Tests.** N.C. Department of Agriculture and Consumer Services Agronomic Division (2014).
- Hammerschmitt, R.K., Tiecher, T.L., Facco, D.B., Silva, L.O.S., Brunetto, G. **Copper and zinc distribution and toxicity in 'Jade'/'Genovesa' young peach tree.** *Scientia Horticulturae*. 259 (2020), pp. 108-763.
- He, P.J., Q.F. Yu, H. Zhang, L.M. Shao, F. Lu. **Removal of copper (II) by biochar mediated by dissolved organic matter.** *Sci. Rep.*, 7 (2017).
- Hou, D., Y.S. Ok. **Soil pollution - speed up global mapping.** *Nature*, 566 (2019), p. 455.
- Jović, M., Šljivić-Ivanović, M., Dimović, S., Marković, J. Smičiklas, I. **Sorption and mobility of Co(II) in relation to soil properties.** *Geoderma*, 297 (2017), pp. 38-47
- Karaca, O., Cameselle, C., K.R. Reddy. **Mine tailing disposal sites: contamination problems, remedial options and phytocaps for sustainable remediation.** *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 17 (2018), pp. 205-228.
- Lee, S.H., W. Ji, W.S. Lee, N. Koo, I.H. Koh, M.S. Kim, J.S. Park. **Influence of amendments and aided phytostabilization on metal availability and mobility in Pb/Zn mine tailings** *J. Environ. Manag.*, 139 (2014), pp. 15-21.
- Li, J., Cui, S., Y. Lan, T. Lin, Y. Liu, L. Tong. **Heavy metal pollution in different types of land use in Baiyangdian Lake.** 2013 Third International Conference on Intelligent System Design and Engineering Applications (2013), pp. 811-815.

- Li, S., Beiyuan, J., Tsang, D.C., L. Wang, C.S. Poon, X.-D. Li, S. Fendorf. **Arsenic-containing soil from geogenic source in Hong Kong: leaching characteristics and stabilization/solidification.** *Chemosphere*, 182 (2017), pp. 31-39.
- Mahar, A., Wang, P., Ali, A., Awasthi, MK., Lahori, AH., Wang, Q., Li, RH., Z.Q. Zhang, ZQ. **Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: a review.** *Ecotoxicol. Environ. Safe.*, 126 (2016), pp. 111-121.
- Manzano, R., Rosende, M., Leza, A., Esteban, E., Moreno-Jiménez, E. **Complementary assessment of As, Cu and Zn environmental availability in a stabilised contaminated soil using large-bore column leaching, automatic microcolumn extraction and DGT analysis.** *Science of The Total Environment*. 69010 (2019), pp. 217-225.
- Marschner, H. **Mineral Nutrition of Higher Plants** (third ed.), Academic Press, London (2011), p.672.
- Mehlich A. **New extractant for soil test evaluation of phosphorus, potassium, magnesium, calcium, sodium, manganese and zinc.** *Communications in Soil Science and Plant Analysis* , (1978) 9:477-492.
- Ministry of Environmental Protection (MEP) and Ministry of Land and Resources (MLS), P.R.China. **Report on the National Soil Contamination in China.** (2014).
- O'Connor, TD. Peng, J. Zhang, D.C. Tsang, D.S. Alessi, Z. Shen, N.S. Bolan, D. Hou. **Biochar application for the remediation of heavy metal polluted land: a review of in situ field trials.** *Sci. Total Environ.*, 619 (2018), pp. 815-826.
- Palansooriya, KN., Shaheen, SM., Chen, SS., Tsang, DCW., Hashimoto, Y., Hou, D., Bolan, NS., Rinklebe, J., Sikok, Y. **Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: A critical review.** *Environment International*. 134 (2020).
- Peng, S., Wang, P., Peng, L., Cheng, T., Sun, W., Shi, Z. **Predicting heavy metal partition equilibrium in soils: roles of soil components and binding sites.** *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 82 (4)(2018), pp. 839-849.
- Refaey, Y., Jansen, B., Parsons, JR., de Voogt, P., Bagnis, S., Markus, A., El Shater, AH, El-Haddad, AA., Kalbitz, K. **Effects of clay minerals, hydroxides, and timing of dissolved organic matter addition on the competitive sorption of copper, nickel, and zinc: a column experiment.** *J. Environ. Manag.*, 187 (2017), pp. 273-285.
- Rinklebe, J., Shaheen, SM. **Assessing the mobilization of cadmium, lead, and nickel using a seven-step sequential extraction technique in contaminated floodplain soil profiles along the central Elbe River Germany.** *Water, Air, & Soil Pollution*, 225 (8) (2014), p. 2039
- Rinklebe, J., Shaheen, SM. **Geochemical distribution of Co, Cu, Ni, and soil profiles of Fluvisols, Gleysols, and Calcisols originating from Germany and Egypt.** *Geoderma*, 307 (2017), pp. 122-138.

- Salam, A., Shaheen, SM., Bashir, S., Khan, I., Wang, J., Rinklebe, J., Rehman, FU., Hu, H. **Rice straw-and rapeseed residue-derived biochars affect the geochemical fractions and phytoavailability of Cu and Pb to maize in a contaminated soil under different moisture content.** *J. Environ. Manag.*, 237 (2019), pp. 5-14.
- Shaheen, SM., Tsadilas, CD., Mitsibonas, T., Tzouvalekas, M. **Distribution coefficient of copper in different soils from Egypt and Greece.** *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 40 (2009), pp. 214-226.
- Shaheen, SM., Rinklebe, J. **Sugar beet factory lime affects the mobilization of Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, and Zn under dynamic redox conditions in a contaminated floodplain soil.** *J. Environ. Manag.*, 186 (2017), pp. 253-260.
- Shi, T., Ma, J., Wu, X., Ju, T., Lin, X., Zhang, Y., Li, X., Gong, Y. Hou, H., Zhao, L., Wu, F. **Inventories of heavy metal inputs and outputs to and from agricultural soils: a review***Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 164 (2018), pp. 118-124
- Shi, J., Wu, Q., Zheng, C., Yang, J. **The interaction between particulate organic matter and copper, zinc in paddy soil.** *Environmental Pollution*. 243 (2018), pp. 1394-1402
- Schlöter, M., Dilly, O., Munch, JC. **Indicators for evaluating soil quality.** *Agric. Ecosyst. Environ.*, 98 (1) (2003), pp. 255-262.
- Schramel, O., Michalke, B., Kettrup, A. **Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures.** *Sci. Total Environ.*, 263 (2000), pp. 11-22.
- Solek-Podwika, K., Ciarkowska, K., Kaleta, D. **Assessment of the risk of pollution by sulfur compounds and heavy metal in soils located in the proximity of a disused for 20 years sulfur mine (SE Poland).** *J. Environ. Manag.*, 180 (2016), pp. 450-458.
- Sposito, G. **The Chemistry of Soils.** Oxford University Press (2008).
- Sun, W., Zhang, X. **Estimating soil zinc concentrations using reflectance spectroscopy.** *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*. 58(2017), pp. 126-133.
- Tabelin, CB., Igarashi, T., Villacorte-Tabelin, Ilhwan Park, M. Hiroyoshi, N. **Arsenic, selenium, boron, lead, cadmium, copper, and zinc in naturally contaminated rocks: A review of their sources, modes of enrichment, mechanisms of release, and mitigation strategies.** *Science of The Total Environment*. 645 (2018), pp. 1522-1553.
- 6 Tahervand, S., Jalali, M. **Sorption and desorption of potentially toxic metals (Cd, Cu, Ni And Zn) by soil amended with bentonite, calcite and zeolite as a function of pH.***Journal of Geochemical Exploration*. 181 (2017), pp. 148-159.
- Tiecher, TL., Ceretta, CA., Comin, JJ., Giroto, E., Miotto, A., de Moraes, MP., Benedet, L., Ferreira, PAA., Lorenzi, CR., Couto, da R., Brunetto, G. **Forms and accumulation of**

copper and zinc in a sandy typic hapludalf soil after long-term application of pig slurry and deep litter. *Rev. Bras. Ciência do Solo*, 37 (2013), pp. 812-824

Tiecher, TL., Soriani, HH., Tiecher, T., Ceretta, CA., Nicoloso, FT., Tarouco, CP., Clasen, BE., De Conti, L., Tassinari, A., Melo, GWB., Brunetto, G. **The interaction of high copper and zinc doses in acid soil changes the physiological state and development of the root system in young grapevines (*Vitis vinifera*).** *Ecotoxicol Environ. Saf.*, 148 (2018), pp. 985-994.

Toselli, M.; Baldi, E.; Marcolini, G.; Malaguti, D.; Quartieri, M.; Sorrenti, G.; Marangoni, B. Response of potted pear trees to increasing copper concentration in sandy and clay-loam soils. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v.31, p.2089-104, 2008

Yang, JJ., Liu, J., Dynes, JJ., Peak, D., Regier, T., Wang, J., Zhu, SH., Shi, JY., Tse, JS. **Speciation and distribution of copper in a mining soil using multiple synchrotron-based bulk and microscopic techniques.** *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.*, 21 (2014), pp. 2943-2954.

Yang, Q., Li, Z., Lu, X., Duan, Q., Huang, L., Bi, J. **A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: pollution and risk assessment.** *Sci. Total Environ.*, 642 (2018), pp. 690-700.

Violante, A., Krishnamurti, GSR., Pigna, M. **Factors affecting the sorption-desorption of trace elements in soil environments.** *Revista de la ciencia del suelo y nutrición vegetal*. 8 (2008). Pp. 95-101.

Violante, A., Huang, PM. Gadd, GM(Eds). **Biophysico-chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments**, John Wiley & Sons, Inc (2008), pp. 215-261.

Wang, L., Chen, L., Tsang, DC., J.-S. Li, K. Baek, D. Hou, S. Ding, C.-S. Poon **Recycling dredged sediment into fill materials, partition blocks, and paving blocks: technical and economic assessment** *J. Clean. Prod.*, 199 (2018), pp. 69-76.

Zhang, X., Yan, L., Li, J., Yu, H. **Adsorption of heavy metals by l-cysteine intercalated layered double hydroxide: Kinetic, isothermal and mechanistic studies.** *Journal of Colloid and Interface Science*. 562 (2020), pp. 149-158.

6 DISCUSSÃO GERAL

As videiras cultivadas na região Sul do Brasil estão localizadas em áreas com condições climáticas favoráveis à ocorrência de doenças fúngicas foliares, isso devido às precipitações frequentes e em volumes elevados. Isso propicia alta umidade no dossel vegetativo das videiras, favorecendo o aparecimento e desenvolvimento de doenças fúngicas. Com isso, o uso de fungicidas à base de Cu e Zn para o controle preventivo dessas doenças, pode acarretar acúmulo desses metais no solo ao longo dos anos, o que pode potencializar a contaminação de águas superficiais ou subsuperficiais, mas também a toxidez dos dois metais às plantas. O maior potencial de contaminação ou toxidez, pode ser estimado pelo estabelecimento de LCT de Cu e Zn, que indica os teores de Cu e Zn a partir dos quais os dois elementos são transferidos para a solução do solo, representando aumento do potencial de contaminação ambiental, mas também da avaliação da distribuição e da CMA de Cu e Zn em solos. Com base nesta problemática, os estudos 1, 2 e 3 foram propostos.

No estudo 1 se observou os maiores acúmulos de frações e valores de CMA de Cu e Zn, na camada mais superficial dos solos de vinhedos mais antigos, que possuíam maior histórico de aplicações de fungicidas. Nas camadas mais superficiais dos solos argilosos dos vinhedos, a maior parte do Cu foi distribuída na fração (Cu_{OM}). Porém, na camada mais profunda, a maior parte do Cu foi distribuída na fração (Cu_{Min}). Enquanto que para o Zn os seus maiores teores foram observados na fração (Zn_R) no solo das duas camadas avaliadas. Por outro lado, nas duas camadas dos solos arenosos de vinhedos, a maior parte do Cu e Zn foram distribuídos na fração (Cu_{Min} e Zn_{Min}). Como observado, o teor de argila é um dos fatores de maior importância na adsorção de Cu e Zn no solo e, conseqüentemente, nas suas disponibilidades. Assim, o aumento da quantidade de argila presente no solo tende a aumentar os teores de Cu e Zn adsorvidos pelo solo, sendo que o Cu interage mais fortemente com a superfície das argilas do que o Zn. Já o Cu apresentou maior sorção com a matéria orgânica, quanto em comparação com as frações minerais do solo. As CMA Cu/Zn diminuiu com o aumento da idade dos vinhedos, sendo os maiores valores observados nas entre linhas dos vinhedos. Os solos argilosos apresentaram maior CMA Cu/Zn, em relação aos solos arenosos, especialmente, por causa do maior teor de matéria orgânica.

No estudo 2 o LCT de Cu variou de 118 a 187 mg Cu kg⁻¹, sendo os menores valores observados em misturas de solos contendo menores teores de argila em combinação com maiores teores de MOS. O LCT de Zn variou de 61 a 116 mg Zn kg⁻¹, sendo os maiores

valores observados em misturas de solos contendo os menores teores de argila em combinação com maiores teores de MOS.

No estudo 3, os valores indicativos de limite crítico de transferência de Cu (T-Cu) variaram de 81 mg Cu kg⁻¹ até 588 mg Cu kg⁻¹, nos solos contendo diferentes teores de argila (Oxisol). Os valores do T-Cu de Cu variaram de 97 mg Cu kg⁻¹ até 522 mg Cu kg⁻¹, nos solos contendo diferentes teores de MO (Inceptisol). Enquanto que, os valores do T-Zn de Zn variaram de 195 mg Zn kg⁻¹ até 397 mg Zn kg⁻¹, nos solos contendo diferentes teores de argila (Oxisol). Os valores de T-Zn de Zn variaram de 88 mg Zn kg⁻¹ até 348 mg Zn kg⁻¹, nos solos contendo diferentes teores de MO.

Assim, práticas que mantêm ou incrementam os teores de matéria orgânica em solos podem diminuir a disponibilidade de Cu e Zn no solo, bem como a redistribuição desses elementos em todas as frações, mantendo estes metais indisponíveis às plantas.

A imposição de limites críticos de transferência (LCT) de Cu e Zn para a solução do solo pode ser um parâmetro para a regulação de concentrações máximas permitidas desses elementos em solos e podem ajudar a indicar o real risco de contaminação ambiental e toxidez às plantas. Os resultados podem determinar o real potencial de toxidez de frações de Cu e Zn às plantas, inclusive às videiras, mas também o risco de poluição ambiental.

O uso de equações: $T-Cu (mg\ kg^{-1}) = 75 * (\%CL)^{0.34} * (\%OM)^{0.39}$ para a estimativa dos valores de T-Cu; $T-Zn = 2.7 * (\%CL) + 126$ e $T-Zn = -9.3 * (\%OM)^2 + 92.4 * (\%OM) + 66$ para estimativa dos valores de T-Zn podem ser utilizadas como balizadores seguros para órgãos de fiscalização, instituições de assistência técnica e agricultores, como indicadores para o monitoramento do potencial da contaminação ambiental. Portanto, o conhecimento dos limites críticos de transferência (LCT) para os metais pesados, dentre eles Cu e Zn, é uma importante ferramenta que pode ser usada para prevenir a poluição ambiental através do gerenciamento de práticas de manejo na produção agrícola que levam ao excesso de metais pesados no solo.

7 CONCLUSÕES GERAIS

Quantidades de Cu e Zn disponíveis superiores aos valores máximos suportados pelo solo aumentam os riscos de transferência desses elementos para as águas superficiais e/ou subsuperficiais, resultando em maiores riscos de contaminação ambiental por esses elementos.

Os solos com maiores teores de argila e MOS apresentaram maiores valores de CMA e, portanto, suportam maiores adições de Cu e Zn. As variações nos teores de argila e MOS governam a disponibilidade de Cu e Zn em diferentes tipos de solos, indicando que solos arenosos e com baixo teor de MOS, apresentam maior vulnerabilidade para a contaminação ambiental.

O T-Cu pode ser estimado pela equação $T-Cu (mg\ kg^{-1}) = 75 * (\%CL)^{0.34} * (\%OM)^{0.39}$. O T-Zn pode ser estimado pelas equações $T-Zn = 2.7 * (\%CL) + 126$ e $T-Zn = -9.3 * (\%OM)^2 + 92.4 * (\%OM) + 66$. Os valores de T-Cu e T-Zn obtidos por estas equações podem utilizados como balizadores seguros para órgãos de fiscalização, instituições de assistência técnica e agricultores, como indicadores para o monitoramento do potencial da contaminação ambiental.

Os maiores acúmulos de frações de Cu e Zn foram observados na camada mais superficial dos vinhedos mais antigos, instalados em solo argiloso e arenoso, que possuíam maior histórico de aplicações de fungicidas, que na composição possuíam os dois metais pesados.

As maiores capacidades máximas de adsorção de Cu e de Zn (CMA Cu/Zn) foram observadas nas camadas superficiais dos solos argilosos e arenosos de vinhedos. Os solos argilosos apresentaram maior CMA Cu/Zn, em relação aos solos arenosos, especialmente, por causa do maior teor de matéria orgânica. As CMA Cu/Zn diminuiu com o aumento da idade dos vinhedos, sendo os maiores valores observados nas entre linhas dos vinhedos.

REFERÊNCIAS

- Alkan, M.; Dogan, M. **Adsorption of copper(II) onto perlite**. *J. Colloid Interface Sci.*, 243:280–291, 2001.
- Ambrosini, V.G.; Rosa, D.J.; Corredor Prado, J.P.; Borghezani, M.; Bastos De Melo, G.W.; Fonseca De Sousa Soares, C.R.; Comin, J.J.; Simao, D.G.; Brunetto, G. **Reduction of copper phytotoxicity by liming: a study of the root anatomy of young vines (*Vitislabrusca L.*)**. *Plant Physiol. Biochem.* v.96, p. 270-280, 2015.
- Antic-Mladenovic, S.; Rinklebe, J.; Frohne, T.; Stark, H.J.; Wennrich, R.; Tomic, Z.; Licina, V. **Impact of controlled redox conditions on nickel in a serpentine soil**. *J. Soils Sediments*, 11:406-415, 2010.
- Argyaki, A.; Kelepertzis, E.; Botsou, F.; Paraskevopoulou, V.; Trigoni, M. **Environmental availability of trace elements (Pb, Cd, Zn, Cu) in soil from urban, suburban, rural and mining areas of Attica, Hellas**. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017.
- Arias, M.; Perez-Novo, C.; Osorio, F.; Lopez, E.; Soto, B. **Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils**. *J. Colloid Interface Sci.* 288:21–29, 2005.
- Avkopashvili, G.; Avkopashvili, .M.; Gongadze, A.; Ivanishvili, N.; Gogebashvili, M. **Eco-monitoring of pollution in Bolnisi region with heavy metals contaminated by geo-information systems**. *Ga. Chem. J.*, 15:125-128, 2015.
- Bradl, H. B. **Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents**. *Colloid and Interface Science*, v.277, p.1-18, 2004.
- Chaignon V, Sanchez-Neira I, Herrmann P, Jaillard B, Hinsinger P. **Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area**. *Environ Pollut*, v.123, p.229-238, 2003.
- Couto, R. Da R.; Ribeiro Lazzari, C.J.; Trapp, T.; De Conti, L.; Comin, J.J.; Martins, S.R.; Belli Filho, P.; Brunetto, G. **Accumulation and distribution of copper and zinc in soils following the application of pig slurry for three to thirty years in a microwatershed of southern Brazil**. *Arch. Agron. Soil Sci.* p.1-24, 2015.
- Degryse, F.; Verma, V.K.; Smolders, E. **Mobilization of Cu and Zn by root exudates of dicotyledonous plants in resin-buffered solutions and in soil** *Plant Soil*, 306:69–84, 2008.
- Elliott, H.A.; Liberati, M.R.; Huang, C.P. *J. Environ. P.* 15 (1986) , p. 214 / *ME Mesquita Agrochimica* , 42 (1998) , p. 235
- Banas, D.; Marin, B.; Skraber, S.; Chopin, E.I.B.; Zanella, A. **Copper mobilization affected by weather conditions in a stormwater detention system receiving runoff waters from vineyard soils (Champagne, France)**. *Environ Pollut*, v.158, p.476-482, 2010.

- Boguta, P.; Sokolowska, Z. **Interactions of Zn(II) Ions with humic acids isolated from various type of soils**. Effect of pH, Zn concentrations and humic acids chemical properties. *PLoS One*, 11 (2016).
- Brunetto, G.; Bastos De Melo, G.W.; Terzano, R.; Del Buono, D.; Astolfi, S.; Tomasi, N.; YouryPii; Mimmo, T.; Cesco, S. **Copper accumulation in vineyard soils: Rhizosphere processes and agronomic practices to limit its toxicity**. *Chemosphere*, 162:293-307, 2016.
- De Vries, W., Bakker, D.J., Groenenberg, J.E., Reinds, G.J., Bril, J., Jaarsveld, J.A.V., **Calculation and mapping of critical loads for heavy metal sand persisten to rganic pollutants for Dutch forest soils**. *J. Hazard. Mater.*, 61, pp. 99-106, 1998.
- Fernández-Calviño, D.; Soler-Rovira, P.; Polo, A.; Arias-Estévez, M.; Plaza, C. **Influence of humified organic matter on copper behavior in acid polluted soils**. *Environmental Pollution*, 158:3634-3641, 2010.
- Fernández-Calviño D, Pateiro-Moure M, Nóvoa-Muñoz Jc, Garrido-Rodrigues B, Arias-Estévez M. **Zinc distribution and acid–base mobilisation in vineyard soils and sediments**. *Sci. Total Environ.*, 414:470-479, 2012.
- Gerritse, R.G.; Vandriel, W. **The relationship between adsorption of trace-metals, organic-matter, and pH in temperate soils**. *J. Environ. Qual.*, 13:197–204, 1984.
- Houben, D.; Sonnet, P. **Zinc mineral weathering as affected by plant roots** *Appl. Geochem.* 27:1587-1592, 2012.
- Huang, B.; Lia, Z.; Huang, J.; Guo, L.; Nie, X.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Zen, G. **Adsorption characteristics of Cu and Zn onto various size fractions of aggregates from red paddy soil**. *J. Hazard. Mater.* 264:176-183, 2014.
- JP, H., Slootweg, J., Posch, M., Ilyin, I., Emep/MscE. **Preliminary Modellingand Mapping of Critical Loads for Cadmium and Lead in Europa**.
RijksinstituutVoorVolksgezondheidEn Milieu Rivm (2007).
- Mesquita, M.E.; Carranca, C. **Effect of dissolved organic matter on copper-zinc competitive adsorption by a Sandy Soil at different pH values**. *Environmental Technology*, 26:1065-1072, 2010.
- Mcbride, M.B.; Martínez, C.E.; Sauvé, S. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62, p. 1542, 1998.
- Nascimento C.W.A, de Melo E.E.C, do Nascimento R.S.D, Leite P.V.V. **Effect of liming on the plant availability and distribution of zinc and copper among soil fractions**. *Commun Soil Sci Plan.* 38:545–560, 2007.
- Patrick, J.D., Donald, W.D., Marsha, I.S., Steve, C.S., Glen, A.B., Dan, H., **Anecological risk assessment faire missions of trace metals from copperand zinc production facilities** *Hum. Ecol. Risk. Assess.*, 9, pp. 607-636, 2003.

- P. Pérez-Rodríguez, D. Soto-Gómez, I. De La Calle, J.E. López-Periago, M. **Paradello** **Rainfall-induced removal of copper-based spray residues from vines** *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 132 (2016), pp. 304-310, 10.1016/j.ecoenv.2016.06.020
- Ramachandran, V.; D'souza, S.F. **Adsorption of nickel bi Indian soils**. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 13:165-173, 2013.
- Rasheed, T., Bilal, M., Nabeel, F., Iqbal, H., Zhou, Y. **Fluorescent sensor based models for the detection of environmentally-related toxic heavy metals**. *Science of The Total Environment*, v. 615, p.476-485, 2018.
- Rao, R.A.K.; Kashifuddin, M. **Kinetics and isotherm studies of Cd (II) adsorption from aqueous solution utilizing seeds of bottlebrush plant (*Callistemon chisholmii*)**. *Appl. Water Sci.* 4:371–383, 2014.
- Refaey, Y.; Jansen, B.; El-Shater, A.; El-Haddad, A.; Kalbitz, K. **The role of dissolved organic matter in adsorbing heavy metals in clay-rich soils**. *Vadose Zone J.*, 13 (2014).
- Rodrigues, S.M.; Cruz, N.; Coelho, C.; Henriques, B.; Carvalho, L.; Duarte, A.C.; Pereira, E.; Römken, P.F.A.M. **Risk assessment for Cd, Cu, Pb and Zn in urban soils: chemical availability as the central concept**. *Environ Pollut.*, 183:234-242, 2012.
- Ruyters, S.; Salaets, P.; Oorts, K.; Smolders, E. **Copper toxicity in soils under established vineyards in Europe: a survey**. *Sci. Total Environ.* v.443, p.470-477., 2013.
- Seo, D.C.; Yu, K.; De Laune, R.D. **Comparison of monometal and multimetal adsorption in Mississippi River alluvial wetland sediment: batch and column experiments**. *Chemosphere*, 73:1757–1764, 2008.
- Sherene, T. **Mobility and transport of heavy metals in polluted soil environment** *Biol. Forum Int. J.*, 2:112-121, 2010.
- Shuman, L.M. **Effect of removal of organic-matter and iron-oxide or manganese-oxide on zinc adsorption by soil**. *Soil Sci.* 146:248–254, 1988.
- Spark, K.M.; Wells, J.D.; Johnson, B.B. **Characterizing trace metal adsorption on kaolinite**. *Eur. J. Soil Sci.* 46:633–640, 1995.
- Sparks, D.L. (Ed.). **Soil Physical Chemistry**. CRC Press, New York (1999), pp. 135-191.
- Sun, W.; Zhang, X. **Estimating soil zinc concentrations using reflectance spectroscopy**. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation.*, 58: 126-133, 2017.
- Tang, S.C.; Lo, I.M. **Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications**. *Water Res.*, 47:2613–2632, 2013.

- Jiang, R., Wang, M., Chen, W., Xuzhi, L. **Ecological risk evaluation of combined pollution of herbicidesiduronand heavy metals in soils**. Science of The Total Environment, v.626,p.1047-1056, 2018.
- Kumar, S.V.; Pai, K.V.; Narayanaswamy, R.; Sripathy, M. **Experimental optimization for Cu removal from aqueous solution using neem leaves based on Taguchi method** Int. J. Sci. Environ. 2:103-114, 2013.
- Uddin, M.K. **A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade**. Chem. Eng. J., 308:438–462, 2017.
- Vance, D.; Matthews, A.; Keech, A.; Archer, C.; Hudson, G.; Pett-Ridge, J.O.; A. Chadwick, A. **The behaviour of Cu and Zn isotopes during soil development: controls on the dissolved load of rivers**. Chem. Geol., 445:36-53, 2016.
- Vazquez De La Cueva, A.; Marchant, B.P.; Quintana, J.R.; De Santiago, A.; Lafuente, A.L.; Webster, R. **Spatial variation of trace elements in the peri-urban soil of Madrid**. J. Soil. Sediment. 14:78-88, 2014.
- Violante, A.; Huang, P.M.; Gadd, G.M. (Eds.). **Biophysico-chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments**. John Wiley& Sons. 215-261, 2008.

APÊNDICE C: Paçoca de carne de sol

Caracterização:

A gastronomia nordestina tem um sabor especial, alguns pratos típicos da culinária nordestina são bem peculiares devido aos sabores marcantes, com o tempero piauiense não é diferente. A paçoca de carne de sol é um dos pratos típicos mais apreciados e valorizados nessa região. Uma particularidade deste prato, é que o sol, muito intenso durante todo o ano, é usado de forma antagônica, já que a carne é colocada à sombra e, apenas as altas temperaturas e o vento natural, muitos comuns nesta região do Brasil, são usados para secá-la. A cidade de Campo Maior, Piauí, é considerada nacionalmente como a “capital da carne de sol”.

SOLUÇÕES:

- 2 kg de carne de sol picada em cubos;
- 500 g de farinha branca (farinha de mandioca);
- 4 unidades de cebola branca picada;
- 4 dentes de alho;
- 100 mL de manteiga da Terra (manteiga de origem animal);
- 1 unidade de cebola roxa;
- 1 unidade de maço de coentro picado;
- Sal a gosto

PROCEDIMENTO DE ANÁLISE;

- a) Em uma panela aberta, sele a “carne de sol” aos poucos e reserve;
- b) Após toda a carne selada, devolva à panela bem quente para evitar perda dos líquidos. Torre bem até ficar em ponto de desfiar;
- c) Adicione a cebola, o alho e refogue;
- d) Após tudo bem tostado, retire da gordura e leve ao pilão adicionando farinha branca aos poucos, até a carne de sol ficar bem macerada;
- e) Servir com cebola roxa e coentro.

VITAE

Gildean Portela Morais, filho de Josenias Morais Inácio e Aglair Portela Soares Morais, nasceu em 20 de julho de 1986, em Campo Maior, Piauí.

Iniciou sua alfabetização na Escola Patronato Nossa Senhora de Lourdes, inaugurada em março de 1953 sob os cuidados da Congregação das Filhas de Santa Teresa e finalizou o Ensino Médio no Instituto de Ensino Intellectus, escola que traz como lema a expressão em Latim “*Bonum semen solus huma fecunda prosperat*” que em português significa “*Uma boa semente só prospera em solo fértil*”.

Em 2007 ingressou no Curso de Engenharia Agrônômica da Universidade Federal do Piauí (UFPI), trabalhou como bolsista de Iniciação Científica do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Piauí (FAPEPI) no Laboratório de Química e Fertilidade dos Solos até a conclusão do curso, sob orientação do professor Luiz Alfredo Pinheiro Leal Nunes, obtendo o título de Engenheiro Agrônomo em 2012. Ainda na graduação, realizou estágio voluntário no Programa do Governo Federal “Fome Zero”. Em 2012 ingressou no curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Ceará (UFC) sob orientação da professora Vânia Felipe Freire Gomes, obtendo o título de Mestre em Agronomia: Solos e Nutrição de Plantas em 2014.

Em 2015, teve sua primeira experiência como docente do Programa Nacional de Acesso ao Ensino Técnico e Emprego (Pronatec) da UFPI, onde prestou relevantes serviços para a consolidação de cursos voltados para agricultores familiares em vários municípios do Estado do Piauí.

Em 2016 ingressou no curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Agroecossistemas da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Em 2017 atuou como Engenheiro Agrônomo Assessor do Centro Colaborador de Alimentação e Nutrição do Escolar de Santa Catarina. Ainda durante o doutorado, participou como membro de colegiados e comissões de Pós-graduação da UFSC. Efetuou pesquisas com frutíferas temperadas, especialmente na vitivinicultura, dinâmicas de nutrientes e elementos tóxicos em colaboração com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Uva e Vinho) e Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), sob orientação do professor Gustavo Brunetto, onde obteve em 2020 o grau de Doutor em Agroecossistemas.

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/3080283655927824>

