

Capítulo 5

Diagnóstico e interações entre cobre, zinco e fósforo em solos de vinhedos

Tadeu Luis Tiecher
Djalma Engênio Schmitt
Tales Tiecher
Carlos Alberto Ceretta
Cledimar Rogério Lourenzi
Eduardo Giroto
George Wellington Bastos de Melo
Jucinei José Comin
Lessandro De Conti
Luciano Colpo Gatiboni
Rafael Rosa Couto
Jovani Zalamena
Gustavo Brunetto

Resumo - Os solos de vinhedos do Sul do Brasil normalmente possuem altos teores de Cu e Zn derivados, especialmente, de aplicações de fungicidas para o controle preventivo de doenças fúngicas foliares. Além disso, em geral, se verifica incremento dos teores de P no solo, por causa do excesso de adubações, acima da necessidade das videiras, potencializando a contaminação de águas. No presente capítulo é apresentada a dinâmica destes elementos no solo e as interações, bem como os principais resultados de alguns estudos relacionados a este tema desenvolvidos em solos de vinhedos do Rio Grande do Sul (RS) e Santa Catarina (SC).

Palavras-chave: metais pesados, adubação fosfatada, interação Cu-Zn-P, fungicidas, solos de vinhedos.

1 Introdução

A viticultura é uma atividade em expansão no Brasil, especialmente no Estado do Rio Grande do Sul (RS), onde existem atualmente cerca de 50 mil hectares cultivados com videiras, representando aproximadamente 62% da área cultivada no país (IBGE, 2016). O Estado de Santa Catarina (SC) também possui expressividade na atividade vitícola, sendo que, segundo levantamentos efetuados pela Estação Experimental da Empresa de Pesquisa Agropecuária do Estado de Santa Catarina (EPAGRI)/Videira, a área total cultivada com videiras é superior a 4.000 hectares.

Nestas regiões tradicionais produtoras de uvas a incidência de doenças fúngicas é acentuada nos vinhedos, devido às altas precipitações que ocorrem historicamente. Dentre as principais doenças fúngicas das videiras destacam-se a antracnose, escoriose, mancha das folhas, míldio, oídio, podridão amarga do cacho, fusariose, dentre outras. Devido a essa peculiaridade, tradicionalmente são feitas aplicações frequentes de fungicidas à base de cobre (Cu) para o controle de doenças fúngicas foliares, o que, muitas vezes, leva ao aumento dos teores de Cu no solo até níveis tóxicos às plantas. Por isso, alguns produtores passaram a utilizar fungicidas à base de zinco (Zn) em detrimento dos fungicidas cúpricos, resultando na ocorrência de

altos teores destes dois metais pesados em solos de vinhedos (BRUNETTO et al., 2014a; 2014b; TIECHER et al., 2016a; 2016b).

O Cu e o Zn são micronutrientes às plantas, desempenhando função estrutural e de ativação enzimática (PILON et al., 2006; KABATA-PENDIAS, 2010). O Cu está envolvido em processos metabólicos, como fotossíntese, respiração, metabolismo de carboidratos e reprodução (KABATA-PENDIAS, 2010). O Zn está associado com o metabolismo de carboidratos, regulação da expressão de genes, integridade estrutural do ribossomo e metabolismo de fosfato, além da síntese de enzimas como as desidrogenases, proteinases e peptidases (CHERIF et al., 2011; KABATA-PENDIAS, 2010). Todavia, plantas que crescem em solos com altas concentrações de Cu e Zn disponíveis podem acumular demasiadamente esses metais em seus tecidos (KABATA-PENDIAS, 2010), resultando em respostas negativas em níveis bioquímicos e fisiológicos, que variam de acordo com o órgão da planta, a concentração dos elementos e a tolerância dos tecidos a altos níveis desses metais pesados (MATEOS-NARANJO et al., 2013).

O fósforo (P) no solo é originário, principalmente, de minerais primários como a apatita, que é proveniente da rocha que deu origem ao solo. Através do intemperismo das rochas ocorre a mineralização do P, sendo então liberado para a solução do solo (WALKER; SYERS, 1976). Uma vez em solução, o P pode ser absorvido pelas plantas ou adsorvido aos colóides do solo com diferentes graus de energia. Geralmente, os solos brasileiros apresentam, naturalmente, baixos teores de P nos minerais primários, devido ao estágio intermediário/avançado de intemperismo, aliado a baixos teores de P disponível (BOITT, 2014). Assim, grande parte do P dos solos intemperizados está adsorvida aos colóides do solo, com diferentes graus de energia, e apenas uma pequena parte fica disponível, contribuindo à nutrição das plantas (GAMA-RODRIGUES et al., 2014).

O P é um nutriente essencial no metabolismo das plantas, desempenhando papel importante na transferência de energia da célula, na respiração e na fotossíntese, além de ser componente estrutural dos ácidos nucleicos de genes e cromossomos, assim como de muitas coenzimas, fosfoproteínas e fosfolípidos (GRANT et al., 2001). Com isso, faz-se necessário lançar mão da adubação dos solos sob cultivos comerciais, principalmente através da aplicação de fontes solúveis de P, visando a correta nutrição das plantas e a obtenção de produtividades satisfatórias, uma vez que os teores naturais em solos, normalmente, são menores que o nível crítico de suficiência às culturas. Contudo, se a utilização de fontes exógenas de P na agricultura for realizada sem o uso de critérios técnicos, ao longo dos anos pode se constituir em um sério problema ambiental, pois poderá ocorrer a saturação dos sítios sortivos do solo e, conseqüentemente, o predomínio de formas de P mais lábeis no solo. Isto, aliado a fatores climáticos, como precipitações intensas, potencializa o processo de transferência de P pelo escoamento superficial, ocasionando a eutrofização em águas superficiais, ou por percolação, especialmente em solos arenosos, contaminando águas que se tornam impróprias ao consumo humano e animal. Por causa de tudo isso, torna-se necessário compreender a origem e a dinâmica do Cu, Zn e P em solos de vinhedos.

2. Dinâmica do Cu e Zn em solos

2.1 Origem do Cu e Zn em solos de vinhedos

Os metais pesados Cu e Zn são naturalmente encontrados em baixos teores disponíveis na maioria dos solos, contudo, geralmente são teores suficientes para

atender as demandas da maioria das culturas de interesse comercial. O teor de Cu pode variar de $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ em solos derivados de granito a 150 mg kg^{-1} em solos basálticos. Já o Zn pode variar de 15 mg kg^{-1} em solos derivados de granitos a 90 mg kg^{-1} em solos derivados de riodácito (HUGEN et al., 2013).

Os solos agrícolas, especialmente aqueles utilizados na atividade frutícola, podem apresentar incremento nos teores de Cu e Zn devido à adoção de práticas de manejo, como a adubação e as aplicações de fungicidas foliares para o controle de doenças fúngicas. A respeito desta última prática, os principais fungicidas utilizados na viticultura desenvolvida no Sul do Brasil, há décadas, são a calda bordalesa $[\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CuSO}_4]$ e o oxiclreto de Cu $[\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$, que contêm em suas composições grandes quantidades de Cu. Por causa disso, com maior intensidade nos últimos anos, tem sido relatado que o acúmulo deste elemento em solos de vinhedos pode causar sintomas de toxidez às videiras e às plantas que coabitam os vinhedos (MIOTTO et al., 2014; GIROTTO et al., 2014).

Como forma de reduzir a quantidade de Cu adicionada aos vinhedos, alguns produtores passaram a utilizar fungicidas à base de Zn, como os que possuem como princípio ativo o Mancozeb $[\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_4\text{Mn} + \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_4\text{Zn}]$, em detrimento dos fungicidas cúpricos. Isto tem resultado na ocorrência de altos teores de ambos os elementos, Cu e Zn, em solos de vinhedos, como já foi reportado por alguns pesquisadores da Região Sul do Brasil (BRUNETTO et al., 2014a; TIECHER et al., 2016a; 2016b). Cabe ressaltar que na composição da calda bordalesa também são encontrados outros metais pesados, dentre eles o Zn, o que também contribui para o aumento do teor deste elemento no solo.

O aumento dos teores de Cu e Zn em solos de vinhedos no Sul do Brasil tende a ocorrer rapidamente, pois ambos são aplicados via fungicidas e depositados sobre as superfícies dos órgãos das videiras. Com a incidência das precipitações, estes elementos são carregados até a superfície do solo onde podem acumular em diversas formas, desde mais disponíveis às plantas até formas mais estáveis, como será discutido na sequência do presente capítulo. A deposição sobre o solo das folhas, pela senescência, ou de ramos, pela poda das videiras, também pode carregar consigo e depositar no solo o Cu e Zn aderidos a esses órgãos pelas aplicações de fungicidas. Além disso, durante as aplicações dos fungicidas pode ocorrer a deriva destes elementos e o consequente depósito de Cu e Zn diretamente sobre o solo, acentuando os problemas ambientais advindos dessa prática amplamente difundida e adotada por viticultores em todo o mundo.

Outro fator que pode contribuir para a elevação dos teores de Cu e Zn em solos, como aqueles de vinhedos, é a utilização sequencial de resíduos orgânicos, como composto orgânico e dejetos de animais. Em composto orgânico, como aqueles produzidos a partir do uso de resíduos derivados da indústria de vitivinícola, isso acontece porque parte do Cu e do Zn aplicados via fungicidas permanecem aderidos aos cachos (bagas e ráquis), durante a vinificação e, posteriormente, durante a compostagem. Os dejetos geralmente possuem Cu e Zn na sua composição porque são derivados da dieta dos animais, visto que uma pequena proporção do que é fornecido via ração é absorvido pelo organismo deles.

A grande amplitude diagnosticada nos teores destes elementos está relacionada às características físico-químicas dos solos, a intensidade dos processos de transferências por erosão ou lixiviação e, principalmente, com a quantidade e intensidade de aplicação. Este último fator é relacionado principalmente com a precipitação média da região de cultivo, a qual influencia na incidência e severidade das doenças. Como as regiões produtoras do Sul do Brasil recebem elevado volume

de precipitações anualmente, as aplicações de fungicidas são frequentes e, conseqüentemente, os teores de Cu e Zn acumulados no solo são muito maiores do que os encontrados em outras tradicionais regiões produtoras de uvas no mundo, embora muitas vezes o tempo de cultivo seja o mesmo, ou até menor. Por isso, o tempo de cultivo dos vinhedos nem sempre apresenta boa correlação com os teores de Cu e Zn em solos.

Em solos de vinhedos de vários países do mundo com tradição na produção de uvas são relatados aumento nos teores de metais pesados, principalmente de Cu, a exemplo da Europa, onde foram diagnosticados teores totais de Cu variando entre 20 a 600 mg kg⁻¹ em solos de vinhedos da França e Espanha (ARIAS et al., 2004; BRUN et al., 1998; FLORES-VELES et al., 1996; NÓVOA-MUÑOZ et al., 2007). Os estudos de contaminação de solos com metais pesados em vinhedos no Brasil se concentram na região Sul do País, onde está localizada a maior parte da produção vitivinícola nacional. Os teores de Cu diagnosticados nas principais regiões vitiviníferas dos estados do RS e SC variaram de 4,7 a 3.216 mg kg⁻¹ (MIRLEAN et al., 2007; BRUNETTO et al., 2014a; 2014b; GIROTTO et al., 2014; MIOTTO et al., 2014; COUTO et al., 2015), sendo os maiores teores observados na região da Serra Gaúcha, tradicional região produtora de uvas do país. Embora exista grande variação dos teores entre as diferentes regiões, os estudos demonstram incremento nos teores de Cu com o aumento da idade dos vinhedos, em relação à condição anterior a implantação, floresta ou pastagem natural.

2.2 Redistribuição das formas de Cu e Zn em solos

No Brasil a viticultura tem pouco mais de um século e os estudos de acúmulo de Cu e Zn são escassos. Ainda assim, estes estudos apontam para uma grande amplitude de teores totais destes elementos, o que ocorre por diferenças entre os solos e, principalmente, pela quantidade de Cu e Zn aplicados.

No solo o Cu e o Zn são retidos por ligações físico-químicas, sendo a sua labilidade dependente do tipo de ligante. Geralmente o acúmulo de metais pesados ocorre principalmente nas camadas superficiais do solo, através de reações de sorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução com constituintes orgânicos e inorgânicos do solo (SPOSITO, 1989). A capacidade de acúmulo e a disponibilidade do Cu e do Zn depende das características intrínsecas e das ligações físico-químicas com o solo, especialmente do conteúdo de minerais, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, carbonatos e matéria orgânica do solo, do valor de pH do solo, da capacidade de troca de cátions (CTC) e da composição da matéria orgânica do solo (BRADL, 2004; NOGUEIROL et al., 2010).

O Cu e o Zn adicionados antropicamente redistribuem-se nas formas pré-existentes no solo, sendo adsorvidos primeiramente nos sítios de ligação mais ávidos e, em seguida, os íons remanescentes são redistribuídos em frações que são retidas com menor energia. Conseqüentemente, isto aumenta a disponibilidade destes elementos às plantas, a qual é caracterizada pela forma solúvel e trocável dos solos.

Desta forma, a concentração total de Cu e Zn no solo não pode ser considerada como um bom indicador de seu potencial de biodisponibilidade, já que existe uma baixa correlação entre o teor biodisponível e o teor total do solo, pois esses metais pesados podem estar em formas não reativas. Assim, a determinação das formas desses elementos através de fracionamento químico pode ajudar a compreender o comportamento e o destino destes elementos no ambiente. Com isso, é possível separar a quantidade total do elemento nos solos em formas biodisponíveis (solúvel

em água e trocável), potencialmente biodisponíveis (ligadas aos argilominerais, óxidos, carbonatos e matéria orgânica do solo) e residual (estrutura dos minerais) (TESSIER et al., 1979).

Provavelmente, uma das melhores formas de avaliar a biodisponibilidade de Cu e Zn em solos é através do seu cultivo com espécies de plantas, avaliando-se as respostas (CHAIGNON et al., 2009). Contudo, trata-se de um processo oneroso, onde torna-se difícil estabelecer uma rotina para a sua execução. Desta forma, o uso de extratores químicos é o mais utilizado para a avaliação da biodisponibilidade de Cu e Zn às plantas, podendo ser avaliada através de extratores simples. Dentre estes extratores destacam-se os ácidos diluídos, como o Mehlich 1 e o HCl 0,1 mol L⁻¹, que são extratores utilizados pela Rede Oficial de Laboratórios de Análises de Solos (ROLAS) e adotado pela Comissão de Química e Fertilidade do Solo (SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 2004).

Além destes extratores, também são utilizadas soluções salinas (CaCl₂, MgCl₂, NH₄OAc) e agentes quelantes (DTPA, EDTA) ou a mistura destes (SCHRAMEL et al., 2000). Atualmente, nos estudos desenvolvidos com solos de vinhedos do Sul do Brasil, tem sido bastante difundida a utilização do EDTA como extrator de Cu e Zn do solo, com uma boa correlação entre os teores extraídos e as respostas bioquímicas e fisiológicas das plantas cultivadas nestes solos (GIROTTO et al., 2014; MIOTTO et al., 2014; TIECHER et al., 2016a). Contudo, assim como a maioria das metodologias, provavelmente para alguns solos e espécies de plantas, este método possa apresentar limitada capacidade de predição de teores tóxicos de Cu e Zn às plantas.

2.3 Acúmulo de Cu e Zn em solos de vinhedos

O acúmulo de Cu e Zn no solo depende da interação competitiva dos mesmos pelos sítios de adsorção, bem como pelas demais espécies químicas presentes no meio (PÉREZ-NOVO et al., 2009; 2011a). Por isso, a cinética de sorção desses metais pesados quando adicionados simultaneamente no solo é diferente do observado quando apenas um deles é depositado no solo (ARIAS et al., 2006).

O Cu possui uma alta afinidade com grupos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica do solo (CROUÉ et al., 2003). Isto favorece o acúmulo do metal pesado em camadas superficiais, onde são observados os maiores teores complexados na matéria orgânica do solo, como observado por Brunetto et al. (2014a; 2014b), em solos de vinhedos com idades de cultivo diferentes, nos estados do RS e SC. Estes autores observaram alta porcentagem do elemento complexado à matéria orgânica do solo, mesmo em solos arenosos da Campanha Gaúcha. Estes resultados mostram a importância da manutenção dos teores de matéria orgânica em solos de vinhedos, com o intuito de aumentar a capacidade do solo em acumular Cu e reduzir o risco de toxidez às plantas. Por outro lado, neste estudo foi observado que o Zn tende a ser adsorvido predominantemente em grupos funcionais da forma mineral, como em óxidos de Fe e nas arestas de argilominerais filossilicatos (PÉREZ-NOVO et al., 2011a).

Em estudo semelhante, onde foram avaliadas as formas de Cu e Zn em um Nitossolo Háptico de floresta não antropizada e em um vinhedo instalado há 95 anos, Couto et al. (2015) observaram que a aplicação de fungicidas ocasionou a saturação dos grupos funcionais da matéria orgânica do solo com Cu, o que incrementou o conteúdo deste elemento ligado aos argilominerais, nas formas trocável e solúvel. Já o conteúdo de Zn foi incrementado no solo de vinhedo em

relação ao solo de floresta, nas formas mineral e orgânica, somente na camada superficial (0-0,10 m), provavelmente por causa da menor adição deste elemento ao longo dos anos.

O comportamento de sorção diferenciado do Cu e do Zn fica evidente ao se comparar as curvas de adsorção destes elementos quando foram adicionados de forma individual ou conjuntamente, num estudo com solo oriundo de um vinhedo da Campanha Gaúcha com mais de 30 anos de cultivo (Figura 1).

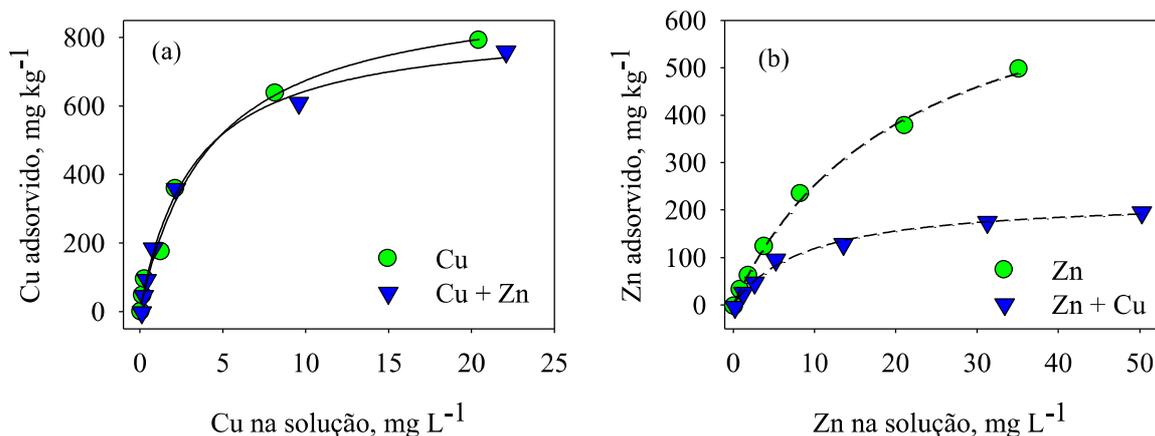


Figura 1 - Isotermas de adsorção de Cu (a) e Zn (b) obtidas através da utilização de solução contendo apenas Cu, apenas Zn e solução mista com adição de Cu e Zn juntos, em um solo de vinhedo contaminado com Cu.

Fonte: Adaptado de Tiecher et al. (2016b).

Quando o Cu e o Zn foram adicionados simultaneamente na solução (Figura 1a, 1b) foi observada uma drástica redução na concentração do Zn adsorvido ao solo (aproximadamente 71%), o que ocorre, provavelmente, porque o Cu é complexado preferencialmente pela matéria orgânica do solo, comparativamente ao Zn. Como o Cu apresenta alta reatividade com os grupos funcionais da matéria orgânica do solo, principalmente os grupos carboxílicos e fenólicos, além dos radicais que contêm S e N, isso resulta em alta energia de ligação e baixa dessortividade do Cu (BRUNETTO et al., 2014a), favorecendo a manutenção do Zn na solução. Segundo os autores, outro fator que também pode ter contribuído para a alta capacidade de adsorção de Cu e Zn no solo deste estudo é o alto teor de P disponível no solo, derivado do vinhedo (31,4 mg P kg⁻¹), fato que será discutido na sequência deste capítulo. O incremento dos teores de Cu e Zn em formas disponíveis no solo aumenta consideravelmente o risco de toxidez às plantas de videiras e de cobertura de solo, que co-habitam os vinhedos.

3 Dinâmica do P em solos

3.1 Redistribuição das formas de P em solos

O P no solo é originário principalmente a partir de minerais primários como a apatita, a qual é proveniente do material de origem. Com o intemperismo das rochas ocorre a mineralização desse P, sendo então liberado para a solução do solo (Figura 2) (WALKER; SYERS, 1976). Após o P estar na solução do solo, ele pode ser absorvido pelas plantas ou adsorvido aos colóides do solo com diferentes graus de

energia. Assim, com a evolução do solo, diminui os teores de P presente no mineral primário e aumenta os teores de P adsorvido nos minerais secundários, como os oxihidróxidos de Fe e Al (WALKER; SYERS, 1976; CROSS; SCHLESINGER, 1995), visto que as reações do P solúvel com os íons de Al e Fe são os principais responsáveis pela retenção de P em solos ácidos (CHIEN et al., 2014; ERIKSSON et al., 2015).

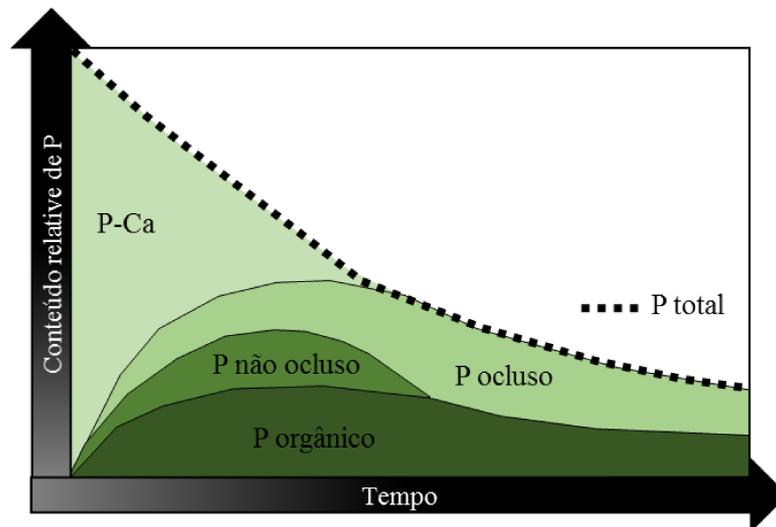


Figura 2 - Mudanças nas formas e quantidades de P do solo com o tempo. Fonte: Adaptado de Walker e Syers (1976).

Geralmente os solos brasileiros apresentam naturalmente baixos teores de P nos minerais primários, devido ao estágio intermediário/avançado de intemperismo aliados a baixos teores de P disponível (BOITT, 2014). Assim, a maior parte do P em solos intemperizados está adsorvida ao solo, com diferentes graus de energia, e apenas uma pequena parte permanece disponível, contribuindo à nutrição das plantas (GAMA-RODRIGUES et al., 2014). Como a energia de adsorção do P com o solo é elevada, o P orgânico (Po) tende a apresentar significativa contribuição na nutrição das plantas (Figura 1) (BECK; SANCHEZ, 1994; CROSS; SCHLESINGER, 1995; TIESSEN et al., 1984), principalmente em áreas com espécies menos exigentes como as espécies florestais ou mesmo as frutíferas, entre elas, a videira.

Assim, com o desenvolvimento do solo, ocorre o acúmulo de Po no solo até atingir o equilíbrio entre a taxa de adição pelas plantas e células microbianas do solo e a taxa de mineralização do Po. Por isso, esses teores de Po podem variar de acordo com fatores como localização, manejo da adubação fosfatada e tipo de solo (NASH et al., 2014), podendo estar em compartimentos mais lábeis, formados por compostos com maior facilidade de degradação, assim como compartimentos mais estáveis de Po que podem abastecer a solução do solo com menor intensidade (CROSS; SCHLESSINGER, 1995).

Uma das maneiras de avaliar a distribuição das formas de P no solo é através dos fracionamentos químicos de P, utilizando extratores sequenciais. Dentre eles, o mais conhecido é o descrito por Hedley et al. (1982), que determina formas de P inorgânico (Pi) e Po com diferentes graus de energia (CROSS; SCHLESSINGER, 1995). Alguns estudos têm sido realizados para avaliar a distribuição das formas de P do solo em solos nativos (BOITT, 2014), cultivados com espécies anuais

(CIAMPITTI et al., 2011) e com frutíferas, como a videira (BRUNETTO et al., 2013; SCHMITT et al., 2013a; 2013b; 2014).

A redistribuição das formas de P pode ocorrer principalmente de duas formas. A primeira ocorre em locais onde a aplicação de fertilizantes fosfatados é menor do que a exportação de P, onde ocorrerá uma diminuição dos estoques de P ao longo do tempo, tanto das formas inorgânicas como das formas orgânicas (BECK; SANCHEZ, 1994). Assim, a contribuição das formas orgânicas ganha importância em solos intemperizados e com baixa taxa de adição (BECK; SANCHEZ, 1994). A segunda é em solos em que as aplicações de P ocorrem acima da capacidade de absorção das plantas, onde há um incremento das formas de P, inicialmente nas formas inorgânicas e, posteriormente, tanto nas formas inorgânicas como orgânicas (SCHMITT et al., 2013a; 2013b; 2014). Nesses locais onde as aplicações de P são acima da capacidade de absorção pelas plantas, o P_i é a fração de P que mais contribui na nutrição das plantas, tanto em solos pouco, como altamente intemperizados (GUO; YOST, 1998; GUO et al., 2000).

Esses incrementos geralmente ocorrem em todas as formas, mas de acordo com o tamanho do compartimento que está sendo analisado. Assim, em solos argilosos ocorre um grande incremento de P na forma associada com os oxihidróxidos de Fe e Al (GAMA-RODRIGUES et al., 2014). Em alguns casos, onde as aplicações de P são elevadas, o rendimento de P aumenta pouco em relação à quantidade de P aplicado, aumentando o potencial de perda de P para ambientes aquáticos (GATIBONI et al., 2015; WANG et al., 2015).

3.2 Acúmulo de P em solos de vinhedos

O acúmulo de P no solo está associado principalmente a aplicações de fertilizantes orgânicos e minerais. Naturalmente a camada superficial do solo apresenta maiores teores de P, devido à ciclagem de nutrientes, ou seja, a absorção de P de camadas mais profundas e seu acúmulo no tecido vegetal e através da senescência ou queda de folhas/galhos ou senescência da planta e disposição na superfície do solo acaba causando um gradiente de P ao longo do perfil. Esses teores naturais de P na camada superficial em solos intemperizados, como os do Sul do Brasil são abaixo do adequado para o desenvolvimento da maioria das espécies cultivadas.

Muitos estudos têm mostrado acúmulo de P no solo tanto com cultivo de plantas anuais (CIAMPITTI, et al., 2011) como com plantas perenes, especialmente as frutíferas, entre elas, a videira (BRUNETTO et al., 2013; SCHMITT et al., 2013a; 2013b; 2014; WANG et al., 2015). Esses acúmulos tem se pronunciado no solo principalmente pelas frequentes adubações realizadas desde o plantio até as adubações ao longo do período de produção. Aliado a isso, em muitos casos, os produtores não têm realizado o monitoramento dos teores de nutrientes disponíveis no solo e no tecido, para avaliar a quantidade adequada de nutrientes a serem fornecidos via fertilizantes.

No Brasil, os estudos também têm verificado o acúmulo de P em vinhedos, especialmente no Sul do Brasil (BRUNETTO et al., 2013; SCHMITT et al., 2013a; 2013b; 2014), mas também em outras regiões de cultivo no Brasil, como o Sudeste (CARVALHO et al., 2003) e na região do Vale do São Francisco (COSTA, 2009). Esses acúmulos geralmente são acima dos teores originais dos solos, chegando a causar acúmulo em torno de 150 vezes o teor original do solo, inclusive em camadas de 20-40 cm de profundidade (COSTA, 2009). Esses maiores teores de P no solo podem causar perdas de P para ambientes aquáticos, tanto por lixiviação como por

escoamento superficial, principalmente em solos com textura arenosa (GATIBONI et al., 2015).

No Sul do Brasil, os estudos que têm verificado acúmulo de P no solo têm sido realizados com a técnica do fracionamento químico de P. Em boa parte deles, foram detectados acúmulos em todas as formas de P, tanto as lábeis como as recalcitrantes, mas principalmente nas formas de P_i lábil. Isso pode causar problemas ambientais visto que a maioria dos estudos são realizados em solos com textura variando de franco arenosa a arenosa (BRUNETTO et al., 2013; SCHMITT et al., 2013a; 2013b).

Esses maiores teores de P nas diversas frações, aumentarão a quantidade de P presente na solução do solo, mas não necessariamente aumentarão a produtividade de uva, pois os teores no solo estão acima do nível crítico de P para a videira. Aliado a isso, a videira não é muito exigente em adubação fosfatada, necessitando a correção inicial do solo e a manutenção do P no nível adequado (teor crítico) (SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 2004). O teor crítico é o limite inferior da faixa “alto”, em que normalmente obtêm-se rendimentos próximos à máxima eficiência econômica das culturas. Já os teores na faixa “muito alto” podem, eventualmente, ser excessivos e restringir o rendimento das culturas. O nível adequado corresponde à faixa “alto” que é o objetivo do sistema de recomendação de fertilizantes (SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 2004).

Além disso, a exportação de P pelos cachos é pequena, variando de cerca de 1,0 a 3,2 kg ha⁻¹, dependendo da produtividade (SCHALLER, 2000; SCHREINER et al., 2006; TECCHIO et al., 2011; ARROBAS et al., 2014). Por isso, em solos com os teores de P abaixo do adequado, a recomendação é corrigir o solo com adubação fosfatada até o nível adequado e, em seguida, manter o teor de P, baseando a recomendação de fertilizantes em análise do teor de P no tecido e o teor de P no solo, aplicando fertilizantes conforme a expectativa de rendimento e exportação de P pelo cacho.

Cabe ressaltar que grande parte do P presente nos ramos e folhas, assim como o P presente nas plantas de cobertura nas entrelinhas do vinhedo retornam ao solo após a poda/senescência e assim podem contribuir na nutrição da videira. Esse retorno de nutrientes ao solo pelas plantas de cobertura e ramos pode ser suficiente para a nutrição das plantas, visto que somente pelas folhas, cerca de 3,8 kg de P retornam ao solo (SCHREINER, 2005) e cerca de 1,5 kg de P retorna pela poda de ramos (TECCHIO et al., 2011).

Outro aspecto importante na nutrição das videiras é o período após a colheita, que é o momento que a videira reabastece as reservas de N, P e K nos órgãos de reserva como no caule e raízes, pois a videira pode realocar entre 20 a 50% da necessidade do P desses tecidos (SCHREINER et al., 2006). Além disso, outros fatores como sistema radicular robusto e associação com fungos micorrízicos podem contribuir significativamente na nutrição de P. Em trabalho realizado por Schreiner (2005), por exemplo, foi observado que na camada de até 50 cm de profundidade, a maioria das raízes finas foi inoculada com fungos micorrízicos arbusculares. Já nas camadas mais profundas, existe o predomínio de raízes lenhosas que têm como objetivo principal a absorção de água.

O somatório de todos estes fatores que interferem na nutrição das plantas de videiras reforça o cuidado que os viticultores precisam ter para o adequado crescimento e desenvolvimento da videira, principalmente quanto à racionalidade do uso de fertilizantes fosfatados. Isto porque, na maioria dos estudos realizados, as

aplicações de fertilizantes estão acima do recomendado, trazendo prejuízos para os viticultores e potencializando a transferência de P para os ambientes aquáticos.

4 Interação P-Cu-Zn

Como visto na primeira parte desse capítulo, no Sul do Brasil as videiras geralmente são submetidas a aplicações foliares de fungicidas que contêm Cu e Zn. Devido à alta pluviosidade da região, as aplicações de fungicidas são elevadas e frequentes, o que acaba causando acúmulo desses metais pesados no solo em diversas formas (BRUNETTO et al., 2014b).

Tanto o Cu quanto o Zn são adsorvidos com alta energia pelo solo, formando complexos de esfera interna (CEI) sem moléculas de água interpondo a superfície do colóide e o metal (Figura 3). Nesse caso, o metal perde a água de hidratação e liga-se diretamente ao grupo funcional. Os CEI envolvem a combinação de ligações covalentes e iônicas, denominada de quimiossorção ou adsorção específica. O Zn é preferencialmente adsorvido pela forma mineral, enquanto que o Cu é adsorvido preferencialmente pela forma orgânica.

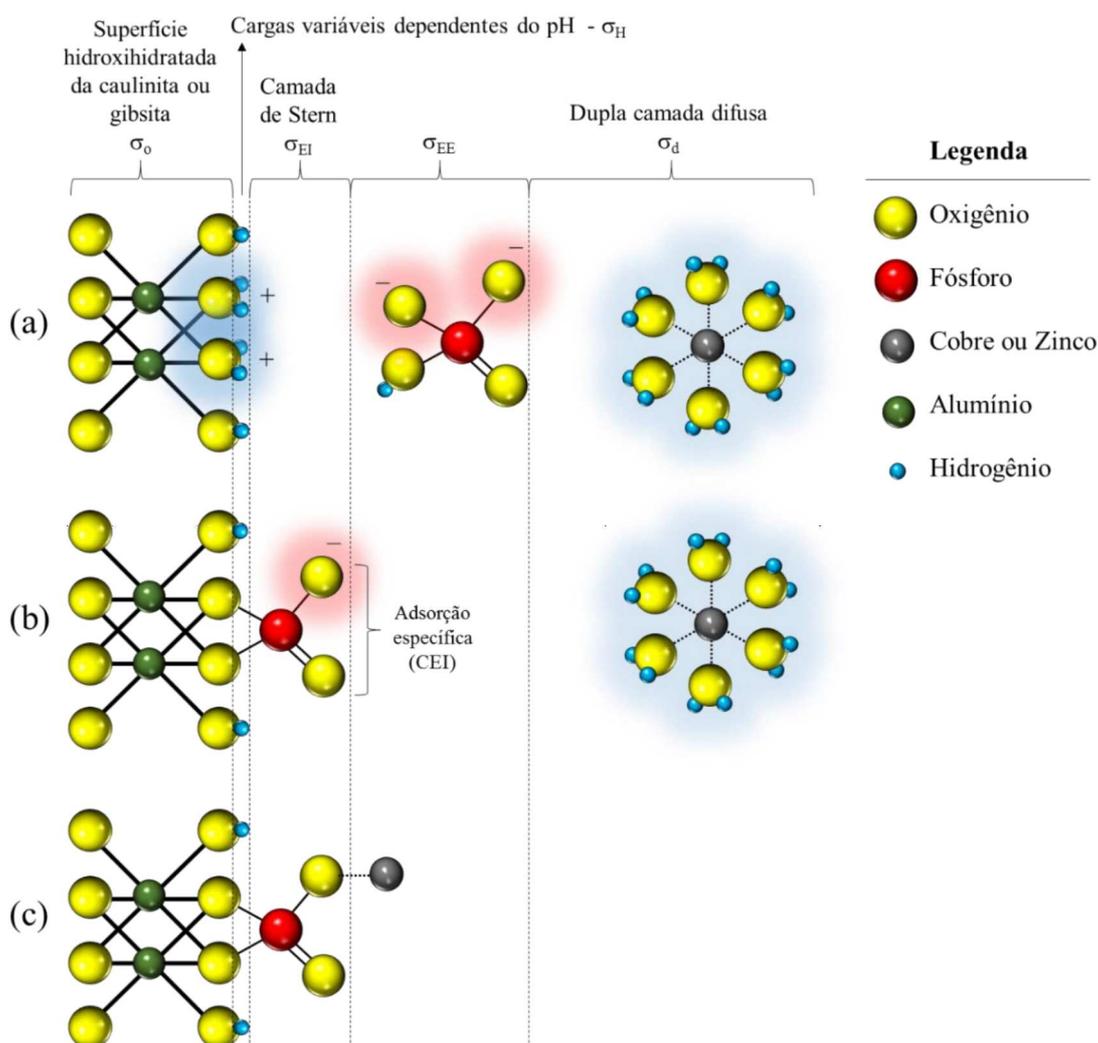


Figura 3 - Representação gráfica das cargas da superfície hidroxihidratada da caulinita ou gibsita (a) com a adsorção específica do fosfato formando complexo de esfera interna (CEI) com a superfície do colóide tornando a superfície mais negativa (b) e posterior adsorção de Zn ou Cu (c). Ilustração: Tales Tiecher.

Como visto anteriormente, existe uma relação de competição na cinética de sorção/dessorção desses metais pesados. Mas a adsorção de Cu e Zn pode afetar também a adsorção de P, e vice-versa. Além da alta especificidade entre o grupo funcional e o metal e a tendência à irreversibilidade, como resultado da adsorção de metais catiônicos (ex: Cu^{2+} e Zn^{2+}) existe a liberação de íons H^+ (ex: diminuição do pH) e a superfície do colóide torna-se mais positiva, implicando em aumento na capacidade de adsorção de P. O P por sua vez, também é adsorvido por CEI no solo, mas essa reação é denominada de troca de ligantes, devido ao deslocamento de OH^- ou H_2O coordenada na superfície do colóide pelo ânion fosfato (Figura 3b). Como resultado, em solos ácidos, ricos em óxidos, existe aumento do pH e a superfície do colóide se torna mais negativa, o que favorece a adsorção de metais catiônicos como o Cu e o Zn (PÉREZ-NOVO et al., 2009; 2011a; 2011b; 2011c). Além disso, a adição de fosfato aumenta a adsorção de Cu em solos ácidos, principalmente devido a um aumento de pH que pode favorecer a formação, na solução, de espécies prontamente-sorvidas de Cu-P (CuHPO_4), que possuem maior afinidade pela superfície adsorvente do que o Cu sozinho (PÉREZ-NOVO et al., 2009).

Da mesma forma que acontece com o Cu, a adição simultânea de P e Zn aumenta significativamente a adsorção de Zn em relação à ausência de P (Figura 4) (PÉREZ-NOVO et al., 2011b). Por outro lado, na presença de P, tanto o Cu quanto o Zn podem agir como elementos de ligação entre o P e matéria orgânica do solo, aumentando a adsorção de P (Figura 5) (PÉREZ-NOVO et al., 2011a; 2011b; 2011c). Contudo, a proporção de Zn dessorvido, após adsorção na presença de P é significativamente menor do que na ausência de P, indicando que o Zn se liga mais fortemente aos colóides na presença de P do que na sua ausência (Figura 4) (PÉREZ-NOVO et al., 2011b).

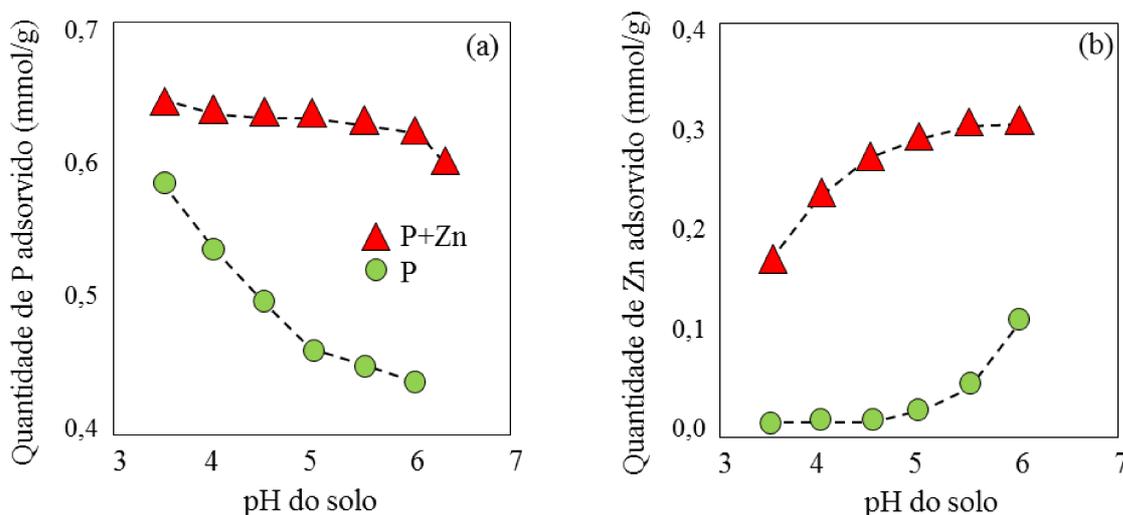


Figura 4 - Efeito do pH na adsorção de P e Zn pela ferrihidrita sozinhos ou combinados.

Fonte: Adaptado de Liu et al. (2015).

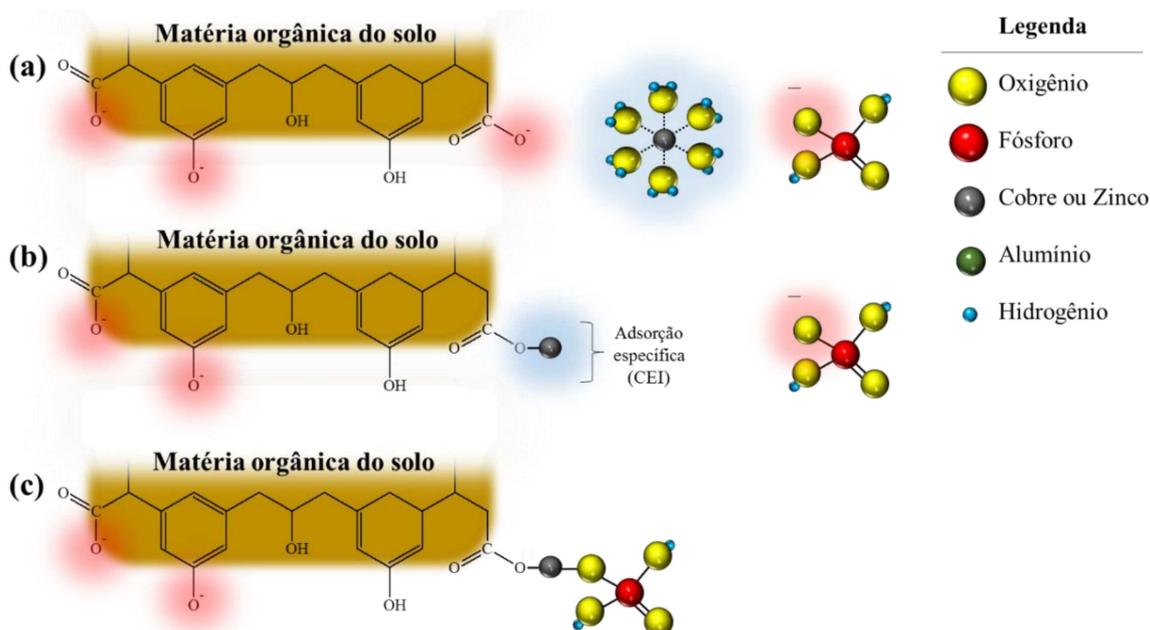


Figura 5 - Representação gráfica das cargas da matéria orgânica (a) com a adsorção específica de Cu ou Zn formando complexo de esfera interna (CEI) com a superfície do colóide tornando a superfície mais positiva (b) e posterior adsorção do fosfato (c).

Ilustração: Tales Tiecher.

Em locais com aplicação elevada de P e teores adequados de Cu e Zn no solo, os elevados teores de P podem ocasionar distúrbios no solo aumentando a adsorção de Zn (PÉREZ-NOVO et al., 2011b), diminuindo a absorção de Cu e Zn pelas plantas (TENG; TIMMER, 1990), possivelmente pela interação Zn-P na superfície dos oxihidróxidos de Fe e Al (Figura 3c) (PÉREZ-NOVO et al., 2011b).

Geralmente, os solos de vinhedos do Sul do Brasil apresentam teores elevados de P (BRUNETTO et al., 2013; SCHMITT et al., 2013a; 2013b) associado a teores elevados de Cu e Zn (BRUNETTO et al., 2014b). Isso pode causar distúrbios fisiológicos nas plantas, como diminuição do crescimento das raízes e da parte aérea, como mostrado em estudo com cultivo de milho em solo oriundo de vinhedo com elevados teores de Cu e Zn (TIECHER et al., 2016a). Essa diminuição na quantidade de raízes pode afetar a absorção de água e nutrientes, dentre eles o P. Azeez et al. (2015) avaliaram o efeito da aplicação de doses de Cu na absorção de nutrientes em solo ácido e verificaram que com dose de 50 mg kg^{-1} de Cu as plantas absorveram 2,91 e 2500 vezes menos P e Zn respectivamente em relação ao solo sem aplicação de Cu. Além disso, os elevados teores de Cu e Zn nesses solos de vinhedos também podem afetar a inoculação com fungos micorrízicos arbusculares. Por isso, para o adequado crescimento das plantas de videiras é necessário o fornecimento de nutrientes de forma balanceada, evitando as perdas de nutrientes e os distúrbios nutricionais.

5 Considerações finais

O incremento nos teores de Cu e Zn, bem como de P, tem sido diagnosticado nos últimos anos em solos de vinhedos na região Sul do Brasil. Estes dois metais pesados são derivados, especialmente, do grande número de aplicações de fungicidas foliares realizados a cada ciclo da cultura para o controle preventivo de

doenças em videiras em produção. Estas aplicações se fazem necessárias em virtude do clima subtropical, predominante na região Sul do Brasil, que propicia elevados volumes de precipitações pluviométricas ao longo de todo o ano e ao grande número de doenças que podem se instalar em um vinhedo durante o período vegetativo das videiras.

Por outro lado, o teor de P nos solos brasileiros é naturalmente abaixo das exigências da grande maioria das culturas de interesse comercial e, no caso específico, abaixo das exigências das videiras. Desta forma, os teores de P nos solos de vinhedo têm sido incrementados através de recomendações de fertilizantes, muitas vezes feitas sem levar em consideração as recomendações técnicas existentes. Devido a isso, tem sido constatado em alguns casos incrementos nos teores de P da camada diagnóstico, alcançando inclusive camadas mais profundas, o que demonstra a saturação dos sítios sortivos da camada superficial do solo.

No solo, existe uma interação entre a dinâmica de adsorção do P nos coloides do solo e a adsorção de Cu e Zn, sendo que o aumento da adsorção de P contribui para o incremento na adsorção de Cu e Zn, bem como a adsorção destes metais contribui para o aumento da adsorção de P. Contudo, diversos estudos têm demonstrado que o acúmulo de P, Cu e Zn em solos de vinhedos têm aumentado as suas formas mais lábeis, de maior disponibilidade às plantas, o que pode, no caso dos dois últimos, potencializar a toxidez às videiras, especialmente àquelas plantas jovens, transplantadas para solos de vinhedos antigos erradicados. No caso do P, como é um elemento demandado em baixas quantidades pelas videiras, as adubações frequentes e em quantidades elevadas podem inclusive ocasionar o desbalanço nutricional das plantas, reduzindo a produtividade da cultura.

Além disso, o aumento dos teores de P, Cu e Zn em formas mais lábeis possibilita que estes elementos sejam mais facilmente transferidos no perfil dos solos, especialmente naqueles arenosos, que é o caso dos solos de vinhedos da região da Campanha Gaúcha, potencializando a contaminação de águas subsuperficiais. Por outro lado, também podem ser transferidos por escoamento na superfície do solo, como nos vinhedos da Região da Serra Gaúcha, onde o relevo é declivoso e os solos possuem teores de argila maiores, contaminando águas superficiais adjacentes aos vinhedos. Assim, fica evidente que se as boas práticas agronômicas, como a recomendação de adubação a partir de análises de solo e tecidos, bem como a rotação de princípios ativos e adoção de níveis de dano para o controle fitossanitário a partir de fungicidas, não forem adotadas ao longo dos ciclos produtivos da videira, o risco de contaminação ambiental oriundo da atividade vitícola pode ser aumentado substancialmente.

6 Referências bibliográficas

- ARIAS, M.; LÓPEZ, E.; FERNÁNDEZ, D.; SOTO, B. Copper distribution and dynamics in acid vineyard soils treated with copper-based fungicides. **Soil Science**, v. 169, n. 11, p. 796–805, 2004.
- ARIAS, M.; PÉREZ-NOVO, C.; LÓPEZ, E.; SOTO, B. Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 133, n. 3-4, p. 151–159, Aug. 2006.
- ARROBAS, M.; FERREIRA, I. Q.; FREITAS, S.; VERDIAL, J.; RODRIGUES, A. Guidelines for fertilizer use in vineyards based on nutrient content of grapevine parts. **Scientia Horticulturae**, v. 172, n. 9, p. 191–198, 2014.

AZEEZ, M. O.; ADESANWO, O. O.; ADEPETU, J. A. Effect of copper(Cu) application on soil availability nutrients and uptake. **African Journal of Agricultural Research**, v. 10, n. 5, p. 359–364, Jan. 2015.

BECK, M. A.; SANCHEZ, P. A. Soil phosphorus fraction dynamics during 18 years of cultivation on a typic paleodult. *Soil Science Society of America Journal*, v. 58, n. 5, p. 1424–1431, 1994.

BOITT, G. **Mineralogia e distribuição das formas de fósforo em latossolos com diferentes graus de intemperismo**. 2014. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Lages, 2014.

BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 277, n. 1, p. 1–18, Sep. 2004.

BRUN, L. A.; MAILLET, J.; RICHARTE, J.; HERMANN, P.; REMY, J. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. **Environmental Pollution**, v. 102, n. 2–3, p. 151–161, Aug. 1998.

BRUNETTO, G.; LORENSINI, F.; CERETTA, C. A.; GATIBONI, L. C.; TRENTIN, G.; GIROTTO, E.; MIOTTO, A.; LOURENZI, C. R.; MELO, G. W. B. de. Soil phosphorus fractions in a Sandy Typic Hapludalf as affected by phosphorus fertilization and grapevine cultivation period. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 44, n. 13, p. 1937–1950, July 2013.

BRUNETTO, G.; MIOTTO, A.; CERETTA, C. A.; SCHMITT, D. E.; HEINZEN, J.; MORAES, M. P. de; CANTON, L.; T., T. L.; COMIN, J. J.; GIROTTO, E. Mobility of copper and zinc fractions in fungicide-amended vineyard sandy soils. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 60, n. 5, p. 609–624, 2014a.

BRUNETTO, G.; SCHMITT, D. E.; COMIN, J. J.; MIOTTO, A.; MORAES, M. P. de; HEIZEN, J. Frações de cobre e zinco em solos de vinhedos no Meio Oeste de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 8, p. 805–810, 2014b.

CARVALHO, M. P.; TAKEDA, E. Y.; FREDDI, O. S. Variabilidade espacial de atributos de um solo sob videira em Vitória Brasil (SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 4, p. 695–703, 2003.

CHAIGNON, V.; QUESNOIT, M.; HINSINGER, P. Copper availability and bioavailability are controlled by rhizosphere pH in rape grown in an acidic Cu-contaminated soil. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 12, p. 3363–3369, Dec. 2009.

CHERIF, J.; MEDIOUNI, C.; BEN AMMAR, W.; JEMAL, F. Interactions of zinc and cadmium toxicity in their effects on growth and in antioxidative systems in tomato plants (*Solanum lycopersicum*). **Journal of Environmental Science**, v. 23, n. 5, , p. 837–844, 2011.

CHIEN, S. H.; EDMEADES, D.; MCBRIDE, R.; SAHRAWAT, K. L. Review of maleic-itaconic acid copolymer purported as urease inhibitor and phosphorus enhancer in soils. **Agronomy Journal**, v. 106, n. 2, p. 423–430, 2014.

CIAMPITTI, I. A. ; PICONE, L. I. ; RUBIO, G. ; GARCIA, F. O. Pathways of phosphorous fraction dynamics in field crop rotations of the pampas of Argentina. **Soil Science Society of America Journal**, v. 75, n. 3, p. 918–926, Apr. 2011.

- COSTA, W. P. L. B. da. **Alterações na fertilidade do solo e teores de metais pesados em solos cultivados com videira**. 2009. 80f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Agronomia, Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Recife, 2009.
- COUTO, R. da R.; BENEDET, L.; COMIN, J. J.; BELLI FILHO, P.; MARTINS, S. R.; GATIBONI, L. C.; RADETSKI, M.; VALOIS, C. M. de; AMBROSINI, V. G. BRUNETTO, G. Accumulation of copper and zinc fractions in vineyard soil in the mid-western region of Santa Catarina, Brazil. **Environmental Earth Science**, v. 73, n. 10, p. 6379-6386, May 2015.
- CROSS, A. F.; SCHLESINGER, W. H. A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. **Geoderma**, v. 64, n. 3-4, p. 197-214, 1995.
- 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 Platte River: evidence for the presence of nitrogenous binding site. **Environmental Science & Technology**, v.37, n. 2, p. 328-336, Jan. 2003.
- ERIKSSON, A. K.; GUSTAFSSON, J. P.; HESTERBERG, D. Phosphorus speciation of clay fractions from long-term fertility experiments in Sweden. **Geoderma**, v. 241-242, p. 68-74, Mar. 2015.
- FLORES-VELES, L. M.; DUCAROIR, A. M.; JAUNET, M. R. Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods. **European Journal of Soil Science**, v. 47, n. 4, p. 523-532, Dec. 1996.
- GAMA-RODRIGUES, A. C.; SALES, M. V. S.; SILVA, P. S. D.; COMEFORD, N. B.; CROPPER, W. P.; GAMA-RODRIGUES, E. F.. An exploratory analysis of phosphorus transformations in tropical soils using structural equation modeling. **Biogeochemistry**, v. 118, n. 1, p. 453-469, Apr. 2014.
- GATIBONI, L. C.; SMYTH, T. J.; SCHMITT, D. E.; CASSOL, P. C.; OLIVEIRA, C. M. B. de. Soil phosphorus thresholds in evaluating risk of environmental transfer to surface waters in Santa Catarina, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 4, p. 1225-1234, 2015.
- GIROTTO, E.; CERETTA, C. A.; BRUNETTO, G.; MIOTTO, A.; TIECHER, T. L.; DE CONTI, L.; LOURENZI, C. R.; LORENSINI, F.; GUBIANI, P. I.; DA SILVA, L. S.; NICOLOSO, F. T. Copper availability assessment of Cu-contaminated vineyard soils using black oat cultivation and chemical extractants. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 12, p. 9051-9063, Dec. 2014.
- GRANT, C. A.; TOMASIEWICZ, D. J.; FLATEN, D. N.; SHEPPARD, S. C. A importância do fósforo no desenvolvimento inicial da planta. **Informações Agrônomicas**, n. 95, p. 1-5, set. 2001.
- GUO, F.; YOST, R. S. Partitioning soil phosphorus into three discrete pools of differing availability. **Soil Science**, v. 163, n. 10, p. 822-833, Oct. 1998.
- GUO, F.; Yost, R. S.; HUE, N. V.; EVENSEN, C. I.; SILVA, J. A. Changes in phosphorus fractions in soils under intensive plant growth. **Soil Science Society of America Journal**, v. 64, n. 5, p. 1681-1689, 2000.
- HEDLEY, M. J.; STEWART, J. W. B.; CHAUHAN, B. S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. **Soil Science Society of America Journal**, v. 46, n. 5, p. 970-976, 1982.

HUGEN, C.; MIQUELLUTI, D. J.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A. de; FERREIRA, E. R. N. C.; POZZAN, M. Teores de Cu e Zn em perfis de solos de diferentes litologias em Santa Catarina. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 17, n. 6, p. 622–628, 2013.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento sistemático da produção agrícola: pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil**. Rio de Janeiro v. 29, n. 6, p. 1–79, jun. 2016.

Disponível em: <

http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/default_publica_completa.shtm>. Acesso em: 15 ago. 2016.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 2010. 520 p.

LIU, J.; ZHU, R.; XU, T.; XU, Y.; GE, F.; XI, Y.; ZHU, J.; HE, H. Co-adsorption of phosphate and zinc (II) on the surface of ferrihydrite. *Chemosphere*, v. 144, p. 1148–1155, Out. 2015.

MATEOS-NARANJO, E.; ANDRADES-MORENO, L.; CAMBROLLÉ, J.; PEREZ-MARTIN, A. Assessing the effect of copper on growth, copper accumulation and physiological responses of grazing species *Atriplex halimus*: Ecotoxicological implications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 90, p. 136–142, Apr. 2013.

MIOTTO, A.; CERETTA, C. A.; BRUNETTO, G.; NICOLOSO, F. T.; GIROTTO, E. FARIAS, J. G.; TIECHER, T. L.; DE CONTI, L.; TRENTIN, G. Copper uptake, accumulation and physiological changes in adult grapevines in response to excess copper in soil. *Plant and Soil*, v. 374, n. 1, p. 593–610, Jan. 2014.

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

NASH, D. M.; HAYGARTH, P. M.; TURNER, B. L.; CONDRON, L. M.; MCDOWELL, R. W.; RICHARDSON, A. E.; WATKINS, M.; HEAVEN, M. W. Using organic phosphorus to sustain pasture productivity: A perspective. *Geoderma*, v. 221-222, p. 11–19, June 2014.

NOGUEIROL, R. C.; ALLEONI, L. R. F.; NACHTIGALL, G. R.; MELO, G. W. B. de. Sequential extraction and availability of copper in Cu fungicide-amended vineyard soils from Southern Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, v. 181, n. 1-3, p. 931–937, Sep. 2010.

NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; QUEIJEIRO, J. M.; BLANCO-WARD, D.; ALVAREZ-OLLEROS, C.; MARTINEZ-CORTIZAS, A.; GARCIA-RODEIA, E. Total copper content and its distribution in acid vineyards soils developed from granitic rocks. *The Science of the Total Environment*, v. 378, n. 1-2, p. 23–27, Feb. 2007.

PÉREZ-NOVO, C.; BERMÚDEZ-COUSO, E.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; ARUAS-ESTÉVES, M.. The effect of phosphate on the sorption of copper by acid soils. *Geoderma*, v. 150, n. 1-2, p. 166–170, Apr. 2009.

PÉREZ-NOVO, C.; BERMÚDEZ-COUSO, E.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; ARUAS-ESTÉVES, M. . Zinc adsorption in acid soils: Influence of phosphate. *Geoderma*, v. 162, N. 3-4, p. 358–364, May 2011a.

PÉREZ-NOVO, C.; FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; BERMÚDEZ-COUSO, E.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; ARUAS-ESTÉVES, M. . Phosphorus effect on Zn adsorption–

desorption kinetics in acid soils. **Chemosphere**, v. 83, n. 7, p. 1028–1034, May 2011b.

PÉREZ-NOVO, C.; FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; BERMÚDEZ-COUSO, E.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; ARUAS-ESTÉVES, M. Influence of phosphorus on Cu sorption kinetics: stirred flow chamber experiments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 220–226, 2011c.

PILON, M.; ABDEL-GHANY, S. E.; COHU, C. M.; GOCOLIN, K. A.; YE, H. Copper cofactor delivery in plant cells. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 9, n. 3, p. 256–263, June 2006.

SCHALLER, K. Intensive viticulture and its environmental impacts: nitrogen as a case study. **Acta Horticulturae**, v. 512, p. 39–46, 2000.

SCHMITT, D. E.; COMIN, J. J.; GATIBONI, L. C.; TIECHER, T.; LORENSINI, F.; MELO, G. W. B. de; GIROTTO, E.; GUARDINI, R.; HEINZEN, J.; BRUNETTO, G. Phosphorus fractions in Sandy soils of vineyards in Southern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, n. 2, p. 472–481, 2013a.

SCHMITT, D. E.; COMIN, J. J.; CERETTA, C. A.; GATIBONI, L. C.; TIECHER, T.; LORENSINI, F.; HEINZEN, J.; AMBROSINI, V. G.; MORAES, M. P. de; BRUNETTO, G. Accumulation of phosphorus fractions and contamination potential in vineyard soils in the southern region of the state of Santa Catarina, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, n. 5, p. 1256–1266, Sep./Oct. 2013b.

SCHMITT, D. E. ; GATIBONI, L. C. ; GIROTTO, E. ; LORENSINI, F. ; MELO, G. W. B. de ; BRUNETTO, G. Phosphorus fractions in the vineyard soil of the Serra Gaúcha of Rio Grande do Sul, Brazil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 2, p. 134–140, 2014.

SCHRAMMEL, O.; MICHALKE, B.; KETTRUP, A. Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures. **Science of the Total Environment**, v. 263, n.1–3, p. 11–22, Dec. 2000.

SCHREINER, R. P. Spatial and temporal variation of roots, arbuscular mycorrhizal fungi, and plant and soil nutrients in a mature Pinot Noir (*Vitis vinifera* L.) vineyard in Oregon, USA. **Plant and Soil**, v. 276, n. 1, p. 219–234, Oct. 2005.

SCHREINER, R. P.; SCAGEL, C. F.; BAHAM, J. Nutrient uptake and distribution in a mature “pinot noir” vineyard. **HortScience**, v. 41, n. 2, p. 336–345, 2006.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. Comissão de Química e Fertilidade do Solo. **Manual de adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. 10. ed. Porto Alegre, RS: SBCS - Núcleo Regional Sul/UFRGS, 2004.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 1989. 268 p.

TECCHIO, M. A.; TEIXEIRA, L. A. J.; TERRA, M. M.; MOURA, M. F.; PAIOLI-PIRES, E. J. Extração de nutrientes pela videira “Niágara Rosada” enxertada em diferentes porta-enxertos. **Revista Brasileira de Fruticultura**, volume especial, p. 736–742, out. 2011.

TENG, Y.; TIMMER, V. R. Phosphorus-induced micronutrient disorders in hybrid poplar: I. preliminary diagnosis. **Plant and Soil**, v. 126, p. 19–29, 1990.

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

TIECHER, T. L.; CERETTA, C. A.; FERREIRA, P. A. A.; LOURENZI, C. R.; TIECHER, T.; GIROTTO, E.; NICOLOSO, F. T.; SORIANI, H. H.; DE CONTI, L.; MIMMO, T.; CESCO, S.; BRUNETTO, G. The potential of *Zea mays* L. in remediating copper and zinc contaminated soils for grapevine production. **Geoderma**, v. 262, p. 52–61, Jan. 2016a.

TIECHER, T. L.; CERETTA, C. A.; TIECHER, T.; FERREIRA, P. A. A.; NICOLOSO, F. T.; SORIANI, H. H.; ROSSATO, L. V.; MIMMO, T.; CESCO, S.; LOURENZI, C. R.; GIACHINI, A. J.; BRUNETTO, G. Effects of zinc addition to a copper-contaminated vineyard soil on sorption of Zn by soil and plant physiological responses. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 129, p. 109–119, July 2016b.

TIESSEN, H.; STEWART, J. W. B.; COLE, C. V. Pathways of phosphorus transformations in soils of differing pedogenesis. **Soil Science Society of America Journal**, v. 48, n. 4, p. 853–858, 1984.

WALKER, T. W.; SYERS, J. K. The fate of phosphorus during pedogenesis. **Geoderma**, v. 15, n. 1, p. 1–19, Jan. 1976.

WANG, R.; GUO, S.; LI, N.; LI, R.; ZHANG, Y.; JIANG, J.; WANG, Z.; LIU, Q.; WU, D.; SUN, Q.; DU, L.; ZHAO, M. Phosphorus accumulation and sorption in calcareous soil under long-term fertilization. **PLoS ONE**, v. 10, n. 8, p. 1–14, Aug. 2015.