

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS - CAV**  
**PROGRAMA DE MESTRADO EM AGRONOMIA**  
**MESTRADO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**TÍTULO:**

**PROPRIEDADES E ATRIBUTOS QUÍMICOS DE UM CAMBISSOLO  
AFETADOS PELA ADIÇÃO DE RESÍDUO ALCALINO DA INDÚSTRIA  
DE PAPEL E CELULOSE (DREGS).**

**AUTOR:**

**HENRIQUE CESAR ALMEIDA**

**Lages (SC), Fevereiro de 2007**

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS - CAV**  
**PROGRAMA DE MESTRADO EM AGRONOMIA**  
**MESTRADO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**PROPRIEDADES E ATRIBUTOS QUÍMICOS DE UM CAMBISSOLO  
AFETADOS PELA ADIÇÃO DE RESÍDUO ALCALINO DA INDÚSTRIA  
DE PAPEL E CELULOSE (DREGS)**

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências  
Agroveterinárias da Universidade do Estado de  
Santa Catarina, para obtenção do título de Mestre  
em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Ph.D Paulo Roberto Ernani

**LAGES, SC**

**2007**

**HENRIQUE CESAR ALMEIDA**

Graduado em Tecnologia Ambiental – UTFPR / Medianeira-PR

**PROPRIEDADES E ATRIBUTOS QUÍMICOS DE UM CAMBISSOLO  
AFETADOS PELA ADIÇÃO DE RESÍDUO ALCALINO DA INDÚSTRIA  
DE PAPEL E CELULOSE (DREGS)**

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Aprovado em: 16/02/2007  
Pela banca examinadora

Homologado em:  
Por

---

PhD. Paulo Roberto Ernani  
Orientador – UDESC/Lages-SC

---

Dr. Osmar Klauberg Filho  
Coordenador Técnico do Curso de Mestrado em  
Ciência do Solo e Coordenador do Programa de  
Mestrado em Agronomia  
UDESC/Lages-SC

---

Dr. Jackson Adriano Albuquerque  
Co-orientador – UDESC/Lages-SC

---

Dr. Adil Knackfuss Vaz  
Diretor Geral do Centro de Ciências  
Agroveterinárias – UDESC/Lages-SC

---

Dr. Cristian Berto da Silveira  
UDESC/Lages-SC

---

Dr. Carla Maria Pandolfo  
EPAGRI/Campos Novos-SC

**Lages, Santa Catarina  
16 de Fevereiro de 2007**

## AGRADECIMENTOS

O primeiro agradecimento, aquele que vem acima de todos os outros, é o do senhor meu Deus. Pois sem Sua proteção, Sua bondade e Seu infinito amor, todo o resto inexistente.

Agradeço muito aos meus pais e à minha família. Por eles fui criado, educado e amado. Eles me deram as condições necessárias para usufruir de uma vida feliz e de qualidade.

Agradeço à minha companheira Denice e à minha nova família aqui de Lages. Antes deles eu não conhecia a Deus em sua plenitude, dava valor às coisas erradas, às coisas do mundo que são fúteis e passageiras.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Paulo Roberto Ernani. Se hoje enxergo um pouco mais longe, foi pela sua insistência em sempre extrair o melhor de mim.

Agradeço meus colegas e amigos, que são inúmeros. Seria impossível citá-los e agradecer-los adequadamente em tão pouco espaço. Saúdo a todos sem distinção.

Agradeço a todos os professores do curso de agronomia do CAV/UEDESC pela paciência, disposição em ensinar e companheirismo.

Agradeço aos funcionários que prontamente me atenderam com educação, em especial a Fátima, uma funcionária admirável e uma excelente pessoa.

Por último, mas não menos importante, agradeço a CAPES pela bolsa e a Universidade pela oportunidade.

“Ainda que eu falasse a língua dos homens e dos anjos, e não tivesse caridade, seria como o metal que soa ou como o sino que tine. E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que pudesse mover montanhas, e não tivesse caridade, nada seria.

...A caridade é sofredora, é benigna: a caridade não é invejosa: a caridade não trata com a leviandade, não se envaidece. Não se porta com indecência, não busca seus interesses, não se irrita, não suspeita o mal... Agora pois, permanecem a fé, a esperança e a caridade, estas três, mas a maior destas é a caridade.”

**1ª Carta de Paulo aos Coríntios (13:1-13)**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Espectro de infravermelho da amostra de dregs.....	25
Figura 2 - Análise termogravimétrica da amostra de dregs.....	26
Figura 3 - Perdas acumuladas de sódio após 10 percolações com água destilada em função de formas de aplicação de calcário ou de dregs em amostras de solo com e sem correção prévia de pH.....	38
Figura 4 - Flutuação temporal do sódio na solução percolada após 10 percolações com água destilada em função de formas de aplicação de calcário ou de dregs em amostras de solo com e sem correção prévia de pH.....	39
Figura 5 - Perdas acumuladas de cálcio após 10 percolações com água destilada em função de formas de aplicação de calcário ou de dregs em amostras de solo com e sem correção prévia de pH.....	41
Figura 6 - Flutuação temporal do cálcio na solução percolada após 10 percolações com água destilada em função de formas de aplicação de calcário ou de dregs em amostras de solo com e sem correção prévia de pH.....	42
Figura 7 - Perdas acumuladas de magnésio após 10 percolações de água destilada em função de formas de aplicação de calcário ou de dregs em amostras de solo com e sem correção prévia de pH.....	44
Figura 8 - Perdas acumuladas de potássio após 10 percolações com água destilada em função de formas de aplicação de calcário ou de dregs em amostras de solo com e sem correção prévia de pH.....	45
Figura 9 - Flutuação temporal do pH da solução percolada após 10 percolações com água destilada em função de formas de aplicação de calcário ou de dregs em amostras de solo com e sem correção prévia de pH.....	47
Figura 10 - Flutuação temporal da condutividade elétrica na solução percolada após 10 percolações com água destilada em função de formas de aplicação de calcário ou de dregs em amostras de solo com e sem correção prévia de pH.....	49

Figura 11 - Efeito temporal da adição de doses crescentes de dregs sobre o pH determinado em água destilada de amostras de um Cambissolo Húmico.....	61
Figura 12 - Efeito temporal da adição de doses crescentes de dregs sobre o pH determinado em $\text{CaCl}_2$ de amostras de um Cambissolo Húmico .....	62
Figura 13 - Isotermas de adsorção de sódio em quatro níveis de pH do solo. Representação entre o inverso da afinidade eletrônica e a concentração de sódio na solução de equilíbrio (modelo de Langmuir).....	63
Figura 14 - Isotermas de adsorção de sódio em quatro níveis de pH do solo. Representação entre sódio adsorvido e sódio na solução de equilíbrio (relação Q/I).....	64
Figura 15 - Rendimento de massa seca do trigo e pH- $\text{H}_2\text{O}$ de um Cambissolo incubado com doses crescentes de dregs.....	66
Figura 16 - Valores trocáveis de Ca, Mg, Na e K em um Cambissolo incubado com doses crescentes de dregs.....	67
Figura 17 - Teores de Ca, Mg, Na e K no tecido do trigo cultivado em um Cambissolo incubado com doses crescentes de dregs.....	68

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Concentrações médias e desvio padrão dos elementos químicos presentes no dregs, e limite de detecção dos equipamentos utilizados (LDE). Médias de 5 repetições.....24
- Tabela 2 – Diferença entre os valores acumulados de Na, K, Ca e Mg após 10 percolações em amostras de um Cambissolo Húmico com dois valores prévios de pH em função de formas de aplicação de dregs ou calcário dolomítico.....36
- Tabela 3 – Diferença de pH e valores extraíveis e trocáveis de Na, K, Ca, Mg e Al em amostras da parte superior da coluna de um Cambissolo Húmico com dois valores prévios de pH em função de formas de aplicação de dregs ou calcário dolomítico.....37

## RESUMO

O dregs é um resíduo industrial alcalino que pode ser utilizado como corretivo da acidez do solo. Como ele possui pouco magnésio e de médio a alto teor de sódio, pode, entretanto, afetar negativamente a disponibilidade de alguns nutrientes, e algumas propriedades do solo. O objetivo desta dissertação foi avaliar a composição química do dregs e o efeito de sua adição em algumas propriedades e atributos químicos de um Cambissolo Húmico. Os experimentos foram conduzidos em laboratório nos anos de 2005 e 2006, e consistiram de: análise inorgânica do dregs, mobilidade vertical de cátions em colunas de lixiviação, velocidade de neutralização da acidez, isotermas de adsorção de sódio, e atributos químicos e rendimento de massa seca do trigo, todos em função da adição de dregs. O dregs apresentou um pH de  $10,70 \pm 0,02$ , e valor de neutralização de  $80,3 \pm 2,3$  (%). A pouca concentração de Cd ( $5,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Pb ( $62,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e de Na (1%) encontrada, associada ao alto teor de Ca (35%) e à existência de alguns micronutrientes (Fe, Zn, Cu, Mn), confere a este produto um caráter fertilizante, além do efeito principal de corrigir a acidez do solo. O dregs promoveu a lixiviação de 60% do Na adicionado quando foi incorporado e de 12% quando foi aplicado sobre a superfície do solo, após a adição total do equivalente a 380 mm de chuva, mostrando que o efeito residual do Na no solo é pequeno. A elevação do pH do solo diminuiu substancialmente a perda de cátions por lixiviação, fato associado ao aumento das cargas negativas do solo. O efeito do dregs na neutralização da acidez do solo foi completado em três semanas. A adição de dregs aumentou o rendimento de massa seca do trigo, e não influenciou negativamente a disponibilidade de  $\text{Mg}^{2+}$  às plantas. A adsorção máxima de  $\text{Na}^+$  às cargas negativas e sua afinidade eletrônica, aumentaram com a elevação do pH do solo.

**Palavras-chave:** resíduo industrial alcalino, lixiviação de íons, sódio.

## ABSTRACT

The dregs is an industrial alkaline by-product that can be used to correct the soil acidity. Since it contains little amounts of magnesium and medium to high values of sodium, it can negatively affect the availability of some nutrients as well as some soil properties. The aim of this work was to evaluate the chemical composition of dregs and the effect of its addition on some properties and chemical attributes of a Humic Hapludox. The experiments were carried out in both laboratory and greenhouse in the years of 2005 and 2006, and consisted of: inorganic analysis of dregs, vertical mobility of cations in leaching columns, speed of soil acidity neutralization, chemical isotherms of sodium adsorption, and dry mass yield of wheat, all affected by addition of dregs. Dregs presented pH of  $10.70 \pm 0.02$  and value of neutralization of  $80.3 \pm 2.3$  (%). It had little concentration of Cd ( $5.6 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Pb ( $62.9 \text{ mg kg}^{-1}$ ), and Na (1%). Thus, associated to the high concentration of Ca (35%) and the existence of some micronutrients (Fe, Zn, Cu, Mn), this product can be used as a soil fertilizer, besides its basic effect. Dregs leached 60% of the sodium added when it was incorporated and 12% when was applied over the soil surface, after addition of distilled water equivalent to 380 mm of rain, showing that the residual effect of its sodium in the soil is small. The increase of soil pH decreased cation leaching, mainly due to the increase of soil negative charges. Dregs completely reacted with soil acidity within three weeks. Addition of dregs increased the dry mass yield of wheat, and it had no negative effect on  $\text{Mg}^{2+}$  availability to the plants. The maximum adsorption of  $\text{Na}^+$  to the negative charges and its electronic affinity increased with rises on soil pH.

**Key-words:** solid alkaline residue, cation leaching, sodium.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
1.1 HIPÓTESES.....	15
1.2 OBJETIVO GERAL.....	15
1.3 REFERÊNCIAS.....	16
<b>2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE UM RESÍDUO ALCALINO DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE (DREGS)</b> .....	18
2.1 INTRODUÇÃO.....	18
2.2 OBJETIVO.....	20
2.3 MATERIAL E MÉTODOS.....	20
2.3.1 Local e amostragem.....	20
2.3.2 Atributos químicos do resíduo.....	20
2.3.3 Análise química dos elementos.....	21
2.3.4 Espectroscopia no infravermelho.....	21
2.3.5 Análise térmica.....	22
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
2.4.1 Propriedades químicas do resíduo.....	22
2.4.2 Teores dos elementos.....	22

2.4.3 Espectroscopia no infravermelho.....	24
2.4.4 Análise térmica.....	25
2.5 CONCLUSÕES.....	26
2.6 REFERÊNCIAS.....	27

### **3 MOBILIDADE VERTICAL DE CÁTIOS EM SOLO INCUBADO COM RESÍDUO ALCALINO DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE (DREGS).....**

31

3.1 INTRODUÇÃO.....	31
3.2 OBJETIVO.....	32
3.3 MATERIAL E MÉTODOS.....	32
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
3.4.1 Efeitos no sódio.....	34
3.4.2 Efeitos no cálcio.....	39
3.4.3 Efeitos no magnésio.....	42
3.4.4 Efeitos no potássio.....	43
3.4.5 Efeitos no alumínio.....	46
3.4.6 Efeitos no pH.....	46
3.4.7 Efeitos na condutividade elétrica.....	48
3.5 CONCLUSÕES.....	50
3.6 REFERÊNCIAS.....	50

### **4 PROPRIEDADES E ATRIBUTOS QUÍMICOS DE SOLO E DE PLANTA AFETADOS PELA ADIÇÃO DE DREGS.....**

54

4.1 INTRODUÇÃO.....	54
4.2 OBJETIVOS.....	56
4.3 MATERIAL E MÉTODOS.....	56
4.3.1 Experimento I – Velocidade de neutralização da acidez.....	57
4.3.2 Experimento II – Isotermas de adsorção de sódio.....	57
4.3.3 Experimento III – Atributos químicos e rendimento de massa seca do trigo em função da adição de dregs.....	58
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.4.1 Velocidade de reação.....	59
4.4.2 Isotermas de adsorção de sódio.....	59
4.4.3 Atributos químicos do solo e rendimento de massa seca do trigo em função da adição de dregs.....	60
4.5 CONCLUSÕES.....	69
4.6 REFERÊNCIAS.....	69
<b>7 CONCLUSÕES FINAIS.....</b>	<b>72</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos industriais constituem um problema ambiental não só pelo seu potencial poluidor, mas principalmente pelo grande espaço físico ocupado pelos mesmos, gerando uma grande preocupação para as indústrias e para a sociedade. Para as indústrias, o acúmulo deste material pode aumentar substancialmente seu passivo ambiental, já para as comunidades adjacentes, os problemas podem aparecer através de contaminações da água, do solo e das plantas (SPARKS, 1995; SPERLING et al., 1995; WANG et al., 2003).

Atualmente existem três técnicas principais para o tratamento destes resíduos: a incineração, a redução da toxicidade, e a disposição no solo. Esta última depende de fatores geográficos, geológicos e climáticos, além da potencialidade de reaproveitamento dos mesmos (LORA, 2000). Portanto, uma vez conhecida a composição química do resíduo, ele pode ser utilizado como condicionador ou melhorador das propriedades do solo (DEFELIPO et al., 1992). Baseado nisso, é que dois subprodutos alcalinos vêm sendo comumente utilizados como corretivos da acidez do solo: a lama de cal e do dregs. Ambos são gerados durante o processo de separação da celulose, que é extraída por meio de ataque alcalino por dois produtos oxidantes: o licor branco e o licor verde. O licor branco é formado por hidróxido e sulfeto de sódio ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}^-$ ), e o licor verde é composto por carbonato e sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (COHN & RIBEIRO, 2002). Da caustificação do licor branco, ou seja, após a adição de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), é extraída a lama de cal, um resíduo de coloração clara formado predominantemente por carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). O dregs, por sua vez, possui cor acinzentada e é removido durante a clarificação do licor verde, ou seja, por ocasião da remoção de impurezas (carbono, partículas de lama, hidróxidos e sulfetos de metais, além de outros elementos).

O dregs possui uma alta concentração de cálcio, ao redor de 35 %, e baixa concentração de magnésio, podendo variar de 1,0 a 3,0 % (ALMEIDA et al., 2006; NURMESNIEMI et al., 2005). Apesar disso, o uso de quantidades elevadas de dregs no solo não é recomendada, principalmente em função da presença de sódio, que pode representar de 2,0 a 3,0 % de sua composição (ALBUQUERQUE et al., 2002; NURMESNIEMI et al.,

2005). O excesso desse elemento pode prejudicar algumas propriedades importantes do solo sob o ponto de vista agronômico, como promover o selamento superficial dos agregados e o aumento das quantidades de argila e de substâncias orgânicas dispersas em água. (REICHERT & NORTON, 1994; NELSON et al., 1998; ALBUQUERQUE et al., 2002). Isto ocorre porque o Na, por ter um grande raio hidratado, tem dificuldade de se aproximar das superfícies sólidas do solo carregadas negativamente. Com isso, há um aumento da espessura da dupla camada elétrica, favorecendo a dispersão dos colóides (VAN OLPHEN, 1977). Assim, torna-se importante estudar detalhadamente possíveis alterações que possam ocorrer às propriedades físico-químicas do solo, bem como o efeito de tais produtos no desenvolvimento das plantas (FERREIRA et al., 2003), antes de sua disposição em áreas agricultáveis.

### 1.1 HIPÓTESES

1. A adição de dregs no solo proporcionará a rápida lixiviação de sódio, a qual será diminuída pela elevação do pH do solo em função do aumento do número de cargas negativas.

2. A frente alcalina do resíduo aplicado à superfície do solo deverá ser mais intensa do que a do calcário dolomítico em função da presença de outros ânions no resíduo em adição aos básicos.

3. Como o dregs apresenta características de um calcário calcítico, ele poderá afetar a disponibilidade de magnésio às plantas.

4. Como o dregs é formado por partículas extremamente finas, sua reação com o solo deverá ser rápida.

### 1.2 OBJETIVO GERAL

Realizar a caracterização química do dregs e avaliar mudanças em algumas propriedades e atributos químicos de um solo com predomínio de carga variável em função da adição do mesmo.

### 1.3 REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, J. A. et al. Propriedades físicas e químicas de solos incubados com resíduo alcalino da indústria de celulose. Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p.1065-1073, 2002.

ALMEIDA, H. C. et al. Análise inorgânica de um resíduo da indústria de papel e celulose (dregs). SEMINÁRIO REGIONAL DOS PÓS-GRADUANDOS EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS, 1. , Lages, 2006. **Resumos...** Lages, 2006.

COHN, P. E. & RIBEIRO, R. N. Medição "on line" do alcali total nos licores branco e verde empregando tecnologia FT-NIR. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 25. , **Trabalhos Técnicos...** São Paulo, 2002.

DEFELIPO, B. V. et al. Eficiência agrônômica de um resíduo de indústria siderúrgica. Campinas: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.16, p.127-131, 1992.

FERREIRA, A. S. et al. Alterações de atributos químicos e biológicos do solo e rendimento de milho e soja pela utilização de resíduos de cortume e carbonífero. Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.755-763, 2003.

LORA, E. E. S. **Prevenção e controle da poluição dos setores energético, industrial e de transporte.** Brasília: ANEEL, 2000.

NURMESNIEMI, H. et al. The use of a sequential leaching procedure for heavy metal fractionation in green liquor dregs from a causticizing process at a pulp mill. **Chemosphere**, v.61, p.1475-1484, 2005.

REICHERT, J. M. & NORTON, D. L. Fluidized bed bottom-ash effects on infiltration and erosion of swelling soils. **Soil Science Society American Journal**, v.58, p.1483-1488, 1994.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry.** San Diego: Academic Press., 1995.

SPERLING, M. V.; COSTA, A. M. L. M. da. & CASTRO, A. de A. Esgotos sanitários. In: BARROS, R. T. de. V. et al. **Manual de saneamento e proteção ambiental para os municípios**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, v.2, p.113-156, 1995.

VAN OLPHEN, H. **An introduction to clay colloid chemistry**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1977.

WANG, Q. R. et al. Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China. **Journal of Environmental Science and Health Part A - Toxic / Hazardous Substances & Environmental Engineering**, v.38, p.823-838, 2003.

## **2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE UM RESÍDUO ALCALINO DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE (DREGS)**

### **2.1 INTRODUÇÃO**

Durante os processos industriais são gerados muitos resíduos, podendo ser de origem sólida, líquida ou gasosa. Todos são de grande importância ambiental, porém os de origem sólida, pela sua reatividade e por ocuparem grande espaço físico, devem receber um cuidado especial. Existem três técnicas principais para o tratamento dos resíduos sólidos: a incineração, a redução da toxicidade, e a disposição no solo. Esta última depende de fatores geográficos, geológicos e climáticos, além da potencialidade de reaproveitamento (LORA, 2000). Neste sentido, o uso desses resíduos na agricultura tornou-se bastante comum devido à capacidade do solo de inativar quimicamente diversos compostos, principalmente os metais, que são retirados da solução do solo e retidos pela fase sólida por mecanismos de sorção (SPARKS, 1995). Com o surgimento de novos sistemas de tratamentos, que reduzem sensivelmente o potencial poluidor dos resíduos, o uso agrícola, seja como fonte de nutrientes para as plantas ou como corretivo da acidez do solo, tem-se tornado uma alternativa barata e interessante na preservação da qualidade ambiental (DEFELIPO et al., 1992; MELLO, 2002). No entanto, ao se recomendar tal utilização, é necessário estudar possíveis alterações que possam ocorrer nas propriedades físico-químicas do solo, bem como a resposta das plantas a tais produtos (FERREIRA et al., 2003).

A lama de cal e o dregs são dois resíduos bastante utilizados como corretivo da acidez do solo. Ambos são gerados no processo de separação da celulose, que é extraída por meio de ataque alcalino durante a manufatura do papel (CPRH, 1998). Neste processo, são utilizados dois produtos alcalinos: o licor branco, formado por hidróxido e sulfeto de sódio ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}^-$ ), e o licor verde, composto por carbonato e sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (COHN & RIBEIRO, 2002). Da caustificação do licor branco, ou seja, após a adição de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), é extraída a lama de cal, um resíduo de coloração clara formado

predominantemente por carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). O dregs, por sua vez, possui cor acinzentada e é removido durante a clarificação do licor verde, ou seja, por ocasião da remoção de impurezas (carbono, partículas de lama, hidróxidos e sulfetos de metais, além de outros elementos), sendo sua composição química pouco conhecida.

Os valores de neutralização (VN) destes resíduos tendem a acompanhar os teores de óxidos, hidróxidos e carbonatos associados quimicamente a elementos como o Ca e o Na. Estes valores podem variar de 40 a 70 % para a lama de cal e de aproximadamente 40 % para o licor verde (SUZUKI et al., 1991; NURMESNIEMI et al., 2005). O VN é a capacidade neutralizante do corretivo de acidez, índice que compõe o Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT) (TEDESCO et al., 1995), um valor que considera o VN do produto e o grau de moagem (ER), sendo ambas expressas em percentagem de equivalência ao carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) puro, que é de 100 % (QUAGGIO, 2000). Sua fórmula é expressa da seguinte forma:

$$\text{PRNT (\%)} = (\text{VN} \times \text{ER}) / 100$$

Em estudos realizados com o licor verde gerado em outros países, verifica-se a existência de alguns elementos essenciais às plantas, como cálcio, magnésio, potássio, cobre e zinco, além de propriedades importantes, como o valor de neutralização (NURMESNIEMI et al., 2005). No entanto, as informações existentes sobre a composição química do dregs produzido nas indústrias brasileiras se referem a trabalhos realizados na década de 1980 (WALDEMAR & HERRERA, 1986).

O dregs é um resíduo de origem industrial, e como tal, pode ser uma fonte de metais pesados, trazendo grande preocupação quanto a sua utilização na adubação de plantas empregadas diretamente na alimentação humana (WANG et al., 2003), assim como na contaminação dos lençóis freáticos. A maior ou menor mobilidade destes metais no solo vai depender de várias características intrínsecas do solo, principalmente o pH (AMARAL SOBRINHO et al., 1992) e o número de sítios de adsorção (SPARKS, 1995). Além disso, mesmo em quantidades-traço, alguns destes elementos são muito tóxicos, podendo aumentar este efeito na medida em que vão sendo incorporados ao solo (MOURA et al., 2006).

## 2.2 OBJETIVO

Caracterizar o dregs quanto aos teores totais de Ca, Mg, Na, K, Fe, Cu, Mn, Zn, Cd, Pb, pH e valor de neutralização, verificando assim o potencial de uso do mesmo como corretivo da acidez do solo e como fonte de nutrientes, além do risco de contaminação por elementos-traço.

## 2.3 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.3.1 Local e amostragem

O trabalho foi conduzido em laboratório, no Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina (CAV/UEDESC) em Lages - SC, durante o primeiro semestre de 2006. O dregs foi coletado no depósito de uma empresa de papel e celulose por meio de trator acoplado com pá carregadeira até completar o volume de 5 m<sup>3</sup>. Destes, foram retiradas 5 sub-amostras em 5 pontos do lote, formando uma amostra composta para as análises químicas.

### 2.3.2 Atributos químicos do resíduo

Os atributos químicos analisados foram o pH e o valor de neutralização (VN). Para a determinação do VN, utilizou-se 1,00 g do produto, ao qual foram adicionados 25 mL de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. A mistura foi aquecida em banho-maria a 90±5°C por 30 minutos. Após isso, adicionaram-se mais 30 mL de água destilada deixando a mistura ferver em placa de aquecimento por 5 minutos, seguido de resfriamento por 1 hora. A seguir, a mistura foi homogeneizada num balão volumétrico de 100 mL, completou-se o volume, e deixou-se decantar durante 2 a 3 horas. Por último, 50 mL do sobrenadante foram transferidos para erlenmeyer de 125 mL e a seguir titulados com NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>, usando-se fenolftaleína 1,0 % como indicador. O pH foi determinado por meio de potenciometria, na relação resíduo:água destilada de 1:1, após agitação seguida de 30 minutos de repouso, e agitação

novamente por ocasião da leitura. As duas metodologias estão descritas em Tedesco et al. (1995).

### 2.3.3 Análise química dos elementos

Foram realizadas determinações de cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K), sódio (Na), ferro (Fe), cobre (Cu), zinco (Zn), manganês (Mn), cádmio (Cd) e chumbo (Pb). Para as análises dos teores totais desses elementos, foi utilizado o método USEPA 3050B, da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA 3050B, 1998). Essa metodologia consiste em pesar, dentro de tubos de digestão, 0,50 g do produto passado previamente em peneira de 0,15 mm. A seguir, são adicionados 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, e os tubos são transferidos para bloco digestor, e aquecidos durante 10 minutos a  $95 \pm 5$  °C. Após isso, as amostras são resfriadas para receberem a adição de 5,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, e são novamente levadas ao bloco digestor para outro aquecimento por 2 horas na temperatura de  $95 \pm 5$  °C. Em seguida, são resfriadas, e a elas são adicionados 2 mL de água destilada e 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %, sendo novamente conduzidas ao bloco digestor por mais 2 horas na mesma temperatura ( $95 \pm 5$  °C). A seguir, são resfriadas mais uma vez, e a elas são adicionados 5 mL de HCl concentrado e 10 mL de água destilada, quando são aquecidas pela última vez por 5 minutos na mesma temperatura ( $95 \pm 5$  °C). Finalmente, elas são resfriadas e armazenadas em recipientes plásticos (CAMPOS et al., 2005). As concentrações totais de Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Pd e Cd foram determinadas em um espectrofotômetro de absorção atômica, enquanto que os valores de Na e de K foram determinados por um fotômetro de emissão.

### 2.3.4 Espectroscopia no infravermelho

O espectro de infravermelho foi obtido em um espectrofotômetro, com sistema de registro computadorizado. A amostra foi dispersa em KBr e o espectro obtido na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. A amostra de dregs foi previamente submetida a um tratamento térmico por 4 horas na temperatura de 130 °C para eliminar o excesso de umidade.

### 2.3.5 Análise térmica

O termograma da amostra de dregs foi obtido em um analisador térmico, com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto entre 20 e 900 °C, em atmosfera de nitrogênio.

## 2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.4.1 Atributos químicos do resíduo

O dregs apresentou pH de  $10,70 \pm 0,02$  e valor de neutralização (VN) de  $80,3 \pm 2,3$  (%). O VN é muito semelhante ao dos calcários de boa qualidade utilizados na agricultura (ANDA, 1989), e ao da lama de cal, que pode variar de 40 a 70 % (SUZUKI et al., 1991). Sob esse aspecto, é um subproduto que pode ser utilizado para elevar o pH dos solos agrícolas.

### 2.4.2 Teores totais dos elementos

O dregs apresentou uma alta concentração de Ca (ver Tabela 1). O teor deste elemento no produto (35,4 %) foi aproximadamente 35 vezes maior que o de Mg (0,92 %). Essa relação é elevada quando comparada à existente nos calcários dolomíticos, que possuem uma média de 28 % de Ca e de 12 % de Mg (ANDA, 1989). Uma alta relação Ca/Mg pode induzir à falta de Mg as plantas se esse produto for adicionado em grandes quantidades em solos com baixa disponibilidade deste elemento (OLIVEIRA & PARRA, 2003). O alto teor de Ca no dregs se deve à adição deste elemento na forma de óxido de cálcio (CaO) no processo de caustificação, que ocorre durante a recuperação de produtos químicos utilizados na separação da celulose (COHN & RIBEIRO, 2002).

As concentrações de Na e K no dregs foram baixas (ver Tabela 1). O teor de Na foi de aproximadamente 1,0 % (ver Tabela 1), representando menos da metade dos valores encontrados em outros trabalhos realizados com este resíduo, que variaram de 2 a 4 % (WALDEMAR & HERRERA, 1986; ALBUQUERQUE et al., 2002; NURMESNIEMI et al., 2005). A adição de quantidades moderadas a altas de Na ao solo não é recomendada, pois o excesso desse elemento pode prejudicar algumas propriedades importantes do mesmo sob o

ponto de vista agrônomo, incluindo aumentos nas quantidades de argila e de substâncias orgânicas dispersas em água (NELSON et al., 1998). A dispersão desses colóides normalmente prejudica a parte física do solo, com efeitos negativos na disponibilidade e no fluxo de água e de ar. A dispersão dos colóides acontece porque o Na, por ter um grande raio hidratado, tem dificuldade de se aproximar das superfícies sólidas do solo carregadas negativamente. Com isso, há um aumento da espessura da dupla camada elétrica, favorecendo a dispersão dos colóides (VAN OLPHEN, 1977). A concentração de K foi de aproximadamente 0,1 % (ver Tabela 1), valor similar ao encontrado no lodo de esgoto (0,1 a 1,8%), um resíduo bastante utilizado como fertilizante do solo (OLIVEIRA et al., 2003; SILVA et al., 2006).

A concentração de micronutrientes no dregs não foi alta (ver Tabela 1). Os teores de Cu ( $54 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e de Zn ( $235 \text{ mg kg}^{-1}$ ) foram semelhantes aos existentes em outros produtos utilizados como fertilizantes do solo, a exemplo dos adubos fosfatados naturais, cuja concentração aproximada varia de 20 a  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  para Cu, e de 50 a  $600 \text{ mg kg}^{-1}$  para Zn (CAMPOS et al., 2005), porém foram inferiores aos existentes no esterco de suínos, o qual apresentou  $1,1 \text{ g kg}^{-1}$  de Cu e  $18 \text{ g kg}^{-1}$  de Zn (ERNANI et al., 2001). Apesar do dregs não ter apresentado um alto teor de Mn ( $4,8 \text{ g kg}^{-1}$ ), a concentração foi superior a existente no lodo de esgoto, que variam de 60 a  $690 \text{ mg kg}^{-1}$  (OLIVEIRA et al., 2003; GALDOS et al., 2004; SILVA et al., 2006). O teor de Fe (0,3 %) também foi baixo (ver Tabela 1), cerca de 10 vezes menor do que o encontrado na formulação de fertilizantes comumente utilizados no Brasil (NPK e termofosfatos), que variam em média de 0,9 a 1,3 % (ALCARDE & VALE, 2003). A concentração desses quatro elementos, apesar de pequena, confere ao produto um caráter fertilizante.

Foram baixas também as concentrações de elementos-traço encontrados no dregs (ver Tabela 1). Os valores totais de Cd ( $5,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e de Pb ( $63 \text{ mg kg}^{-1}$ ) ficaram abaixo dos limites de intervenção de solos agrícolas (CETESB, 2001) e da concentração máxima permitida (CETESB, 1999), que são de 10 e  $840 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. A borra de fosfato, um resíduo industrial de siderurgia também utilizado como fertilizante do solo, e os calcários agrícolas, mostraram concentrações de Cd similar a do dregs ( $4 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $3 \text{ mg kg}^{-1}$  respectivamente) (DEFELIPO et al., 1992; AMARAL SOBRINHO et al., 1992). O teor de Pb foi inferior ao encontrado em alguns agroquímicos, caso do Peprosan (oxicloreto de cobre, zineb e maneb) um fungicida bastante utilizado na cultura do feijão, onde a concentração média deste elemento pode chegar a  $365,7 \text{ mg kg}^{-1}$  (SANTOS et al., 2003). A aplicação de

sais de Cd em solos ácidos do Rio Grande do Sul promoveu o declínio na produção de matéria seca das plantas somente a partir da adição de 100 mg kg<sup>-1</sup> de Cd (POMBO, 1996).

Considerando que a recomendação de calcário de muitos solos da região sul do Brasil é de 10 Mg ha<sup>-1</sup> (ERNANI & ALMEIDA, 1986), e considerando que o dregs fosse utilizado como corretivo da acidez, com PRNT de 80 %, seriam necessárias 200 aplicações do produto, ou seja, 2000 Mg ha<sup>-1</sup>, para exceder os limites permissíveis de Cd e de Pb nesses solos respectivamente (CETESB, 1999; 2001). Deve-se ressaltar que a utilização de grandes quantidades deste resíduo pode exceder o nível crítico de outros elementos no solo que se apresentam em maior concentração no dregs, caso do Mn e do Na, por exemplo.

**Tabela 1.** Concentrações médias e desvio padrão dos elementos químicos presentes no dregs, e limite de detecção dos equipamentos utilizados (LDE). Médias de 5 repetições.

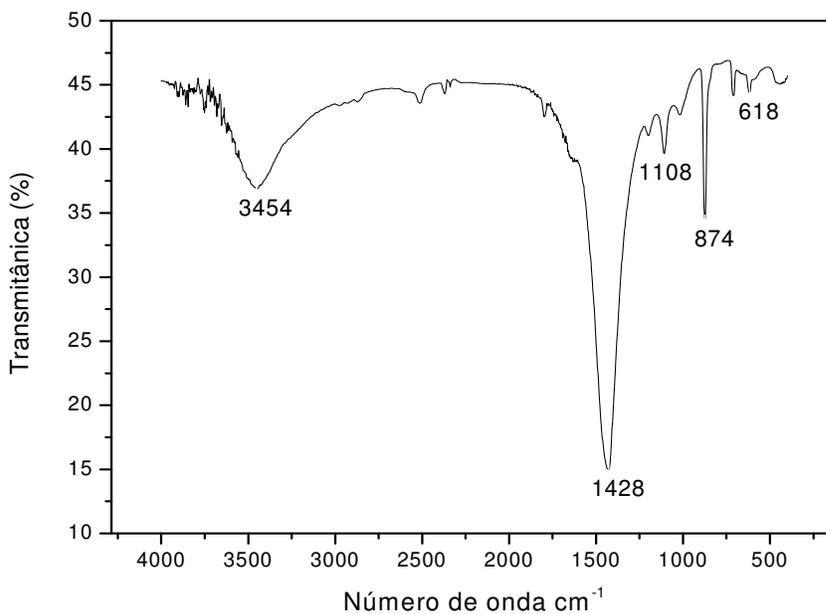
<b>Elementos</b>	<b>Médias com Desvio Padrão</b>	<b>LDE*</b>
	-----g kg <sup>-1</sup> -----	-----mg kg <sup>-1</sup> -----
Ca	354,1 ± 25,1	0,4
Mg	9,2 ± 0,7	0,1
Na	10,2 ± 1,6	0,1
K	1,2 ± 0,2	6,2
Fe	3,0 ± 0,5	0,5
Mn	4,8 ± 0,4	0,07
	-----mg kg <sup>-1</sup> -----	
Zn	235,5 ± 10,9	0,8
Cu	54,3 ± 2,3	0,05
Pb	62,9 ± 8,7	0,2
Cd	5,6 ± 0,2	0,5

\*LDE = (SM - Mbr) / m, onde LDE é o limite de detecção do equipamento, Mbr = média das provas em branco, m = inclinação da curva de calibração, e SM = sinal analítico mínimo distinguível (Skoog et al., 2002).

#### 2.4.3 Espectroscopia no infravermelho

Analisando o espectro de infravermelho da amostra de dregs (ver Figura 1), nota-se uma banda de forte intensidade na região de 1428 cm<sup>-1</sup> e uma banda de média intensidade em 874 cm<sup>-1</sup>, que são características do carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) (BELLAMY, 1975; CANAVEROLO, 2003), indicando a sua presença no produto. A presença de grupamentos sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) pode ser observada por uma banda de baixa intensidade na região de 1108 cm<sup>-1</sup>, e se confirma pela presença de outra banda de baixa intensidade em 618 cm<sup>-1</sup> (BELLAMY, 1975) (ver Figura 1). A presença do ânion sulfato favorece a mobilidade vertical

do Na no perfil do solo, uma vez que ele tem uma forte tendência de formar pares ionicamente neutros, aumentando a perda de cátions por lixiviação (ERNANI & BARBER, 1993). Em  $3454\text{ cm}^{-1}$ , observa-se uma banda de média intensidade que pode ser atribuída ao estiramento dos grupos hidroxílicos (OH<sup>-</sup>) (BELLAMY, 1975). As presenças de carbonatos e de hidroxilas são responsáveis pelo alto valor de neutralização do produto.

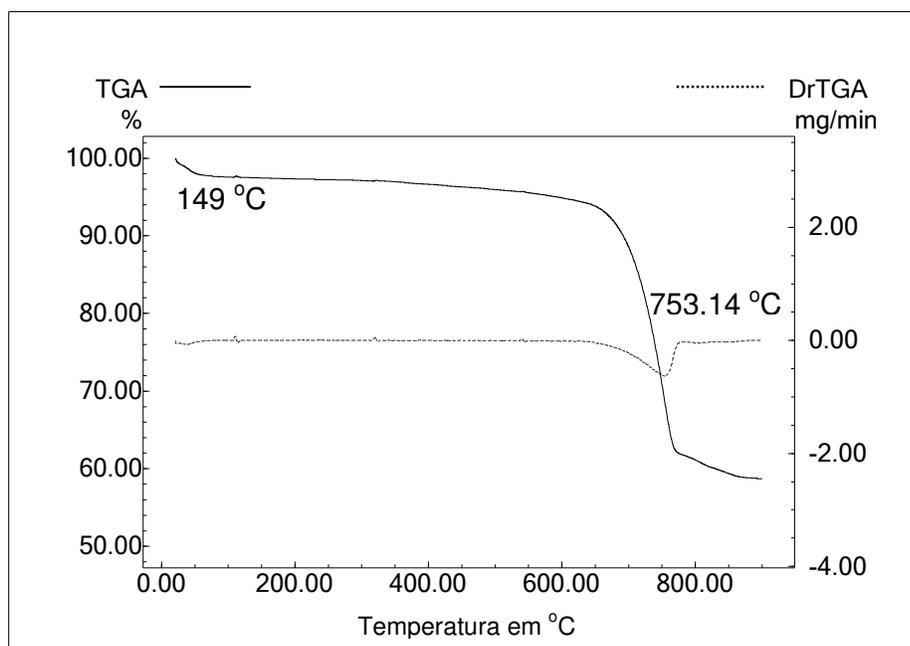
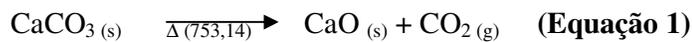


**Figura 1.** Espectro de infravermelho da amostra de dregs.

#### 2.4.4 Análise térmica

A análise termogravimétrica mostra apenas dois estágios de decomposição térmica (ver Figura 2). O primeiro, com temperatura inicial em  $20,74\text{ }^{\circ}\text{C}$  e temperatura final em  $149\text{ }^{\circ}\text{C}$ , corresponde à perda de água adsorvida pela amostra e a compostos orgânicos presente no dregs, onde a perda de massa foi de 2,6%. No segundo estágio, verifica-se uma temperatura de decomposição em  $753,14\text{ }^{\circ}\text{C}$ , como pode ser observado pela primeira derivada da curva de análise termogravimétrica (DrTGA) (ver Figura 2). Neste estágio de decomposição térmica, a perda de massa foi de 38,7%, região de decomposição característica

dos carbonatos (ver Equação 1) (CANAVEROLO, 2003), o que comprova as análises anteriores. A massa restante da amostra, 58,68%, apresentou temperatura de decomposição superior a 800 °C, provavelmente devido à presença de outros materiais inorgânicos que são termicamente estáveis desde a temperatura ambiente até 1100 °C (CANAVEROLO, 2003).



**Figura 2.** Análise termogravimétrica da amostra de dregs.

## 2.5 CONCLUSÕES

A composição química inorgânica do lote de dregs analisado indica que este produto pode ser utilizado como corretivo da acidez dos solos agrícolas e também como fonte de cálcio e de alguns micronutrientes às plantas, sem riscos de contaminação a curto e médio prazo.

## 2.6 REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, J. A. et al. Propriedades físicas e químicas de solos incubados com resíduo alcalino da indústria de celulose. Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p.1065-1073, 2002.

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

AMARAL SOBRINHO, N. M. et al. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. Campinas: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.16, p.271-276, 1992.

ANDA (Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas). Análise de corretivos agrícolas. São Paulo: Nagy, 1989.

BELLAMY, L. J. **The infrared spectra of complex molecules**. 3 ed. New York: Chapman and Hall, 1975.

CAMPOS, M. L. et al. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. Brasília: **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.40, p.361-367, 2005.

CANAVEROLO, S. V. Jr. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.

CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental). Aplicação de biossólidos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas – Critérios para projeto e operação: Manual Técnico, 1999.

CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental). Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo, 2001.

CPRH (Companhia Pernambucana do Meio Ambiente). Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização: indústria de papel e celulose. Recife, 1998.

COHN, P. E. & RIBEIRO, R. N. Medição "on line" do alcali total nos licores branco e verde empregando tecnologia FT-NIR. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, XXV. **Trabalhos Técnicos...** São Paulo, 2002.

DEFELIPO, B. V. et al. Eficiência agrônômica de um resíduo de indústria siderúrgica. Campinas: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.16, p.127-131, 1992.

ERNANI, P. R. & ALMEIDA, J. A. de. Comparação de métodos analíticos para avaliar a necessidade de calcário dos solos do estado de Santa Catarina. Campinas: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.10, p.143-150, 1986.

ERNANI, P. R. & BARBER, S. A. Composição da solução do solo e lixiviação de cátions afetados pela aplicação de cloreto e sulfato de cálcio em um solo ácido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.17, p.41-46, 1993.

ERNANI, P. R. et al. Influência de adições sucessivas de zinco, na forma de esterco suíno ou de óxido, no rendimento de matéria seca de milho. Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, p.905-911, 2001.

FERREIRA, A. S. et al. Alterações de atributos químicos e biológicos do solo e rendimento de milho e soja pela utilização de resíduos de cortume e carbonífero. Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.755-763, 2003.

GALDOS, M. V.; DE MARIA, I. C. & CAMARGO, O. A. Atributos químicos e produção de milho em uma Latossolo Vermelho eutroférico tratado com lodo de esgoto. Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p.569-577, 2004.

LORA, E. E. S. **Prevenção e controle da poluição dos setores energético, industrial e de transporte**. Brasília: ANEEL, 2000.

MELLO, S. C. & VITTI, G. C. Influência de materiais orgânicos no desenvolvimento do tomateiro e nas características químicas do solo em ambiente protegido. Brasília: **Horticultura Brasileira**, v.20, p.452-458, 2002.

MOURA, M. C. S. de. et al. Estudo multivariado de solos urbanos da cidade de Teresina. São Paulo: **Química Nova**, v.29, p.429-435, 2006.

NELSON, P. N.; BALDOCK, J. A. & OADES, J. M. Changes in dispersible clay content, organic carbon content, and electrolyte composition following incubation of sodic soil. **Aust. J. Soil Res.**, v.36, p.883-897, 1998.

NURMESNIEMI, H. et al. The use of a sequential leaching procedure for heavy metal fractionation in green liquor dregs from a causticizing process at a pulp mill. **Chemosphere**, v.61, p.1475-1484, 2005.

OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. & MAZUR, N. Solubilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto enriquecido. Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.171-181, 2003.

OLIVEIRA, E. L. & PARRA, M. S. Resposta do feijoeiro a relações variáveis entre cálcio e magnésio na capacidade de troca de cátions de Latossolos. Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.859-866, 2003.

POMBO, L. C. A. Comparação de dois métodos para avaliar, em solos, o cádmio disponível para as plantas. Campinas: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.20, p.423-428, 1996.

QUAGGIO, J. A. **Acidez e calagem em solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2000.

SANTOS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. & MAZUR. Conseqüências do manejo do solo na distribuição de metais pesados em um agrossistema com feijão-de-vagem (*Phaseolus vulgaris* L.). Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.191-198, 2003.

SILVA, C. A. et al. Disponibilidade de metais pesados para milho cultivado em latossolo sucessivamente tratado com lodos de esgoto. Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, p.353-364, 2006.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press., 1995.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. & NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SUZUKI, A.; BASSO, C. & KITAZAWA, I. H. O uso da lama de cal como corretivo da acidez do solo. **Agropecuária Catarinense**, v.4, p.9-11, 1991.

TEDESCO, M. J. et al. **Análises de solos, plantas e outros materiais**. 2 ed. Porto Alegre: UFRGS, 1995.

USEPA. **Method 3050 B**. 1998. Disponível em: <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>. Acesso em: mar. 2005.

VAN OLPHEN, H. **An introduction to clay colloid chemistry**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1977.

WALDEMAR, C. C. & HERRERA, J. Avaliação do potencial de utilização do dregs e do grits como corretiva da acidez e fertilizantes na agricultura. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 19., São Paulo, 1986. **Trabalhos técnicos...** São Paulo, ABCP, 1986.

WANG, Q. R. et al. Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China. **Journal of Environmental Science and Health Part A – Toxic / Hazardous Substances & Environmental Engineering**, v.38, p.823-838, 2003.

### **3 MOBILIDADE VERTICAL DE CÁTIONS EM SOLO INCUBADO COM RESÍDUO ALCALINO DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE (DREGS)**

#### **3.1 INTRODUÇÃO**

Os resíduos sólidos constituem uma grande preocupação ambiental. Apesar disso, a utilização desses produtos na agricultura se tornou bastante comum devido à capacidade do solo em inativar quimicamente diversos compostos, principalmente os metais, que são retirados da solução do solo e retidos pela fase sólida por mecanismos de sorção (SPARKS, 1995). Com o surgimento de novos sistemas de tratamentos de resíduos, que reduzem sensivelmente o potencial poluidor dos resíduos produzidos, o uso agrícola destes subprodutos como fonte de nutrientes para as plantas ou como melhorador das propriedades químicas do solo, passou a ser uma alternativa barata e interessante na preservação da qualidade ambiental (DEFELIPO et al., 1992; MELLO, 2002). No entanto, ao se recomendar tal utilização, é necessário estudar possíveis alterações que possam ocorrer às propriedades físico-químicas do solo, bem como o efeito de tais produtos no desenvolvimento das plantas (FERREIRA et al., 2003).

As indústrias de papel e celulose originam vários resíduos de caráter alcalino, dentre os quais a lama de cal e o dregs são os mais utilizados para elevar o pH do solo. A lama de cal possui coloração clara e é constituída basicamente por carbonatos de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), enquanto que o dregs possui cor acinzentada e é constituído por carbonatos ( $\text{X-CO}_3$ ), hidróxidos ( $\text{X-OH}$ ) e sulfetos ( $\text{X-S}$ ) de sódio (Na) e de cálcio (Ca). Os dois subprodutos são retirados na clarificação e recuperação de produtos químicos obtidos no processo de separação da celulose (CPRH, 1998). O valor de neutralização (VN) destes resíduos tende a acompanhar os teores de óxidos, hidróxidos e carbonatos associados quimicamente a elementos como o Ca e o Na, podendo variar de 40 a 70 % para a lama de cal e de 39 a 78 % para o dregs (WALDEMAR & HERRERA, 1986; SUZUKI et al., 1991; NURMESNIEMI et al., 2005). Além disso, o dregs possui aproximadamente 3,0 % de Magnésio (Mg) e pequenas

concentrações de elementos-traço, como níquel (Ni), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) (NURMESNIEMI et al., 2005), podendo ser utilizado na agricultura em determinadas situações.

Apesar das características favoráveis, a utilização de grandes quantidades de dregs pode prejudicar algumas propriedades do solo em função da presença de sódio. Trabalhos relacionados com este elemento no solo comprovaram que o excesso do mesmo pode promover o aumento da argila dispersa em água e o selamento superficial dos agregados do solo (MCINTYRE, 1958; AGASSI et al., 1981; REICHERT & NORTON, 1994; NELSON et al., 1998). A dispersão dos colóides está associada ao pequeno raio iônico do Na, o que lhe determina um grande raio hidratado (LUCHESE et al., 2002), fazendo com que este elemento não se aproxime muito da superfície sólida carregada negativamente, aumentando, com isso, a espessura da dupla camada elétrica (DCE) (VAN OLPHEN, 1977).

Os efeitos promovidos pelo dregs nas propriedades do solo podem ser temporários, uma vez que cátions monovalentes, como o Na, tem menor preferência pelas cargas negativas do solo em relação a cátions polivalentes, como alumínio (Al), Ca e Mg (TAN, 1993). Tal característica se deve a maior carga nuclear presente nestes íons polivalentes, fazendo com que eles tenham maior poder de atração sobre os elétrons, ou seja, maior eletronegatividade (ATKINS & JONES, 2001), o que facilita sua ligação com os componentes coloidais do solo. Desta forma, o sódio presente na solução do solo pode ser removido por lixiviação para as camadas subsuperficiais. Mas para que isso ocorra, é necessário a existência de fluxo descendente de água associado a uma certa concentração tanto de cátions quanto de ânions na solução do solo (DROUINEAU, 1969; ERNANI & BARBER, 1993).

### 3.2 OBJETIVO

O presente trabalho teve por objetivo quantificar a mobilidade vertical de cátions no solo decorrente da adição de calcário ou de dregs sobre a superfície ou incorporados a um solo com predomínio de carga variável.

### 3.3 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no laboratório do Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina (CAV/UDESC), em Lages - SC, entre o segundo semestre de 2005 e o primeiro semestre de 2006.

Utilizou-se um Cambissolo Húmico alumínico (EMBRAPA, 1999) que apresentava as seguintes características químicas e granulométricas: pH-H<sub>2</sub>O = 4,8; pH-CaCl<sub>2</sub> = 4,3; K extraível (Mehlich-1) = 198 mg kg<sup>-1</sup>; Na extraível (Mehlich-1) = 16 mg kg<sup>-1</sup>; P disponível (Mehlich-1) = 3,4 mg kg<sup>-1</sup>; Ca trocável = 1,4 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>; Mg trocável = 1,0 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>; Mn trocável = 0,3 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>; Al trocável = 5,4 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>; H + Al = 11,8 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>; soma de bases = 3,2 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>; saturação por bases = 21 %; CTC efetiva = 8,6 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>; CTC a pH 7 = 15 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>; saturação por alumínio = 62 %; argila 350 g kg<sup>-1</sup>; silte 360 g kg<sup>-1</sup>; areia 290 g kg<sup>-1</sup> e densidade de partícula de 2,54 g cm<sup>-3</sup>. Este solo possui predominância de caulinita e pequena quantidade de micas, quartzo, e argilominerais 2:1 com hidróxido de alumínio nas entre - camadas (ALMEIDA et al., 1997).

O dregs utilizado para este experimento apresentava a seguinte composição química: Ca = 354 g kg<sup>-1</sup>; Mg = 9,2 g kg<sup>-1</sup>; Na = 10,2 g kg<sup>-1</sup>; pH = 10,7; valor de neutralização de 80% e eficiência relativa de 100%. O calcário dolomítico apresentava: Ca = 289 g kg<sup>-1</sup>; Mg = 118 g kg<sup>-1</sup>; Na = 170 mg kg<sup>-1</sup>; valor de neutralização de 99,7% e eficiência relativa de 100 %. As concentrações totais dos elementos foram determinadas por meio ácido, em bloco de digestão, segundo o método 3050B da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 1998). O pH, o valor de neutralização e a eficiência relativa seguiram a metodologia descrita em Tedesco et al. (1995).

Utilizou-se um delineamento inteiramente casualizado com três repetições, num fatorial 2x2x2, com dois corretivos da acidez, dois valores prévios de pH do solo, e duas formas de aplicação dos mesmos. Por tanto, o experimento foi montado sob amostras de solo com pH natural e solo incubado durante 15 dias com calcário dolomítico. As unidades experimentais foram constituídas por colunas de lixiviação, confeccionadas a partir de canos de PVC, com 30 cm de altura e 10 cm de diâmetro. Cada coluna recebeu duas porções de solo, uma superior, com 15 cm, e uma inferior com 10 cm, separadas por uma tela plástica com 1 mm de espessura. Os 5 cm superficiais da coluna não foram preenchidos com solo para facilitar a adição de água. As porções de solo contidas nas colunas apresentavam uma densidade média do solo de 1,02 g cm<sup>-3</sup> e porosidade total média de 60%.

Os corretivos de acidez consistiram de calcário dolomítico (PRNT de 99,7 %) ou de dregs (PRNT de 80 %) e foram adicionados sobre a superfície ou incorporados em porções de solo que receberam calcário previamente (c/c) ou não (s/c). Os corretivos aplicados superficialmente foram misturados ao primeiro centímetro de solo da parte superior da coluna. No método incorporado, eles foram misturados com toda a camada superior da coluna, ou

seja, com 1,2 kg de solo. Na parte inferior, que continha 0,8 kg de solo, não foi utilizado nenhum tratamento. No total, cada coluna possuía 2 kg de solo (base seca).

As quantidades de dregs ou de calcário dolomítico adicionadas ao solo corresponderam a uma vez a dose de calcário (PRNT = 100%) recomendada pelo método SMP para elevar o pH a 6,0, ou seja, respectivamente 20 g de calcário dolomítico e 25 g de dregs por coluna, independente da forma de aplicação. A base de cada coluna foi selada com uma tampa de PVC, na qual se fez um orifício na parte central, com aproximadamente 3 mm de diâmetro, para permitir a saída gravitacional da solução percolada. A metade inferior de cada coluna foi envolta com um saco plástico, ajustado na forma de funil, o qual continha um furo na extremidade inferior para facilitar o direcionamento da solução percolada para os frascos de coleta. As colunas, contendo os tratamentos, foram percoladas semanalmente, durante 10 semanas, na quantidade de 300 mL de água destilada por coluna, o que corresponde a uma chuva de 38 mm por semana. A velocidade de gotejamento variou entre 1,5 e 2,5 mL min<sup>-1</sup>.

Na solução percolada, foi determinado o volume, o pH e a condutividade elétrica (CE), além das concentrações de Ca, Mg, K, Na. No solo, foram feitas amostragens da parte superior e da parte inferior da coluna para a determinação dos valores trocáveis e extraíveis de Ca, Mg, Al, Na e K, além de pH-H<sub>2</sub>O e pH-CaCl<sub>2</sub>. As concentrações de Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup> e Al<sup>+3</sup> foram obtidas por extração com KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> na relação solo:solução 1:20; o K e o Na foram extraídos por solução duplo-ácida (Mehlich-1) na relação 1:10; as duas formas de pH foram determinadas na relação 1:1. A determinação dos valores de Ca e Mg foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica; K e Na, por fotometria de emissão; pH por potenciometria; CE por condutimetria, e Al por titulometria de neutralização. Detalhes sobre as metodologias utilizadas podem ser verificadas em Tedesco et al. (1995).

Os resultados foram submetidos ao teste de normalidade de Shapiro-Wilk e a análise de variância através dos modelos geométricos lineares (procedimento GLM). As médias foram comparadas por meio de contraste estimate a 5% de significância.

### 3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.4.1 Efeitos no sódio

O calcário não promoveu a lixiviação de sódio, independente da forma de aplicação e dos valores prévios de pH do solo (ver Tabela 2). Isso se deveu à pequena concentração deste

elemento no calcário utilizado ( $170 \text{ mg kg}^{-1}$ ), o que proporciona uma baixa concentração deste íon no solo. Azevedo et al. (1996), ao aplicarem doses de 20 e  $40 \text{ Mg ha}^{-1}$  de calcário dolomítico em Latossolos, verificaram aumento de apenas 1,4 a  $1,9 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$  deste elemento na camada superficial de 0 a 20 cm de profundidade.

O dregs promoveu uma maior lixiviação de sódio, cuja magnitude variou com a forma de aplicação e com os valores prévios de pH do solo. A maior lixiviação de Na foi observada no solo sem correção prévia de pH, ao redor de  $100 \text{ mg coluna}^{-1}$  a mais do que o solo com pH previamente corrigido (ver Tabela 2). As amostras de solo com pH prévio mais elevado retiveram, em média,  $7 \text{ mg kg}^{-1}$  a mais deste elemento na parte superior da coluna do que as amostras de solo sem prévia elevação de pH (ver Tabela 3). Tais comportamentos são atribuídos a maior densidade de cargas negativas geradas pelo aumento do pH (ALBUQUERQUE et al., 2000; 2003), o que diminui a concentração de sódio na solução do solo.

O dregs lixiviou mais Na quando foi incorporado ao solo, principalmente nas amostras onde o pH não foi corrigido previamente (ver Figura 3). Nesta condição, 60% do sódio adicionado pelo dregs foram perdidos por lixiviação, numa precipitação total equivalente a 380 mm de chuva, num total de 10 percolações. A maior perda de Na foi observada na oitava percolação, com pico de  $154 \text{ mg coluna}^{-1}$  na solução percolada (ver Figura 4). Considerando que a precipitação média anual em Lages, SC, é de 1549 mm (BERTOL et al., 2002), acredita-se que em menos de um ano, todo o Na adicionado ao solo por esta quantidade de dregs seja perdido por lixiviação. Quando o dregs foi aplicado sobre a superfície do solo, a perda de Na foi de apenas 12% do adicionado, ou seja, cinco vezes menos que o tratamento incorporado. O efeito mais lento proporcionado por este tipo de aplicação fez com que a maior perda Na fosse registrada somente na nona percolação, com  $50 \text{ mg coluna}^{-1}$  na solução percolada (ver Figura 4). Em média, o tratamento incorporado acumulou de 60 a  $120 \text{ mg}$  a mais de sódio na solução percolado  $\text{coluna}^{-1}$  em relação ao tratamento aplicado sobre a superfície (ver Tabela 2). Isto ocorreu pelo maior contato do produto com o solo, o que diminui o caminho a ser percorrido pelo íon através da coluna de solo até atingir a parte inferior da mesma (ERNANI & BARBER, 1993). Em decorrência disto, o sódio foi mais retido nas cargas do solo quando o dregs foi aplicado sobre a superfície, cerca de 12 a  $18 \text{ mg kg}^{-1}$ , do que quando foi incorporado ao solo (ver Tabela 3).

**Tabela 2.** Diferença entre os valores acumulados de Na, K, Ca e Mg após 10 percolações em amostras de um Cambissolo Húmico com dois valores prévios de pH em função de formas de aplicação de dregs ou calcário dolomítico.

<b>Contrastes</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>
	-----mg-----			
<b>Calcário Inc x Calcário Sup (s/c)</b>	ns	8,5*	57*	ns
<b>Dregs Inc x Dregs Sup (s/c)</b>	120*	ns	ns	ns
<b>Calcário Inc x Dregs Inc (s/c)</b>	-154*	8,5*	53*	24*
<b>Calcário Sup x Dregs Sup (s/c)</b>	ns	ns	ns	ns
<b>Testemunha x Calcário (s/c)</b>	ns	-7*	-69*	-12*
<b>Testemunha x Dregs (s/c)</b>	-178*	ns	-11*	ns
<b>Calcário Inc x Calcário Sup (c/c)</b>	ns	ns	ns	ns
<b>Dregs Inc x Dregs Sup (c/c)</b>	63,7*	ns	ns	ns
<b>Calcário Inc x Dregs Inc (c/c)</b>	-96*	ns	ns	ns
<b>Calcário Sup x Dregs Sup (c/c)</b>	ns	ns	ns	ns
<b>Testemunha x Calcário (c/c)</b>	ns	ns	ns	-74*
<b>Testemunha x Dregs (c/c)</b>	-129*	ns	ns	ns
<b>(s/c) x (c/c)</b>	103*	131*	-428*	-188*
<b>Resumo da análise de variância do procedimento GLM</b>				
<b>R<sup>2</sup></b>	0,92	0,98	0,93	0,98
<b>CV (%)</b>	42	7,3	17	17

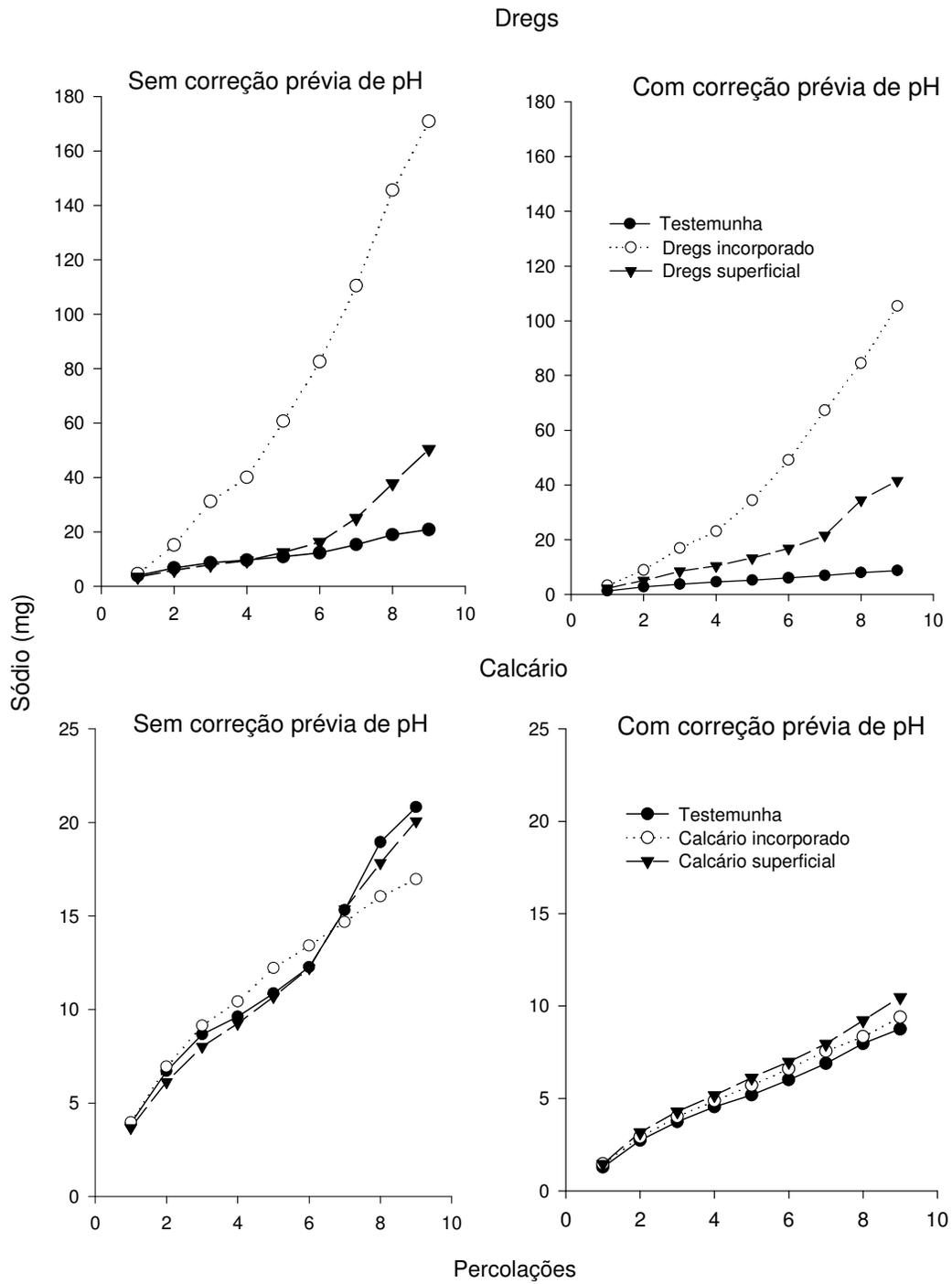
\*Significativo a 5% pelo teste de Student segundo análise de contraste. Valores positivos mostram maior diferença significativa do grupo à esquerda do contraste, enquanto que os valores negativos mostram maior diferença significativa do grupo à direita do contraste; ns = não significativo.

s/c = solo sem correção prévia do pH; c/c = solo com correção prévia do pH; inc = produtos incorporados com o solo; sup = produtos aplicados sobre a superfície do solo.

**Tabela 3.** Diferença de pH e valores extraíveis e trocáveis de Na, K, Ca, Mg e Al em amostras da parte superior da coluna de um Cambissolo Húmico com dois valores prévios de pH em função de formas de aplicação de dregs ou calcário dolomítico.

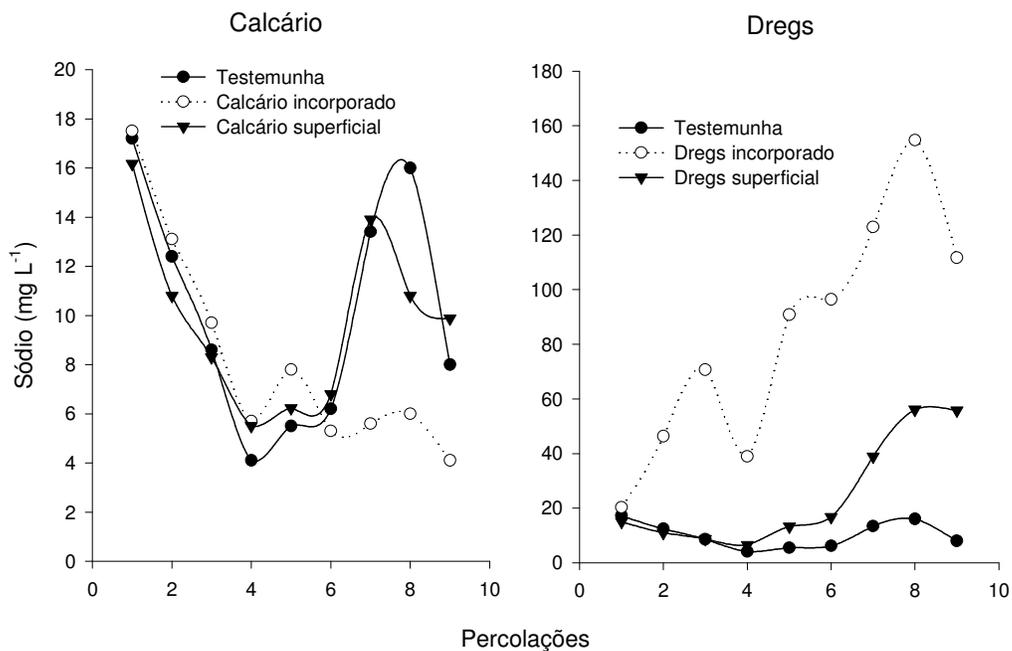
Contrastes	pH-H <sub>2</sub> O	pH-sal	-----mg kg <sup>-1</sup> -----		-----cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> -----		
			Na	K	Ca	Mg	Al
Calcário inc x Calcário sup (s/c)	1*	1*	ns	ns	4,6*	2,8*	-1*
Dregs inc x Dregs sup (s/c)	0,6*	0,8*	-12,5*	ns	5*	3*	-0,7*
Calcário inc x Dregs inc (s/c)	-0,4*	-0,5*	-10,5*	ns	-2,8*	5*	ns
Calcário sup x Dregs sup (s/c)	-0,9*	-0,7*	-23*	ns	-1,4*	2*	0,2*
Testemunha x Calcário (s/c)	-3*	-2,3*	ns	ns	-5,4*	-1,8	1*
Testemunha x Dregs (s/c)	-4*	-3,5*	-34*	ns	-7*	-0,5	0,7*
Calcário inc x Calcário sup (c/c)	0,3*	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Dregs inc x Dregs sup (c/c)	ns	ns	-10,4*	-37,8*	2,6*	3*	ns
Calcário inc x Dregs inc (c/c)	-0,4*	ns	-8	ns	-4,6*	3*	ns
Calcário sup x Dregs sup (c/c)	-0,5*	-0,6*	-18,4*	ns	-2,6*	ns	ns
Testemunha x Calcário (c/c)	-0,6*	-0,3*	ns	ns	ns	ns	ns
Testemunha x Dregs (c/c)	-1,4*	-1,2*	-26*	ns	-5,5*	ns	ns
(s/c) x (c/c)	-0,9*	-0,8*	-7*	-116,5*	-9*	-4*	1,6*
<b>Resumo da análise de variância do procedimento GLM</b>							
R <sup>2</sup>	0,99	0,97	0,98	0,52	0,97	0,95	0,97
CV (%)	2,3	3,5	17,6	15,6	10,4	12,2	42

\*Significativo a 5% pelo teste de Student segundo análise de contraste. Valores positivos mostram maior diferença significativa do grupo à esquerda do contraste, enquanto que os valores negativos mostram maior diferença significativa do grupo à direita do contraste; ns = não significativo; s/c = solo sem correção prévia do pH; c/c = solo com correção prévia do pH; inc = produtos incorporados com o solo; sup = produtos aplicados sobre a superfície do solo.



**Figura 3.** Perdas acumuladas de sódio após 10 percolações com água destilada em função de formas de aplicação de calcário ou de dregs em amostras de solo com e sem correção prévia de pH.

### Sem correção prévia de pH



**Figura 4.** Flutuação temporal do sódio na solução percolada após 10 percolações com água destilada em função de formas de aplicação de calcário ou de dregs em amostras de solo com e sem correção prévia de pH.

#### 3.4.2 Efeitos no cálcio

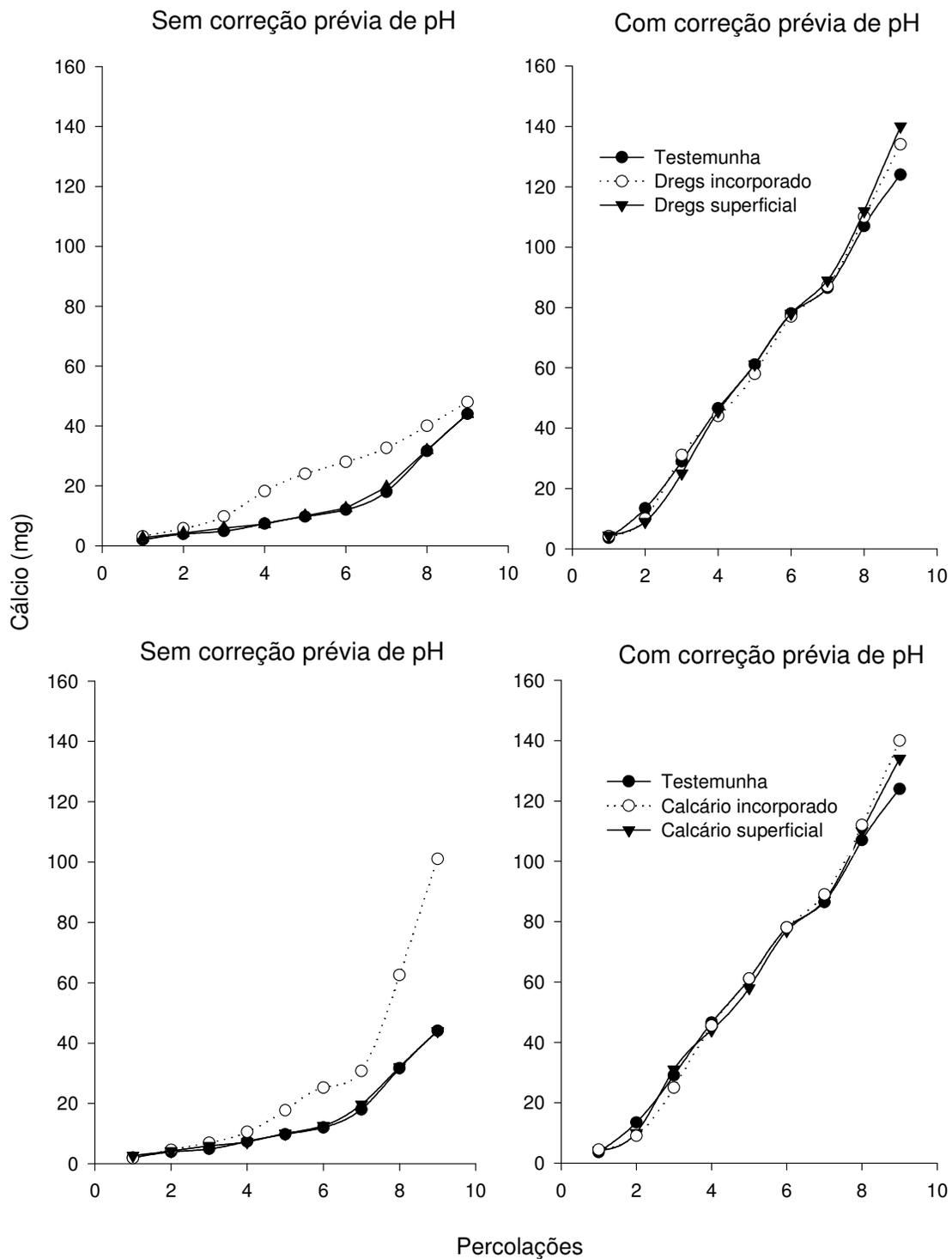
Nos tratamentos com correção prévia de pH houve maior lixiviação de Ca, ao redor de 428 mg coluna<sup>-1</sup> a mais do que aqueles sem correção prévia de pH (ver Tabela 2), e maior concentração de cálcio trocável no solo, 9 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> a mais do que as amostras sem prévia elevação de pH (ver Tabela 3), na média dos tratamentos com dregs e calcário. Isto se deveu a maior adição de cálcio nas amostras de solo calcariadas previamente, o que aumenta a concentração deste nutriente nas cargas negativas e consequentemente na solução do solo. Além disso, o tratamento com correção prévia de pH possui uma distribuição uniforme de calcário dolomítico em toda a extensão da coluna, facilitando a descida deste íon por lixiviação, pois o caminho a ser percorrido até atingir o final da coluna é menor.

O calcário dolomítico promoveu a maior lixiviação de Ca do que o dregs, principalmente nas amostras sem prévia elevação do pH (ver Tabela 2) (ver Figura 5). Em relação às formas de aplicação, houve maior lixiviação de Ca quando o calcário foi incorporado ao solo, cerca de 60 mg coluna<sup>-1</sup> a mais do que o aplicado em superfície (ver

Tabela 2), porém somente no solo onde o pH não foi corrigido previamente. A incorporação de calcário dolomítico, nesta condição, lixiviou somente 1% da quantidade de Ca adicionada. Esta pequena perda de Ca por lixiviação se deve a baixa solubilidade do calcário aliada à pequena quantidade de ânions na solução do solo após a correção da acidez (ERNANI et al., 2001; MIRANDA et al., 2005).

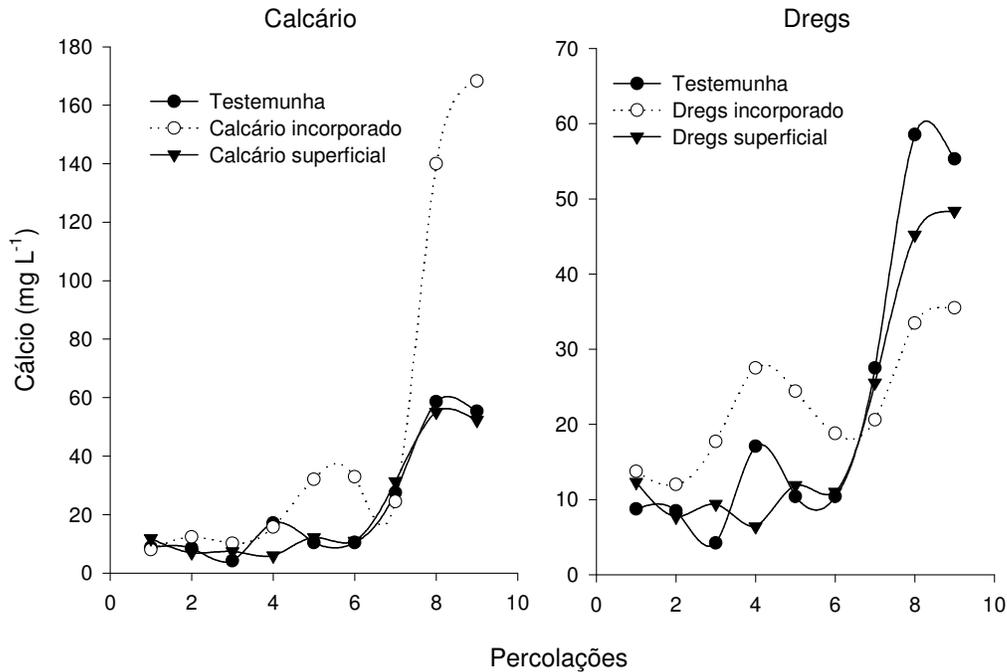
Durante as dez percolações, a maior perda de Ca foi registrada na nona percolação, com  $168 \text{ mg coluna}^{-1}$  na solução percolada (ver Figura 6). À semelhança do que foi discutido para o Na, isso se deveu ao maior contato do produto com o solo e pelo menor caminho percorrido pelo íon até atingir o fundo da coluna (ERNANI & BARBER, 1993). O  $\text{Ca}^{2+}$  ficou mais retido nas cargas do solo quando os produtos foram incorporados (de 2,6 a  $5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ), principalmente quando utilizado o dregs, independente do pH prévio do solo. Similar ao que foi explicado para o Na, o efeito da elevação prévia do pH gerou uma maior quantidade de cargas negativas, retendo o  $\text{Ca}^{+2}$  no solo (ALBUQUERQUE et al., 2000; 2003).

Em relação aos dois corretivos, houve maior concentração de  $\text{Ca}^{+2}$  no solo no tratamento com o dregs do que com o calcário dolomítico, com diferenças que variaram entre 1,4 a  $4,6 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ , independente da forma de aplicação e dos valores prévios de pH do solo. O dregs também proporcionou um aumento de  $7 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  de  $\text{Ca}^{+2}$  em relação a testemunha no solo sem prévia elevação do pH (ver Tabela 3). Este resultado é menor do que o observado por Ernani et al. (2001) ( $9,7 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ) em experimento conduzido em colunas de lixiviação, na mesma dose, em um Cambissolo Húmico de textura média incubado com  $\text{CaCO}_3$  pré-análise.



**Figura 5.** Perdas acumuladas de cálcio após 10 percolações com água destilada em função de formas de aplicação de calcário ou de dregs em amostras de solo com e sem correção prévia de pH.

### Sem correção prévia de pH



**Figura 6.** Flutuação temporal do cálcio na solução percolada após 10 percolações com água destilada em função de formas de aplicação de calcário ou de dregs em amostras de solo com e sem correção prévia de pH.

#### 3.4.3 Efeitos no magnésio

As amostras de solo com correção prévia de pH lixiviaram aproximadamente 190 mg de Mg por coluna e retiveram cerca 4 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> a mais deste íon em relação ao solo sem correção prévia de acidez (ver Tabelas 2 e 3). À semelhança do que ocorreu com o Ca, isso se deveu à maior quantidade de Mg adicionada no tratamento que recebeu calcário dolomítico previamente.

O calcário dolomítico promoveu maior lixiviação de Mg (24 mg coluna<sup>-1</sup>) (ver Figura 7) e reteve mais este nutriente no solo (de 3 a 6 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>) que o dregs nas amostras de solo sem correção prévia de pH (ver Tabelas 2 e 3). Isto ocorreu devido a maior concentração deste íon presente no calcário dolomítico, cerca de doze vezes maior que o dregs, onde a concentração deste elemento não passou de 1 %.

A incorporação dos corretivos da acidez no solo aumentaram a concentração de magnésio trocável, cerca de 3 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> a mais que os produtos aplicados em superfície,

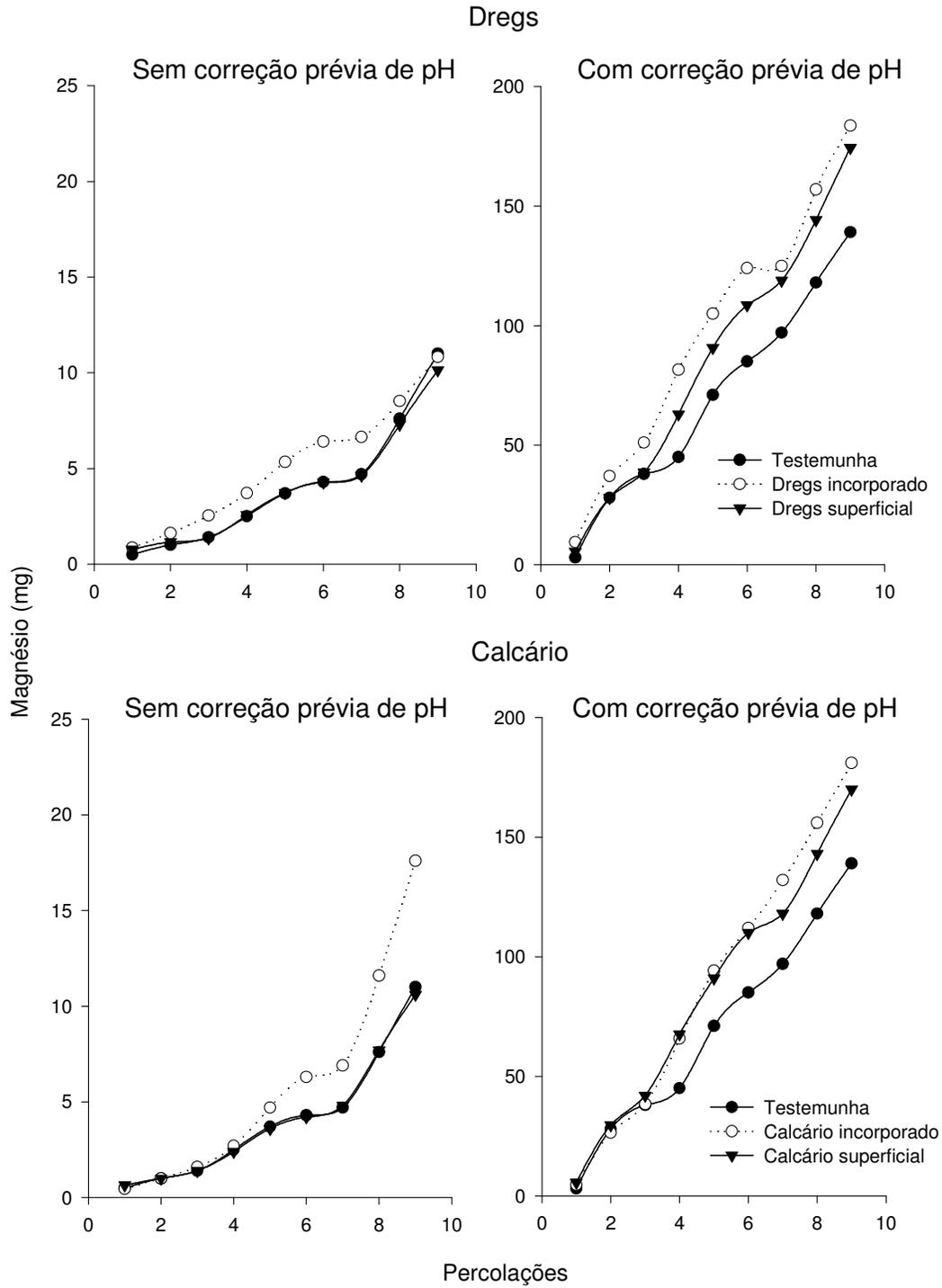
independentemente do produto utilizado e do pH prévio do solo (ver Tabela 3). Isto foi proporcionado pelo maior contato dos produtos com as amostras de solo. A incorporação de calcário dolomítico lixiviou apenas 0,3% da quantidade de Mg adicionada. Similar ao que foi explicado para o Ca, a pequena perda de Mg por lixiviação se deve a baixa solubilidade do calcário aliada à ausência de ânions na solução do solo após a correção da acidez (ERNANI et al., 2001; MIRANDA et al., 2005). Durante as percolações, a maior perda de Mg foi registrada na nona percolação, com 27 mg deste elemento coluna<sup>-1</sup> na solução percolada.

#### 3.4.4 Efeitos no potássio

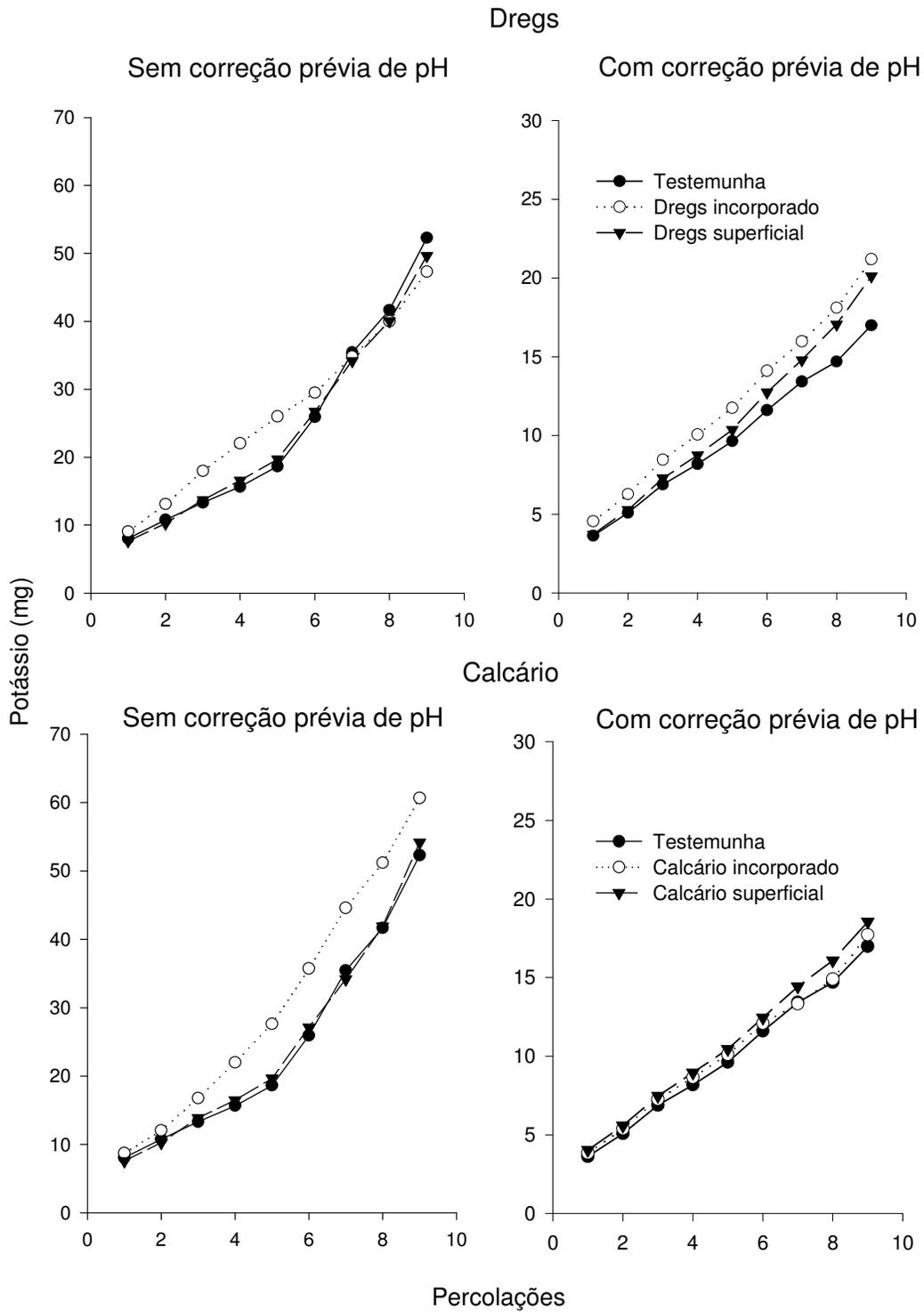
A maior lixiviação de potássio ocorreu nas amostras de solo sem prévia elevação do pH, cerca de 131 mg a mais por coluna em relação às amostras de solo com pH previamente corrigido (ver Tabela 2). Isto foi devido a maior quantidade de cargas negativas geradas pelo aumento do pH do solo (ALBUQUERQUE et al., 2000; 2003). Assim, as amostras de solo previamente calcariadas retiveram mais K do que as sem correção prévia de pH, cerca de 116 mg kg<sup>-1</sup> a mais (ver Tabela 3).

O calcário promoveu maior lixiviação de K que o dregs (ver Figura 8) e que a testemunha, principalmente quando foi incorporado às porções de solo sem prévia elevação de pH (ver Tabela 2). A maior lixiviação de K ocorrida com a aplicação de calcário dolomítico se deveu, provavelmente, pela maior presença de Ca e principalmente de Mg neste corretivo. A movimentação destes dois íons na coluna de solo foi mais rápida que a elevação do pH, fazendo com que o Ca e o Mg deslocassem o K para a solução do solo nas regiões abaixo dos locais de aplicação. Ernani et al. (2004) verificaram resultados semelhantes com o deslocamento do Al<sup>+3</sup>. Onde o pH do solo foi corrigido previamente, este fenômeno não se repetiu, devido à uniformidade na distribuição do calcário em toda a coluna de solo.

A aplicação de dregs ou de calcário dolomítico no solo não promoveu diferenciação nas concentrações de K extraível, independentemente dos valores prévios de pH do solo (ver Tabela 3). A única diferença existiu quanto à forma de aplicação do dregs, a aplicação em superfície favoreceu a retenção de 38 mg kg<sup>-1</sup> a mais de K do que quando o mesmo foi incorporado ao solo (ver Tabela 3).



**Figura 7.** Perdas acumuladas de magnésio após 10 percolações de água destilada em função de formas de aplicação de calcário ou de dregs em amostras de solo com e sem correção prévia de pH.



**Figura 8.** Perdas acumuladas de potássio após 10 percolações com água destilada em função de formas de aplicação de calcário ou de dregs em amostras de solo com e sem correção prévia de pH.

### 3.4.5 Efeitos no alumínio

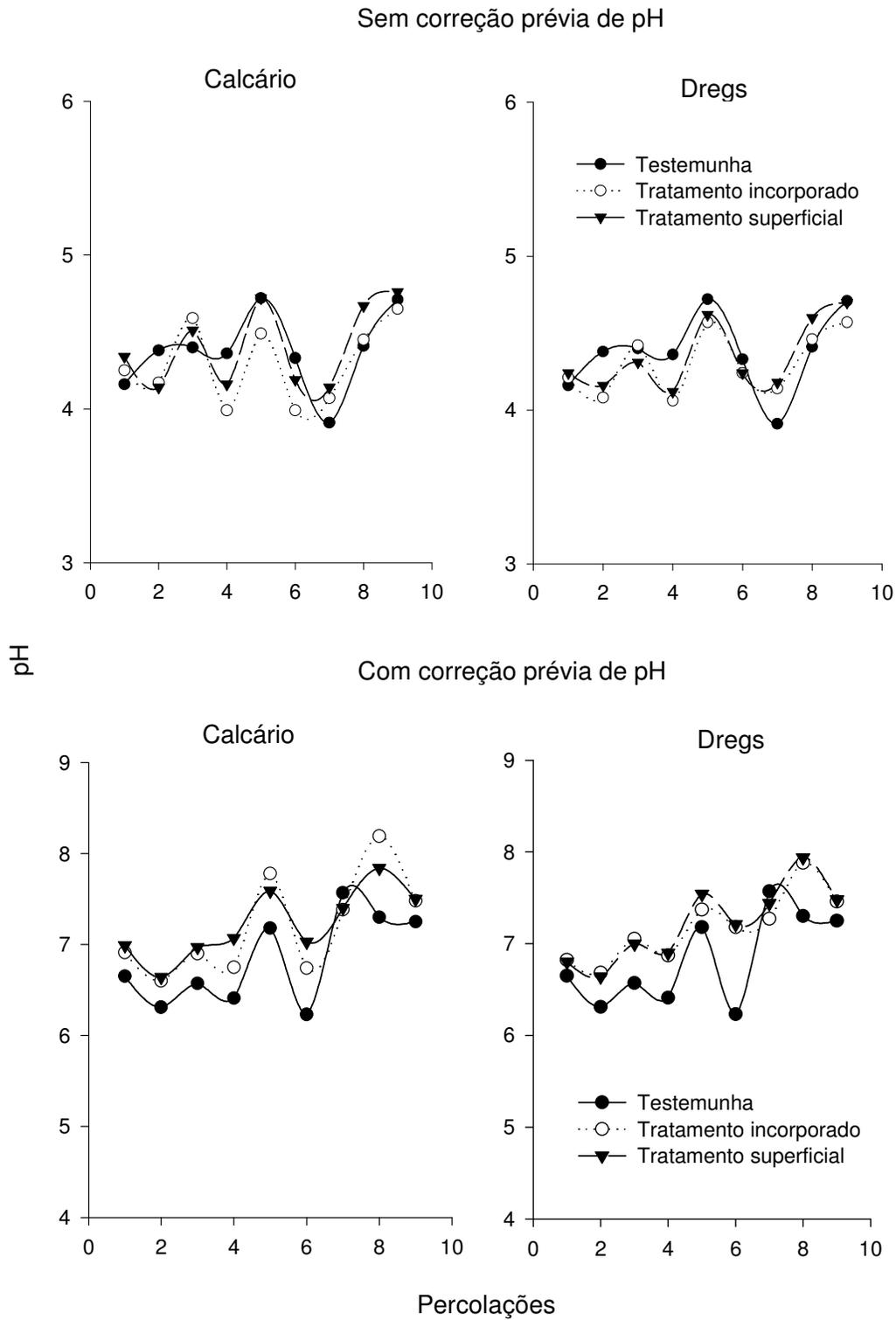
Verificou-se a ocorrência de alumínio trocável somente nas amostras de solo sem prévia elevação de pH, numa média de  $1,6 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  (ver Tabela 3), onde o valor de pH variou entre 4,6 e 4,8. As amostras de solo previamente calcariadas apresentaram pH entre 6,8 e 7,2 e, por isso, não possuíam alumínio trocável, uma vez que este íon precipita acima de pH 5,5 na forma de hidróxido de alumínio amorfo  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  (UEHARA & GILLMAN, 1981).

O calcário dolomítico teve menor efeito na eliminação do  $\text{Al}^{+3}$  do solo do que o dregs quando aplicado superficialmente, deixando um resíduo de  $0,2 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  deste elemento a mais no solo. O alumínio trocável foi totalmente eliminado quando o calcário ou o dregs foram incorporados ao solo (ver Tabela 3).

### 3.4.6 Efeitos no pH

Nas amostras de solo que não receberam calcário previamente, o comportamento do pH da solução percolada foi muito similar entre os tratamentos durante as 10 percolações, independentemente da forma de aplicação dos corretivos de acidez (ver Figura 9). O pH do percolado nestas amostras não variou devido ao equilíbrio existente entre a solução do solo da parte superior da coluna e a da parte inferior, não deixando com que os efeitos provocados pelo aumento do pH da parte superior repercutissem para o percolado coletado.

Nas amostras de solo que receberam calcário previamente, o pH da solução percolada dos tratamentos incorporados foi ligeiramente maior do que o pH dos tratamentos aplicados sobre a superfície (ver Figura 9), praticamente não havendo diferença entre o calcário e o dregs. Quanto à forma de aplicação, houve um aumento do pH quando o calcário foi incorporado ao solo, o que não aconteceu com o dregs (ver Figura 9). Neste caso, como não existia alumínio trocável em nenhuma parte da coluna, prevalecendo o efeito alcalinizante provocado pelo dregs e pelo calcário. O dregs elevou o pH do solo em 0,4 a 0,6 unidades a mais do que o calcário, independente da forma de aplicação e dos valores prévios de pH do solo (ver Tabela 3).

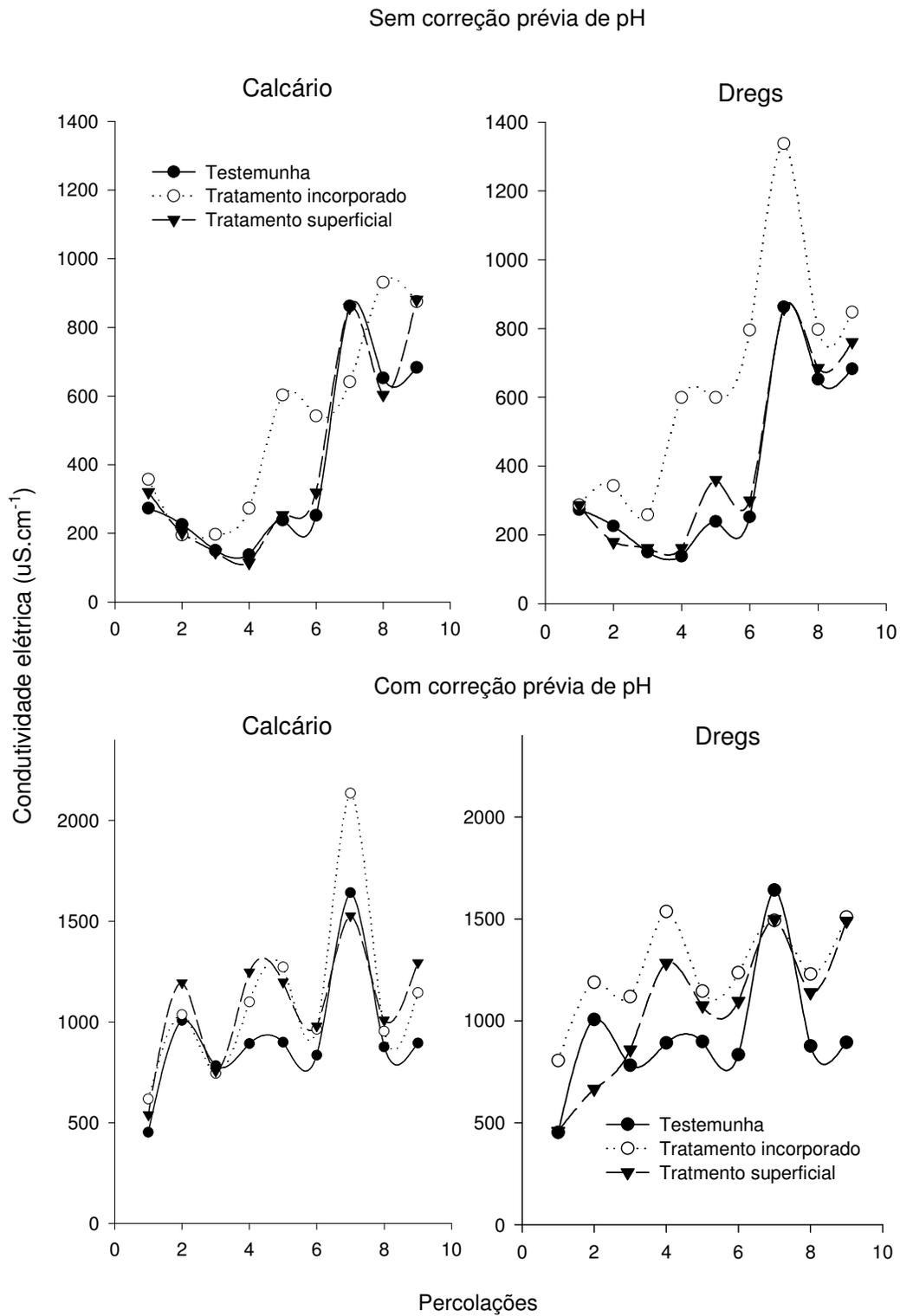


**Figura 9.** Flutuação temporal do pH da solução percolada após 10 percolações com água destilada em função de formas de aplicação de calcário ou de dregs em amostras de solo com e sem correção prévia de pH.

### 3.4.7 Efeitos na condutividade elétrica

As amostras de solo com prévia elevação do pH apresentaram uma maior CE na solução percolada do que as amostras sem correção prévia de pH, numa média de  $1000 \text{ uS cm}^{-1}$  a mais coluna<sup>-1</sup> (ver Figura 10). Tal efeito se deveu a maior presença de íons dissolvidos na solução do solo oriundos da maior quantidade de calcário utilizado nessas amostras.

A solução percolada dos tratamentos com dregs apresentou maior CE do que os percolados dos tratamentos com calcário, com  $400 \text{ uS cm}^{-1}$  a mais coluna<sup>-1</sup>. O contrário ocorreu nos tratamentos com correção prévia de pH solo foi corrigido previamente, onde a maior CE na solução percolada foi observada com o calcário (ver Figura 10).



**Figura 10.** Flutuação temporal da condutividade elétrica na solução percolada após 10 percolações com água destilada em função de formas de aplicação de calcário ou de dregs em amostras de solo com e sem correção prévia de pH.

### 3.5 CONCLUSÕES

1. A aplicação de dregs no solo promoveu uma grande perda de sódio por lixiviação, cerca de 60% quando incorporado, e 12% quando aplicado sobre a superfície do solo. Isto faz com que os efeitos negativos promovidos pelo excesso deste íon no solo sejam bastante reduzidos.

3. Em relação ao cálcio, o magnésio e o potássio, o calcário dolomítico foi o produto que proporcionou ao solo as maiores perdas destes nutrientes por lixiviação.

2. A elevação prévia do pH diminuiu substancialmente a perda de nutrientes por lixiviação devido ao aumento das cargas elétricas negativas.

### 3.6 REFERÊNCIAS

AGASSI, M.; SHAINBERG, I. & MORIN, J. Effects of electrolyte concentration and soil sodicity on infiltration rate and crust formation. **Soil Sci. Soc. Am. J.** , v.45, p.848-851, 1981.

ALBUQUERQUE, J. A. et al. Propriedades físicas e eletroquímicas de um Latossolo Bruno afetadas pela calagem. Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.24, p.295-300, 2000.

ALBUQUERQUE, J. A. et al. Propriedades físicas e químicas de solos incubados com resíduo alcalino da indústria de celulose. Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p.1065-1073, 2002.

ALBUQUERQUE, J. A. et al. Aplicações de calcário e fósforo e estabilidade da estrutura de um solo ácido. Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v.27, p.799-806, 2003.

ALMEIDA, J. A.; KÄMPF, N. & ALMEIDA, R. Caracterização mineralógica de Cambissolos originados de rochas pelíticas nos patamares do alto rio Itajaí e no planalto de Lages. Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**.v.21, p.181-190, 1997.

ATKINS, P. & JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2001.

AZEVEDO, A. C.; KÄMPF, H. & BOHNEN. Alterações na dinâmica evolutiva de Latossolo bruno pela calagem. Campinas: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.20, p.191-199, 1996.

BERTOL, I. et al. Erosividade das chuvas e sua distribuição entre 1989 e 1998 no município de Lages (SC). Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p.455-464, 2002.

CAIRES, E. F. et al. Alterações químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicados na implantação do sistema plantio direto. Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.275-286, 2003.

COHN, P. E. & RIBEIRO, R. N. Medição "on line" do alcali total nos licores branco e verde empregando tecnologia FT-NIR. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 25. , **Trabalhos Técnicos...** São Paulo, 2002.

CPRH (Companhia Pernambucana do Meio Ambiente). Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização: indústria de papel e celulose. Recife, 1998.

DEFELIPO, B. V. et al. Eficiência agrônômica de um resíduo de indústria siderúrgica. Campinas: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.16, p.127-131, 1992.

DROUINEAU, G. Influence of irrigation on the distribution of fertilizer elements in the soil profile. In: COLLOQUIUM OF THE INTERNATIONAL POTASH INSTITUTE, 7. , Israel, 1969. **Anais...** Bern, International Potash Institute, p.96-105, 1969.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Serviço de produção e informação (SPI/EMBRAPA), 1999.

ERNANI, P. R. & BARBER, S. A. Composição da solução do solo e lixiviação de cátions afetados pela aplicação de cloreto e sulfato de cálcio em um solo ácido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.17, p.41-46, 1993.

ERNANI, P. R.; RIBEIRO, M. S. & BAYER, C. Modificações químicas em solos ácidos ocasionadas pelo método de aplicação de corretivos da acidez e de gesso agrícola. Piracicaba: **Scientia Agrícola**, v.58, p.825-831, 2001.

ERNANI, P. R.; RIBEIRO, M. F. S. & BAYER, C. Chemical modifications caused by liming below the limed layer in a predominantly variable charge acid soil. **Communication In Soil Science And Plant Analysis**, v.35, p.889-901, 2004.

FERREIRA, A. S. et al. Alterações de atributos químicos e biológicos do solo e rendimento de milho e soja pela utilização de resíduos de cortume e carbonífero. Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.755-763, 2003.

LUCHESE, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E. **Fundamentos da química do solo: teoria e prática**. 2 ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2002.

MELLO, S. C. & VITTI, G. C. Influência de materiais orgânicos no desenvolvimento do tomateiro e nas características químicas do solo em ambiente protegido. Brasília: **Horticultura Brasileira**, v.20, p.452-458, 2002.

McINTYRE, D. S. Permeability measurements of soil crusts formed by raindrop impact. **Soil Science Society American Journal**, v.85, p.185-189, 1958.

MIRANDA, L. N. et al. Utilização de calcário em plantio direto e convencional de soja e milho em Latossolo Vermelho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.40, p.563-572, 2005.

NURMESNIEMI, H. et al. The use of a sequential leaching procedure for heavy metal fractionation in green liquor dregs from a causticizing process at a pulp mill. **Chemosphere**, v.61, p.1475-1484, 2005.

TAN, K. H. **Principles of soil chemistry**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1993.

TEDESCO, M. J. et al. **Análises de solos, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: UFRGS, 1995.

REICHERT, J. M. & NORTON, D. L. Fluidized bed bottom-ash effects on infiltration and erosion of swelling soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** , v.58, p.1483-1488, 1994.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press., 1995.

SUZUKI, A.; BASSO, C. & KITAZAWA, I. H. O uso da lama de cal como corretivo da acidez do solo. **Agropecuária Catarinense**, v.4, p.9-11, 1991.

UEHARA, G.; GILLMAN, G. **The mineralogy, chemistry, and physics of tropical soils with variable charge clays**. Boulder: Westview Press., 1981.

USEPA. **Method 3050 B**. 1998. Disponível em: <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>. Acesso em: mar. 2005.

VAN OLPHEN, H. **An introduction to clay colloid chemistry**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1977.

WALDEMAR, C. C. & HERRERA, J. Avaliação do potencial de utilização do dregs e do grits como corretivo de acidez e fertilizantes na agricultura. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 19. , São Paulo, 1986. **Trabalhos técnicos...** São Paulo, ABCP, 1986.

## 4 PROPRIEDADES E ATRIBUTOS QUÍMICOS DE SOLO E DE PLANTA AFETADOS PELA ADIÇÃO DE DREGS

### 4.1 INTRODUÇÃO

Os elementos na solução do solo estão em permanente equilíbrio químico com àqueles presentes nas diversas formas da fase sólida, com transferências de espécies de uma fase para outra. À medida que a planta absorve os nutrientes, eles têm que ser repostos na solução. A maioria das pesquisas que trata dessa reposição usa as informações termodinâmicas das reações de adsorção. Estes parâmetros podem ser obtidos em experimentos isotermicamente conduzidos, uma vez que o modelo baseado na termodinâmica possui ampla aplicação, pois são derivados de constantes de equilíbrio e podem ser considerados valores padrões (SOARES et al., 2005).

As isotermas de adsorção são equações matemáticas que descrevem quantitativamente a adsorção de solutos por sólidos, mantendo a temperatura constante. A técnica mais utilizada consiste em adicionar uma quantidade conhecida de soluto a uma quantidade conhecida de um dado adsorvente. A diferença entre a concentração que foi adicionada e a concentração do soluto em solução, é a quantidade do soluto que ficou adsorvida à superfície adsorvente (BOHN et al., 1979). Um modelo bastante utilizado é o de Irving Langmuir, também chamado de isoterma tipo-L, onde existe uma alta afinidade do adsorbato (íon da solução) pelo adsorvente (fase sólida) que decresce na medida em que os sítios de adsorção são preenchidos. A equação de Langmuir pode prever a adsorção máxima de um dado elemento, e é expressa pela equação:  $x/m = K C_b / 1 + KC$ , onde  $x/m$  = quantidade de íon adsorvido pela fase sólida;  $C$  = concentração do íon na solução de equilíbrio com a fase sólida;  $K$  = constante relacionada à energia de ligação e  $b$  = quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida, o que ocorre após a formação de uma camada monomolecular completa (ALLEONI et al., 1998).

As reações de neutralização da acidez do solo também seguem o princípio do equilíbrio químico, uma vez que pode haver substâncias ligadas à fase sólida ou na atmosfera

do solo que, quando entram em contato com a solução do solo, tendem a liberar íons de hidrogênio ( $H^+$ ) ou gerar ânions de caráter básico ( $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  e  $OH^-$ ), aumentando ou diminuindo o pH do solo (WIETHÖLTER, 2000). Os solos podem ser naturalmente ácidos, devido à pobreza do material de origem em elementos químicos básicos, tais como o cálcio, o magnésio, o potássio e o sódio (QUAGGIO, 2000). A decomposição parcial da matéria orgânica também gera a liberação de ácidos orgânicos ao longo do perfil do solo, causando uma diminuição do seu pH. Na faixa de pH onde os valores são menores do que 5,0, ocorre a corrosão dos argilominerais através de um processo denominado acidólise, liberando bases como o silício e cátions metálicos como o alumínio para a solução do solo (TOLEDO et al., 2000). Dessa forma, as condições de baixo pH, alto teor de alumínio trocável ( $Al^{3+}$ ) e baixa disponibilidade de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  nos solos do sul do Brasil, são as principais características químicas que podem limitar o crescimento vegetal (ERNANI et al., 1998). Sendo assim, a calagem torna-se uma prática fundamental para o aumento do pH e redução dos teores de alumínio trocável, contribuindo para a elevação da capacidade de troca de cátions (CTC) e para a disponibilidade de cálcio e magnésio no solo (CIOTTA et al., 2004).

O dregs é um subproduto que pode ser utilizado como corretivo da acidez de solos agrícolas. Ele é um resíduo sólido industrial cujo caráter alcalino confere mudança nas propriedades químicas do solo, principalmente na elevação do pH. Este resíduo possui características químicas similares às do calcário calcítico, possuindo uma alta concentração de cálcio, aproximadamente 35 %, e baixa concentração de magnésio, entre 1,0 e 3,0 % (ALMEIDA et al., 2006; NURMESNIEMI et al., 2005). Uma alta relação Ca/Mg pode provocar a falta de Mg às plantas se esse produto for adicionado em grandes quantidades, principalmente em solos com baixa disponibilidade deste nutriente (OLIVEIRA & PARRA, 2003). Isto ocorre devido à competição existente entre Ca e Mg pelos sítios de absorção nas membranas plasmáticas.

O dregs também apresenta pequenas concentrações de elementos-traço, como níquel (Ni), cádmio (Cd) e chumbo (Pb), tornando viável seu uso no meio agrônômico (NURMESNIEMI et al., 2005). Apesar das características favoráveis, a utilização de quantidades elevadas deste resíduo no solo não é recomendada, principalmente em função da presença de sódio, que pode variar de 2,0 a 3,0 % em sua composição (ALBUQUERQUE et al., 2002; NURMESNIEMI et al., 2005). O excesso de  $Na^+$  pode prejudicar algumas propriedades importantes do solo sob o ponto de vista agrônômico, incluindo aumentos nas quantidades de argila e de substâncias orgânicas dispersas em água (AGASSI et al., 1981; NELSON et al., 1998; ALBUQUERQUE et al., 2002). A dispersão dos colóides ocorre

porque o  $\text{Na}^+$ , por ter um raio hidratado grande, tem dificuldade de se aproximar das superfícies sólidas do solo carregadas negativamente. Com isso, há um aumento da espessura da dupla camada elétrica, favorecendo a dispersão dos colóides (VAN OLPHEN, 1977).

## 4.2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos: avaliar a velocidade de neutralização de acidez, as características da adsorção de sódio pelo solo em função da variação do pH, e a necessidade de aplicar magnésio juntamente com o dregs para o trigo cultivado em casa-de-vegetação.

## 4.3 MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho é constituído por três experimentos, dois conduzidos em laboratório e um em casa-de-vegetação no Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina (CAV/UDESC), durante o segundo semestre de 2006. No experimento I, foi avaliada a velocidade do dregs em neutralizar a acidez do solo. No experimento II, avaliou-se a adsorção de sódio por meio de isotermas, em função da variação do pH do solo. No experimento III, avaliou-se a necessidade de adição de  $\text{Mg}^{2+}$  para o trigo em função da adição de dregs.

Em todos os experimentos foram utilizadas amostras de um Cambissolo Húmico alumínico (EMBRAPA, 1999), previamente passadas em peneira com malha de 8 mm, que apresentavam as seguintes características químicas e granulométricas:  $\text{pH-H}_2\text{O} = 4,8$ ;  $\text{pH-CaCl}_2 = 4,3$ ; K extraível (Mehlich-1) =  $198 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Na extraível (Mehlich-1) =  $16 \text{ mg kg}^{-1}$ ; P disponível (Mehlich-1) =  $3,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Ca trocável =  $1,4 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ; Mg trocável =  $1,0 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ; Mn trocável =  $0,3 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ; Al trocável =  $5,4 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ; H + Al =  $11,8 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ; soma de bases =  $3,2 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ; saturação por bases = 21 %; CTC efetiva =  $8,6 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ; CTC a pH 7 =  $15 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ; saturação por alumínio na CTC = 62 %;  $350 \text{ g kg}^{-1}$  argila;  $360 \text{ g kg}^{-1}$  silte e  $290 \text{ g kg}^{-1}$  areia. Este solo possui predominância de caulinita e pequena quantidade de micas, quartzo, e argilominerais 2:1 com hidróxido de alumínio nas entre-camadas (ALMEIDA et al., 1997).

O dregs utilizado tinha a seguinte composição química: Ca =  $354 \text{ g kg}^{-1}$ ; Mg =  $9,2 \text{ g kg}^{-1}$ ; Na =  $10,2 \text{ g kg}^{-1}$ ; pH = 10,7; valor de neutralização de 80%, e eficiência relativa de 100%.

#### 4.3.1 Experimento I – Velocidade de neutralização da acidez

Utilizaram-se amostras de 1,0 kg de solo (base seca) sobre as quais foram aplicadas doses crescentes de dregs (com três repetições), correspondentes a 0, ¼, ½, 1,0 e 1,5 vezes a quantidade de calcário (PRNT = 100%) recomendada pelo método SMP para elevar o pH a 6,0, respectivamente 0, 2,5, 5, 10 e 15 g kg<sup>-1</sup>. Após a adição do dregs, as amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno, em temperatura ambiente, numa umidade correspondente a aproximadamente 80% do teor de água retido na capacidade de campo. As determinações de pH iniciaram após 48 horas de incubação e continuaram uma vez por semana até a estabilização do mesmo.

A leitura do pH foi realizada utilizando-se água destilada ou CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> como solventes, na relação solo/solvente de 1:1 (TEDESCO et al., 1995). A determinação foi realizada por potenciometria. Os dados foram ajustados em equações de regressão a 5% de significância.

#### 4.3.2 Experimento II – Isotermas de adsorção de sódio

Os tratamentos consistiram de um fatorial (4x8) com quatro níveis de pH do solo e oito doses de sódio, distribuídos no delineamento experimental completamente casualizado com três repetições. O sódio foi aplicado na forma de cloreto de sódio pró-análise (NaCl). Utilizaram-se amostras de solo previamente incubadas com quatro quantidades distintas de CaCO<sub>3</sub> pró-análise, nas doses de 0, 2,5, 5, 10 g kg<sup>-1</sup>, correspondendo a 0, ¼, ½, e 1 vez a dose de calcário (PRNT = 100%) recomendada pelo método SMP para elevar o pH a 6,0.

O efeito do pH na adsorção de Na foi avaliado por meio de curvas de adsorção. Para isto, utilizaram-se 2 cm<sup>3</sup> de solo onde foram adicionados 20 mL de soluções de Na contendo 0, 5, 10, 20, 40, 80, 160 e 320 mg L<sup>-1</sup>, na forma de NaCl de forma a aplicar respectivamente as seguintes concentrações de Na no solo: 0, 50, 100, 200, 400, 800, 1600 e 3200 mg dm<sup>-3</sup>, o que corresponde, na maior dose, 60% a mais da CTC efetiva deste solo. Após 22 horas de agitação, seguidas de 22 horas de decantação, determinou-se a quantidade de Na no extrato remanescente. A quantidade de sódio adsorvida foi calculada pela diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente no extrato de equilíbrio. Com os valores de sódio retido (Na<sub>ads</sub>) e de sódio na solução de equilíbrio (Na<sub>sol</sub>), avaliou-se o ajuste dos dados ao modelo de Langmuir  $(Na_{sol} Na_{ads}^{-1}) = (1 aB) + (Na_{sol}) B^{-1}$ , onde B = adsorção máxima e a = afinidade pelo sítio de adsorção. O cálculo do coeficiente de afinidade (Kd) foi determinado

pela diferença entre o  $\text{Na}_{\text{ads}}$  e o  $\text{Na}_{\text{sol}}$  (SPARKS, 1995). Avaliou-se também a percentagem de adsorção de sódio, relação entre o sódio adsorvido e o sódio adicionado em  $\text{mg kg}^{-1}$  ( $\% \text{Na}_{\text{ads}} = \text{Na}_{\text{ads}} \text{Na}_{\text{adc}}^{-1} * 100$ ). A concentração de sódio foi determinada por fotometria de emissão.

#### 4.3.3 Experimento III – Atributos químicos do solo e rendimento de massa seca do trigo em função da adição de dregs

Os tratamentos consistiram de um fatorial (5 x 2) com cinco doses de dregs e duas doses de magnésio (0 e 240  $\text{mg kg}^{-1}$ , base seca). As quantidades de dregs aplicadas corresponderam a 0, ¼, ½ 1,0 e 2,0 vezes a necessidade de calcário (PRNT = 100%) recomendada pelo método SMP para elevar o pH a 6,0, respectivamente 0, 2,5, 5, 10 e 20  $\text{g kg}^{-1}$ . O  $\text{Mg}^{2+}$  foi aplicado na forma de sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ). Utilizou-se o delineamento experimental completamente casualizado, e três repetições.

Após a aplicação do dregs e do  $\text{Mg}^{2+}$ , as unidades experimentais (3,0 kg solo, base seca) permaneceram incubadas por 60 dias com aproximadamente 80% do teor de água retido na capacidade de campo. A seguir, o solo foi transferido para vasos com capacidade para 6,0 litros, e 12 plantas de trigo (*Triticum aestivum*) por vaso foram cultivadas também por 60 dias, em casa-de-vegetação. Ao término desse período, as plantas foram cortadas junto ao solo, transferidas para estufa ajustada a 60 °C, e mantidas lá até peso constante. Depois de pesadas, as plantas foram moídas para a determinação dos teores de Ca, Mg, Na e K no tecido conforme metodologia adaptada de Morgano et al. (2002). Esse método consiste em pesar 0,200 g da planta em cadinhos de porcelana e oxidar o material orgânico numa mufla a 450 °C  $\pm$  5 durante 24 horas. Posteriormente, as cinzas são solubilizadas adicionando-se 20 mL de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. No solo, avaliaram-se também os teores trocáveis de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , além dos valores de pH em água, segundo metodologia descrita em Raij et al. (2001). No processo de extração, usou-se uma solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1,0 mol L<sup>-1</sup> na proporção solo:extrato de 1:10.

As concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e de  $\text{Mg}^{2+}$  foram quantificadas por espectrofotometria de absorção atômica; as de  $\text{K}^+$  e de  $\text{Na}^+$  por fotometria de emissão, e o pH por potenciometria na relação solo:água destilada de 1:1. Os dados foram ajustados em equações de regressão a 5% de significância. Posteriormente, as equações foram comparadas pelo teste “t” de Student ( $p > 0,05$ ) para verificar distinção entre as mesmas (THEIL, 1971). O cálculo foi baseado na diferença entre os pontos de máxima obtidos pelas derivadas das equações de regressão divididas pelo desvio padrão ( $\sigma$ ) das mesmas (ponto de máxima 1 – ponto de máxima 2 /  $\sigma$ ).

## 4.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.4.1 Velocidade de reação

O pH do solo aumentou de forma quadrática<sup>1</sup> com o aumento das doses aplicadas de dregs (ver Figuras 11 e 12), independentemente do solvente utilizado (água destilada ou  $\text{CaCl}_2$   $0,01\text{mol L}^{-1}$ ). O ponto de máxima variou entre as adições de  $40\text{ Mg ha}^{-1}$  de dregs nas duas primeiras semanas e  $50\text{ Mg ha}^{-1}$  nas quatro semanas posteriores, tanto para o pH- $\text{H}_2\text{O}$  quanto para o pH- $\text{CaCl}_2$ .

A reação de neutralização da acidez do solo pela adição de dregs foi rápida. O pH do solo estabilizou já a partir da terceira semana (ver Figuras 11 e 12). Na dose mais elevada ( $15\text{ g kg}^{-1}$ ), o pH máximo atingido variou de 7,1 a 7,3 quando se utilizou água como solvente, e entre 6,4 e 6,6 quando o solvente foi a solução centimolar de  $\text{CaCl}_2$ . Já na primeira semana após à mistura com o solo, mais de 90% da reação havia sido completada. Isto mostra que o dregs reage rapidamente com o solo, principalmente em função do pequeno diâmetro de suas partículas, o que aumenta a sua eficiência em neutralizar a acidez do solo. Não há necessidade, portanto, do dregs ser aplicado ao solo com muita antecedência conforme é recomendado para o calcário agrícola.

### 4.4.2 Isotermas de adsorção de sódio

As figuras 13 e 14 mostram as duas formas de representação das isotermas de adsorção de sódio. Na primeira, verifica-se a relação entre o inverso do coeficiente de afinidade eletrônica (Kd) ( $\text{Na}_{\text{sol}}/\text{Na}_{\text{ads}}^{-1}$ ) e a concentração de sódio na solução de equilíbrio, o que corresponde o ajuste dos dados ao modelo de Langmuir. A isoterma tipo-L apresenta duas inclinações, com duas afinidades eletrônicas do  $\text{Na}^+$  pelos sítios de adsorção do solo. O Kd da reação é importante, pois interfere sobre a capacidade máxima de adsorção de cada solo. A segunda figura mostra a relação capacidade/intensidade (Q/I) para sódio, ou seja, a relação entre o  $\text{Na}^+$  adsorvido e o  $\text{Na}^+$  na solução de equilíbrio.

---

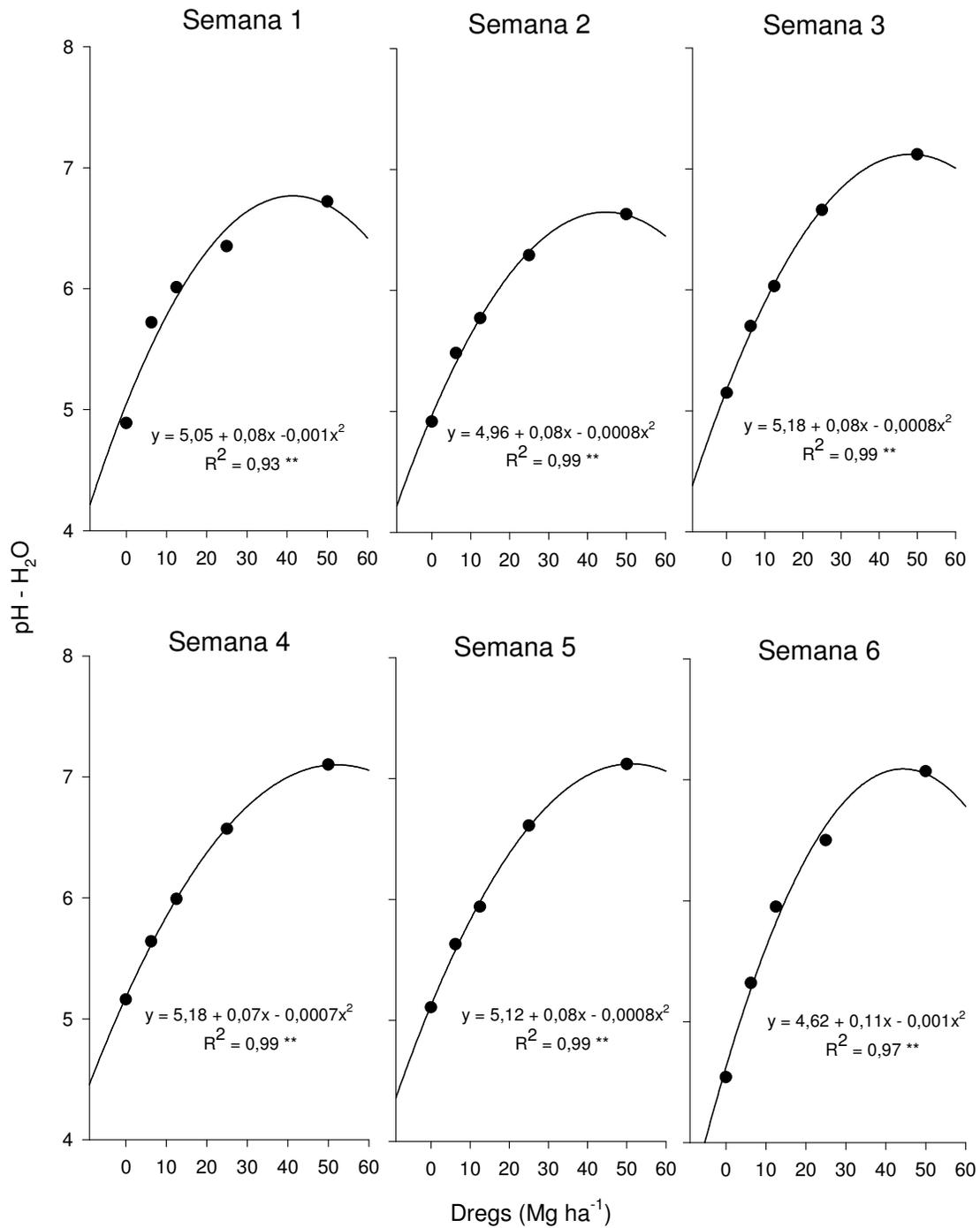
<sup>1</sup> A equação de regressão na forma quadrática explica o ajuste dos dados de pH até o ponto de máxima, depois o valor permanece constante, sem decrescer, diferentemente de como esta ilustrado nas linhas de tendência apresentadas nas figuras 11 e 12.

A adsorção de Na e o Kd aumentaram linearmente com o incremento do pH do solo (ver Figura 14). A maior adsorção de Na<sup>+</sup> e o maior Kd foram observadas nas amostras de solo com o maior pH (6,6), com respectivamente 6,2 mmol kg<sup>-1</sup> e 0,81 L kg<sup>-1</sup>. Portanto, nesta condição de pH, o Cambissolo adsorveu 44% do sódio adicionado pela maior dose (138 mg L<sup>-1</sup>), cerca de 14% a mais do que o solo com pH natural (4,7) na mesma dose, que adsorveu somente 30% do sódio adicionado (94 mg L<sup>-1</sup>), ou seja, com adsorção máxima de 4,1 mmol kg<sup>-1</sup> e Kd de 0,57 L kg<sup>-1</sup>. Isto mostra que este Cambissolo retém pouco sódio nas cargas elétricas negativas, mesmo nos valores de pH maiores do que 6,0, evidenciando que a lixiviação será elevada caso sejam adicionadas grandes quantidades desse elemento.

#### 4.4.3 Atributos químicos do solo e rendimento de massa seca do trigo em função da adição de dregs

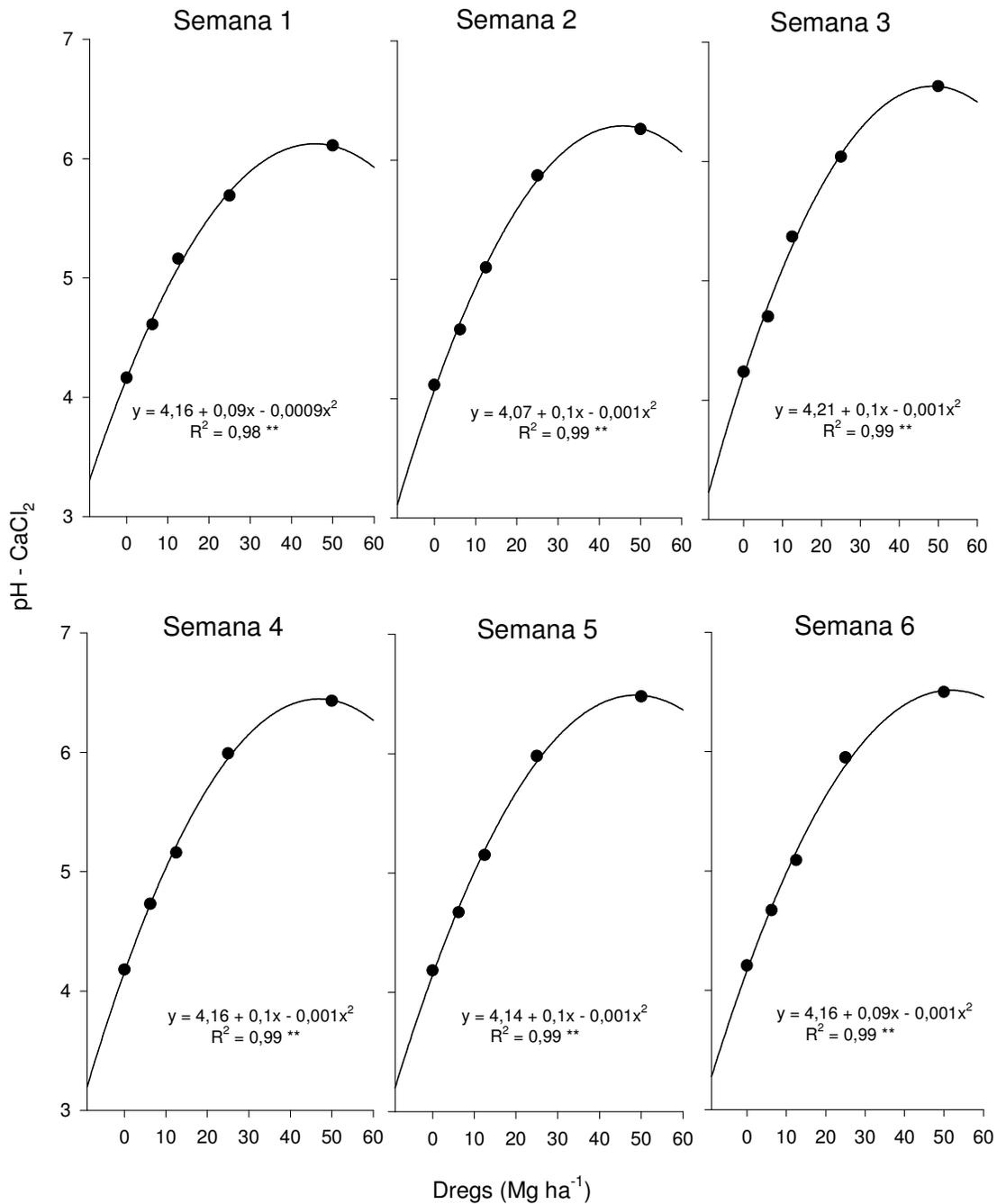
O rendimento de massa seca do trigo aumentou quadraticamente com o aumento da dose de dregs (ver Figura 15). Independente da aplicação de Mg<sup>2+</sup>, o rendimento máximo foi observado na dose de 30 Mg ha<sup>-1</sup> do resíduo alcalino (pH próximo a 7,0) (ver Figura 15), decaindo a partir deste valor, provavelmente em função da redução da disponibilidade de fósforo e de alguns micronutrientes.

As amostras que receberam Mg<sup>2+</sup> foram as que proporcionaram o maior ganho de massa seca do trigo, pois as equações diferiram do valor “t” tabelado (THEIL, 1971) a 5 % de significância. A adição de Mg<sup>2+</sup> incrementou o rendimento de massa seca de trigo em todas as doses de dregs (ver Figura 15), mostrando que em solos com baixos teores desse nutriente, a exemplo do solo do presente trabalho, as plantas respondem à sua aplicação independentemente se o pH for aumentado pela adição de produtos alcalinos que não contenham esse nutriente ou que o possuam em baixa concentração. Quando corretivos como o dregs forem aplicados a esses solos, há necessidade de se adicionar Mg<sup>2+</sup> para que o rendimento vegetal não seja prejudicado.



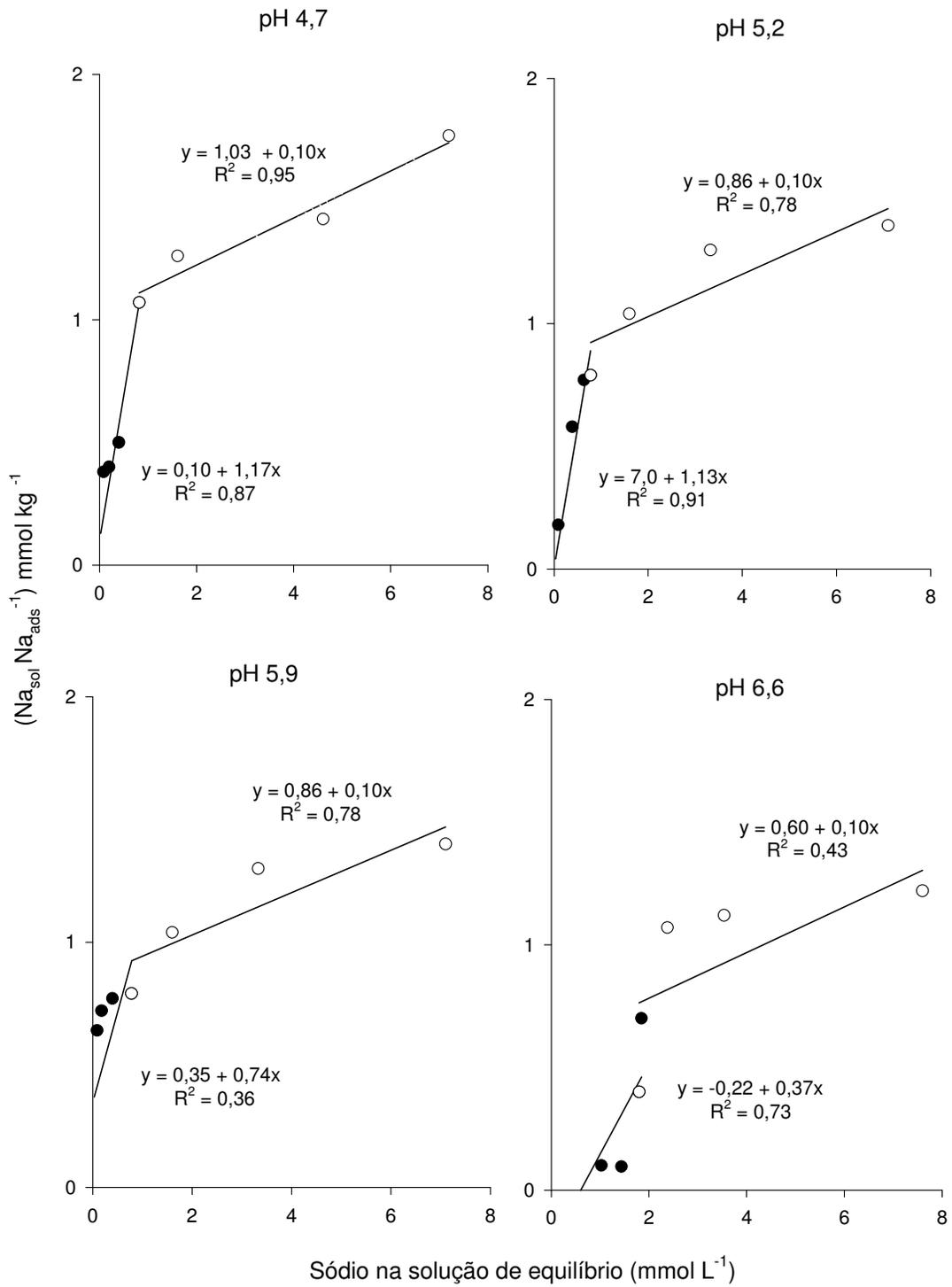
**Figura 11.** Efeito temporal da adição de doses crescentes de dregs sobre o pH determinado em água destilada de amostras de um Cambissolo Húmico. \*\* Regressões significativas a 1% <sup>2</sup>.

<sup>2</sup> Equações de regressão considerando o número de repetições.

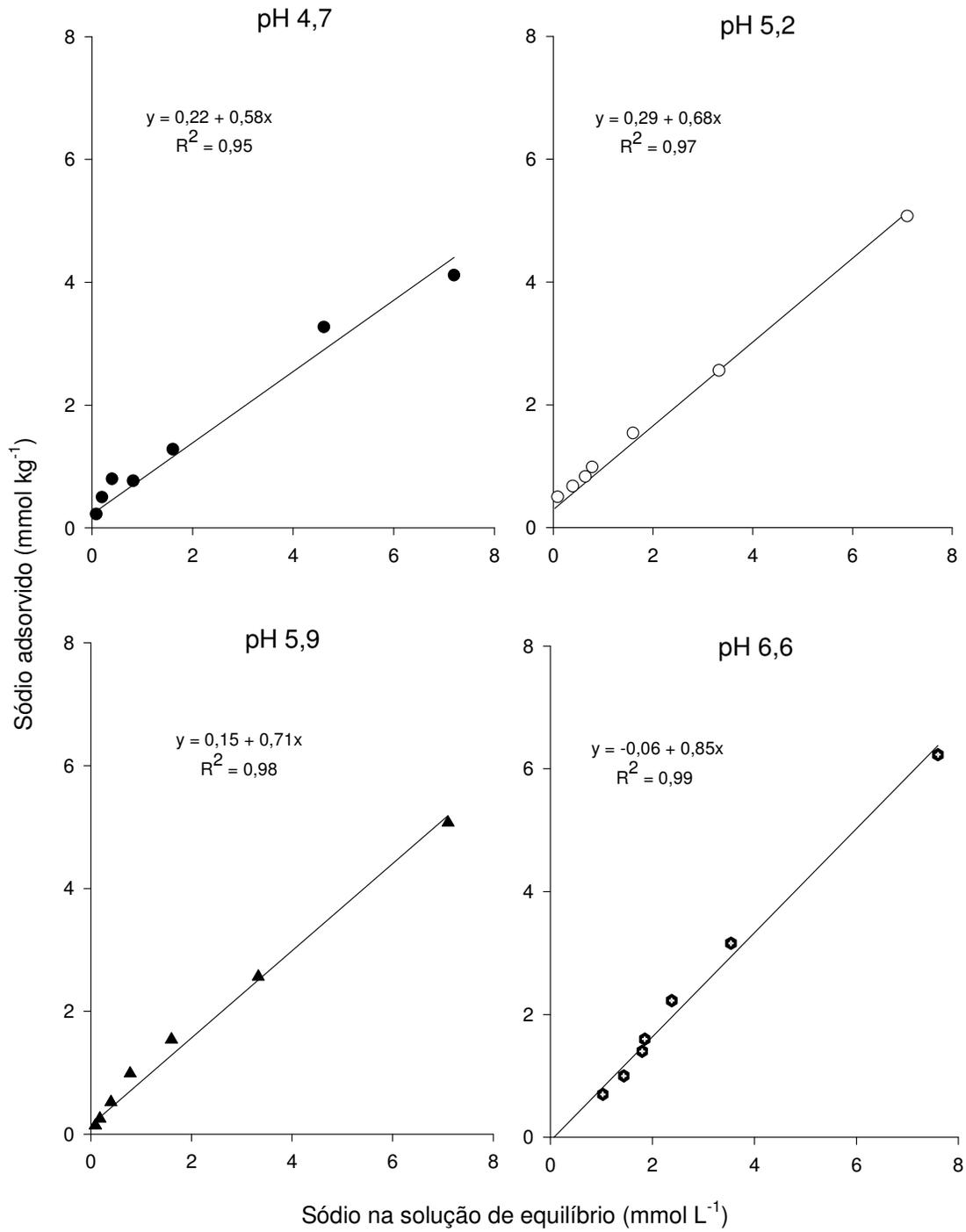


**Figura 12.** Efeito temporal da adição de doses crescentes de dregs sobre o pH determinado em CaCl<sub>2</sub> de amostras de um Cambissolo Húmico. \*\* Regressões significativas a 1% <sup>3</sup>.

<sup>3</sup> Equações de regressão considerando o número de repetições.



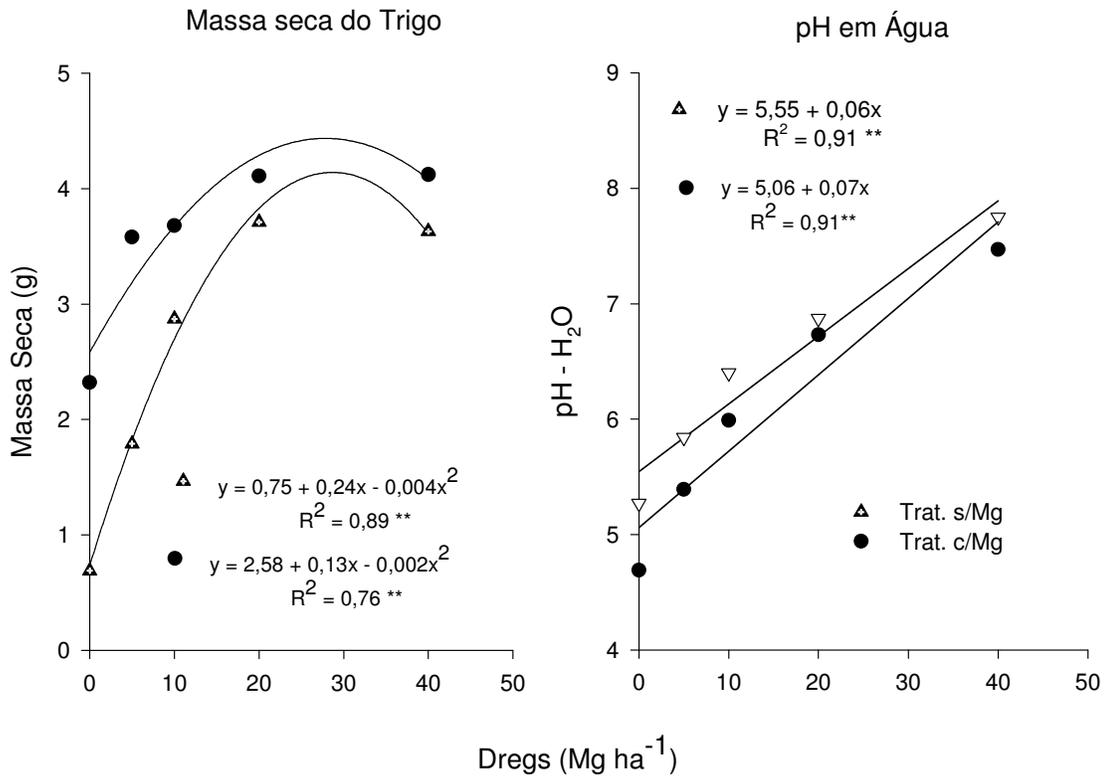
**Figura 13.** Isotermas de adsorção de sódio em quatro níveis de pH do solo. Representação entre o inverso da afinidade eletrônica ( $Na_{sol} Na_{ads}^{-1}$ ) e a concentração de sódio na solução de equilíbrio (modelo de Langmuir).



**Figura 14.** Isotermas de adsorção de sódio em quatro níveis de pH do solo. Representação entre o sódio adsorvido e o sódio na solução de equilíbrio (relação Q/I).

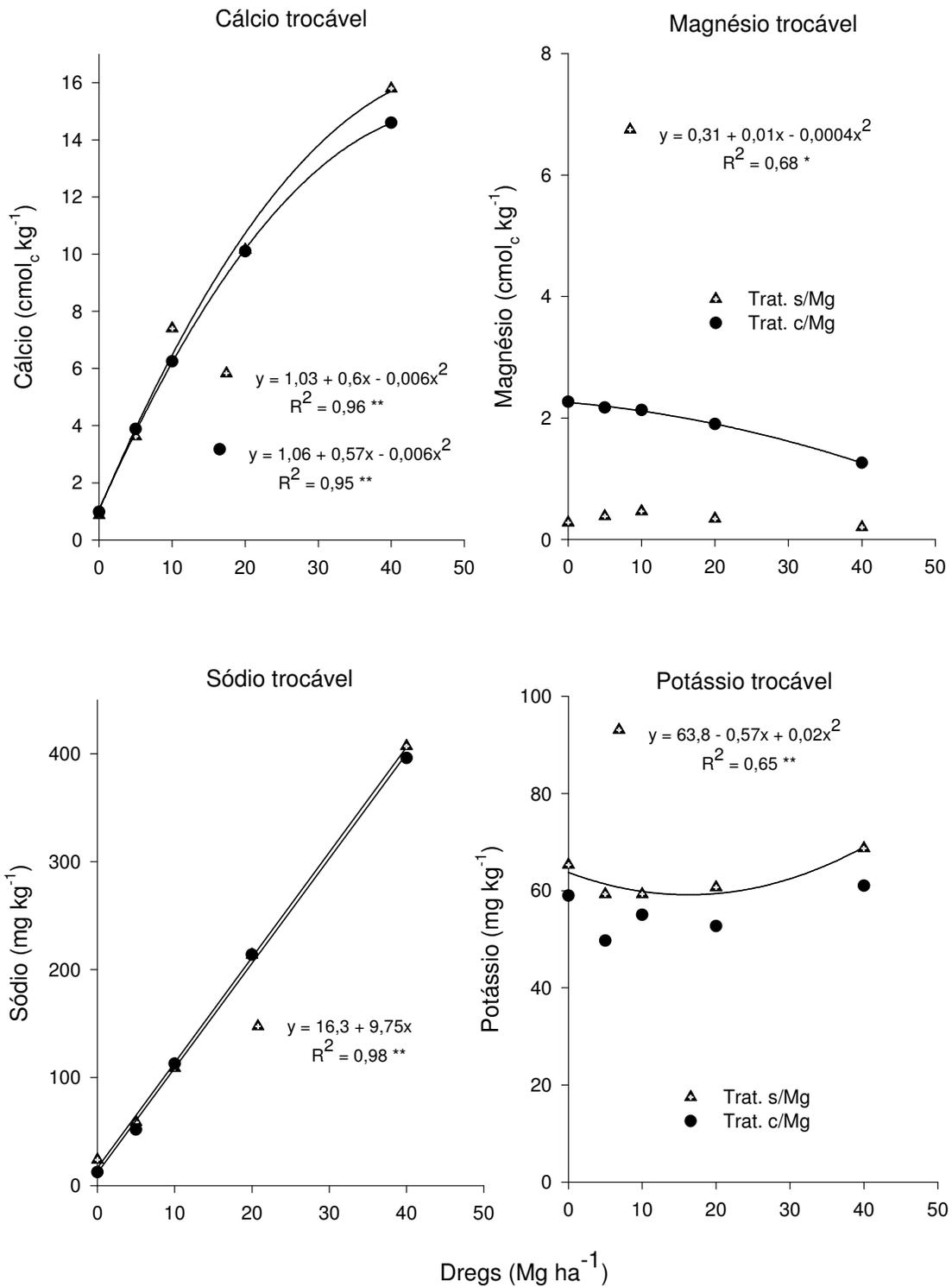
O pH em água (ver Figura 15) e o sódio trocável (ver Figura 16) aumentaram linearmente com o aumento da dose de dregs, e não foram influenciados pela adição de  $Mg^{2+}$ . Cada tonelada adicionada de dregs proporcionou um incremento médio no pH de 0,065 unidades, enquanto que para o  $Na^+$  este incremento foi de  $27,8 \text{ mg kg}^{-1}$ . Na quantidade de  $10 \text{ Mg ha}^{-1}$ , o valor médio de  $Na^+$  foi de  $111 \text{ mg kg}^{-1}$ , pouco menor do que o obtido por Albuquerque et al. (2002) ao incubarem amostras de um Cambissolo com a mesma dose de dregs, onde registraram um incremento médio de  $190 \text{ mg kg}^{-1}$  de  $Na^+$ . O teor de  $Ca^{+2}$  aumentou quadraticamente com a adição do produto, independente da adição de  $Mg^{2+}$ . Na dose de  $10 \text{ Mg ha}^{-1}$  o valor deste elemento chegou a  $9,6 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ , um pouco maior em relação ao obtido por Suzuki et al (1991) em amostras com Latossolo bruno incubadas com lama de cal na mesma dose, e o dobro se comparado ao valor médio obtido por Albuquerque et al. (2002) também usando  $10 \text{ Mg ha}^{-1}$  de dregs, onde a concentração de  $Ca^{+2}$  chegou a  $4,5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ . O teor de Mg trocável do solo, por outro lado, não foi influenciado pelo pH do solo nos tratamentos onde esse nutriente não foi aplicado, porém diminuiu com a elevação do pH nos tratamentos que receberam  $Mg^{2+}$  na forma de sal provavelmente em função de sua adsorção por complexos de esfera interna.

As concentrações de Ca e de Mg no tecido do trigo também aumentaram quadraticamente com o incremento na dose de dregs aplicada (ver Figura 17), porém não apresentaram diferença significativa entre as equações de regressão dos tratamentos que receberam ou não suplementação de  $Mg^{2+}$ . Quando foi aplicado  $\frac{1}{4}$  da dose recomendada para elevar o pH para 6,0 ( $5 \text{ Mg kg}^{-1}$ ), o valor médio de Mg encontrado no tecido do trigo foi de aproximadamente  $0,2 \text{ g kg}^{-1}$ , cerca de três vezes menor que o valor obtido por Caíres et al., (2003) ao incorporarem  $4,5 \text{ Mg ha}^{-1}$  de calcário dolomítico em um Latossolo Vermelho de textura argilosa. A adição de dregs, portanto, não interferiu negativamente na disponibilidade de  $Mg^{2+}$  para o trigo, independente do pH ou da dose. A concentração de Na no tecido do trigo aumentou exponencialmente com a adição de doses crescentes de dregs no tratamento sem suplementação de  $Mg^{2+}$ , não sendo significativo quando este íon foi adicionado, diferentemente da concentração de K, que não foi influenciada pelas doses de dregs (ver Figura 17).



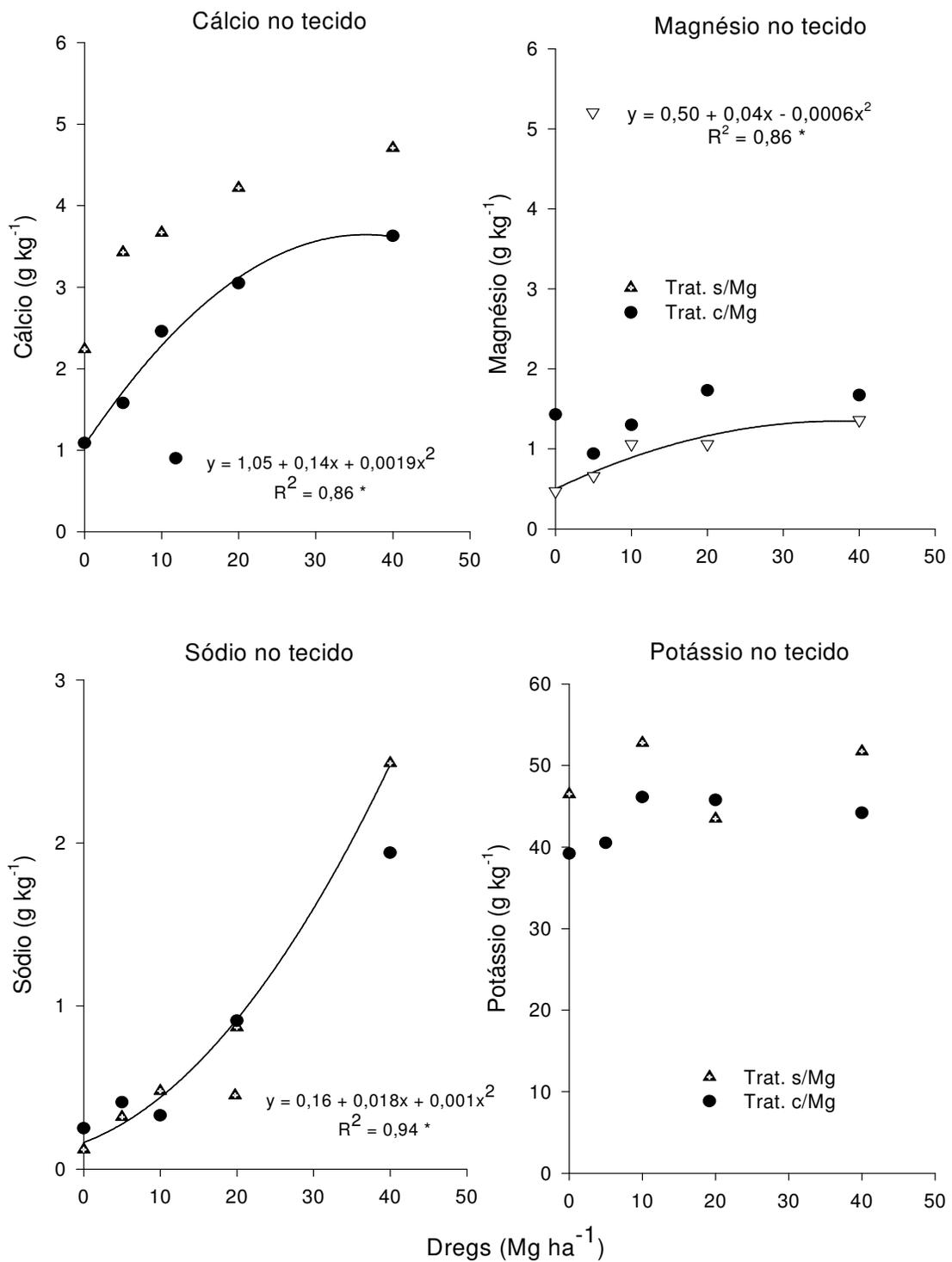
**Figura 15.** Rendimento de massa seca do trigo e pH-H<sub>2</sub>O de um Cambissolo incubado com doses crescentes de dregs. \*\* Regressões significativas a 1%<sup>4</sup>.

<sup>4</sup> Equações de regressão considerando o número de repetições.



**Figura 16.** Valores trocáveis de Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> em um Cambissolo incubado com doses crescentes de dregs. (\*\*), (\*) Regressões significativas a 1 e 5%; ns = não significativo<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> Equações de regressão considerando o número de repetições.



**Figura 17.** Teores de Ca, Mg, Na e K no tecido do trigo cultivado em um Cambissolo incubado com doses crescentes de dregs. (\*\*), (\*) Regressões significativas a 1 e 5%; ns = não significativo <sup>6</sup>.

<sup>6</sup> Equações de regressão considerando o número de repetições.

#### 4.5 CONCLUSÕES

1. O dregs reagiu completamente com o solo num período de três semanas, mostrando que não necessita ser aplicado ao solo com muita antecedência.

2. A adsorção máxima de Na às cargas negativas do solo e sua afinidade eletrônica, aumentaram com a elevação do pH do solo devido ao incremento nas cargas dependentes de pH.

3. A adição de  $Mg^{2+}$  ao solo aumentou o rendimento de massa seca de trigo em todas as doses de dregs (mostrando que em solos com baixos teores desse nutriente as plantas respondem à sua aplicação) e não interferiu na disponibilidade deste íon ao trigo.

#### 4.6 REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, J. A.; ARGENTON, J.; FONTANA, E. C.; COSTA, F. S. & RECH, T. D. Propriedades físicas e químicas de solos incubados com resíduo alcalino da indústria de celulose. Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p.1065-1073, 2002.

ALMEIDA, H. C. et al. Análise inorgânica de um resíduo da indústria de papel e celulose (dregs). SEMINÁRIO REGIONAL DOS PÓS-GRADUANDOS EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS, 1. , Lages, 2006. **Resumos...** Lages, 2006.

ALMEIDA, J. A.; KÄMPF, N. & ALMEIDA, R. Caracterização mineralógica de Cambissolos originados de rochas pelíticas nos patamares do alto rio Itajaí e no planalto de Lages. Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, p.181-190, 1997.

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A. & CASAGRANDE, J. C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição de adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agrícola**, v.55, p.110-122, 1998.

AGASSI, M.; SHAINBERG, I. & MORIN, J. Effects of electrolyte concentration and soil sodicity on infiltration rate and crust formation. **Soil Science Society American Journal**, v.45, p.848-851, 1981.

BOHN, H. L.; McNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A. **Soil chemistry**. New York: John Wiley, 1979.

CAIRES, E. F.; BLUM, J.; BARTH, G.; GARBUIO, F. J. & KUSMAN, M. T. Alterações químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicados na implantação do sistema plantio direto. Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.275-286, 2003.

CIOTTA, M. N. et al. Manejo da calagem e os componentes da acidez de Latossolo Bruno em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p.317-326, 2004.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Serviço de produção e informação (SPI/EMBRAPA), 1999.

ERNANI, P. R. et al. Aumento do rendimento de grãos e de massa verde de milho ocasionado pela calagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.22, p.275-280, 1998.

MORGANO, M. A.; PAULUCI, L. F.; MANTOVANI, D. M. B. & MORY, E. E. M. Determinação de minerais em café cru. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.21, n.1, p.19-23, 2002.

NELSON, P. N.; BALDOCK, J. A. & OADES, J. M. Changes in dispersible clay content, organic carbon content, and electrolyte composition following incubation of sodic soil. **Austin Journal Soil Recite**, v.36, p.883-897, 1998.

NURMESNIEMI, H. et al. The use of a sequential leaching procedure for heavy metal fractionation in green liquor dregs from a causticizing process at a pulp mill. **Chemosphere**, v.61, p.1475-1484, 2005.

OLIVEIRA, E. L. & PARRA, M. S. Resposta do feijoeiro a relações variáveis entre cálcio e magnésio na capacidade de troca de cátions de Latossolos. Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.859-866, 2003.

QUAGGIO, J. A. **Acidez e calagem em solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2000.

TEDESCO, M.J., GIANELO, C., BISSANI, C.A., BOHNEN, H., WOLKWEISS, S.J. **Análises de solos, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: UFRGS, 1995.

THEIL, H. **Principles of econometrics**. Wiley: New York, 1971.

TOLEDO, M. C. M.; OLIVEIRA, S. M. B.; MELFI, A. J. Intemperismo e formação do solo. In: TEIXEIRA, W. et al. **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, p.140-165, 2000.

RAIJ, B. Van. et al. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001.

SOARES, M. R.; ALLEONI, L. R. F. & CASAGRANDE, J. C. Parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção de boro em solos tropicais altamente intemperizados. **Química Nova**, v.28, p.1014-1022, 2005.

SUZUKI, A.; BASSO, C. & KITAZAWA, I. H. O uso da lama de cal como corretivo da acidez do solo. **Agropecuária Catarinense**, v.4, p.9-11, 1991.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press., 1995.

VAN OLPHEN, H. **An introduction to clay colloid chemistry**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1977.

WIETHÖLTER, S. **Calagem no Brasil**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2000.

## **7 CONCLUSÕES FINAIS**

1. A baixa concentração de sódio existente no dregs faz com que este resíduo se comporte de forma similar aos calcários calcíticos, porém com alta reatividade em função da finura de suas partículas. O dregs também possui caráter fertilizante, principalmente na reposição de alguns micronutrientes para o solo. Além disso, a pequena concentração de elementos-traço (cádmio e chumbo) em sua composição diminui possíveis riscos de prejuízos ao ambiente.

2. A concentração de sódio existente no dregs é facilmente perdida por lixiviação. Isto faz com que os efeitos negativos promovidos pelo excesso deste íon no solo tenham efeito residual pequeno.

3. A baixa concentração de magnésio existente no dregs promove uma alta relação Ca/Mg, sendo necessária a reposição de magnésio em solos que possuam uma baixa concentração deste elemento.