

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
FACULDADE DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS ALCALINOS  
DE INDÚSTRIAS DE CELULOSE NA  
CORREÇÃO DA ACIDEZ DO SOLO**

JOÃO RIBEIRO TEIXEIRA  
(Dissertação)

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
FACULDADE DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS ALCALINOS  
DE INDÚSTRIAS DE CELULOSE NA  
CORREÇÃO DA ACIDEZ DO SOLO**

JOÃO RIBEIRO TEIXEIRA  
Engenheiro–Agrônomo (UFRGS)

Dissertação apresentada como  
um dos requisitos à obtenção do  
Grau de Mestre em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS) Brasil  
Fevereiro de 2003

# FOLHA DE HOMOLOGAÇÃO

Dedico este trabalho a Nani, Fernanda e Felipe por toda compreensão, apoio e carinho.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Carlos Alberto Bissani, pela orientação e dedicação durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Clesio Gianello, pelo grande apoio na parte analítica e contribuições técnicas.

Ao Prof. Marino Tedesco, pela paciência na discussão das dúvidas.

Aos demais professores e funcionários do Departamento de Solos, pela convivência e troca de experiências.

Ao pessoal do Laboratório de Solos: Lisandra, Daniel, Taís, Bebeca, Michele, Luciano, Vitor, Tiago, Hélio, Elis, Cibele, Raquel, João, Diogo e Licínio, pelo grande apoio e bom humor durante este período.

Aos colegas Luiz Fernando, Paulo César, Cláudio, Vanessa, Margarete, Adriana, Juliana, Alaerto, Leandro, Carla, Ricardo, Mariel, Jefferson, Clodoaldo, Josué, Kátia e Cláudia, Éder e Rodrigo, pela convivência e bons momentos vividos.

Ao Fernando Pajara, pela ajuda no desenvolvimento da parte analítica.

Ao Zé, funcionário da UFRGS, pela prosa e grande ajuda na implantação e condução do trabalho.

Aos colegas da Vida Desenvolvimento Ecológico Ltda., pelo grande apoio no desenvolvimento do trabalho.

À empresa Vida Desenvolvimento Ecológico Ltda., pela liberação e apoio financeiro para execução deste trabalho.

À FAUFRGS-Laboratório de Análises, pelo apoio financeiro na execução da parte analítica.

À Klabin Riocell pelo fornecimento dos materiais avaliados neste trabalho.

# UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS ALCALINOS DE INDÚSTRIAS DE CELULOSE NA CORREÇÃO DA ACIDEZ DO SOLO <sup>1/</sup>

AUTOR: João Ribeiro Teixeira  
ORIENTADOR: Carlos Alberto Bissani

## RESUMO

O descarte no solo é uma alternativa viável de disposição final e aproveitamento agrícola de vários resíduos industriais. Com o objetivo geral de avaliar os efeitos do resíduo alcalino “dregs+grits” (DG) como corretivo de acidez e em atributos de solo, plantas e água de percolação, foram conduzidos dois experimentos em vasos, a céu aberto. No primeiro experimento, em vasos de 2 L de um Latossolo Vermelho distrófico (camada de 0-20 cm), avaliaram-se as frações granulométricas do DG (< 0,30; 0,30-0,84; 0,84–2,00; >2,00 mm) e o DG integral, em doses baseadas no valor de neutralização (VN); DG integral com base no índice PRNT; mistura de  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  e testemunha sem correção. No segundo experimento, em colunas de PVC, contendo as camadas de 0-20 e 20-50 cm de três solos (Latossolo Vermelho distrófico, Argissolo Vermelho distrófico arênico e Argissolo Vermelho distrófico típico), foram avaliadas doses de DG de 0, 0,5; 1,0 e 2,0 vezes a necessidade de calagem para atingir pH 6,0 para cada solo, além de  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  e dose DG 1,0 sem adubação. No primeiro experimento, após 180 dias, todas as frações proporcionaram valores de pH superiores a 6,0, com reação mais rápida das frações mais finas e maior efeito residual das frações mais grossas. O índice PRNT se mostrou inadequado para definição de doses do resíduo, sendo o VN mais apropriado. No segundo experimento, os efeitos imediatos e residuais sobre atributos relacionados à acidez do solo, avaliados até 240 dias, aumentaram com as doses do resíduo, com resposta dependente do tipo de solo. A concentração de  $\text{Na}^+$ , mesmo com a dose 2,0 DG, não afetou a estrutura física dos solos, enquanto os teores de metais pesados no solo, plantas e águas de percolação não apresentaram diferenças entre os tratamentos. O resíduo DG pode ser usado como corretivo de acidez do solo, não apresentando efeitos significativos em atributos de solo, planta e água relacionados à qualidade ambiental.

<sup>1/</sup> Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre (103p.) Fevereiro de 2003.

# PULP MILL ALKALINE BY-PRODUCTS UTILIZATION ON NEUTRALIZING SOIL ACIDITY <sup>1/</sup>

AUTHOR: João Ribeiro Teixeira  
ADVISER: Carlos Alberto Bissani

## SUMMARY

Land disposal may be a good option for the final destination of several industrial residues. In order to evaluate the alkaline by-product dregs+grits (DG) as a liming material and its effects on the soil-plant-water system, two pot experiments were carried out under field conditions. The first experiment had as treatments DG particle-size fractions (<0.30; 0.30-0.84; 0.84-2.00; >2.00 mm), whole DG based on the residue CCE (calcium carbonate equivalent), whole DG based on the ECC (effective calcium carbonate rating),  $\text{CaCO}_3+\text{MgCO}_3$  and control, applied to 2-L samples of an Haplohumox soil. In the second experiment, in PVC columns containing the 0-20 and 20-50 cm layers of three soils (one Haplohumox and two Paleudults), DG rates of 0, 0.5, 1.0, 2.0 times the soil liming requirement to achieve pH 6.0 and DG 1.0 rate without fertilization were compared with  $\text{CaCO}_3+\text{MgCO}_3$  and control treatments. In the first experiment, after 180 days, the soil pH in all particle-size fractions treatments reached values above 6.0, with faster reaction of the fine fractions and higher residual effects of coarse fractions. The ECC rating was not suitable as it overestimated DG rate. Residue CCE was more effective for this purpose. In the second experiment, immediate and residual effects on acidity-related soil variables, evaluated during 240 days, increased with DG rates, depending on soil type. Sodium concentration, even with twofold DG rate, did not affect soil structure, while heavy metal concentrations in soils, plants and leaching water did not differ among treatments. The DG residue is effective as liming material and did not have significant effects on soil, plant and water attributes related to environmental quality.

<sup>1/</sup> Msc Dissertation in Soil Science, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre (103p.) Fevereiro de 2003.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
2.1. A indústria de celulose e a geração de resíduos.....	4
2.2. A geração dos resíduos dregs e grits.....	7
2.3. A destinação final de resíduos sólidos no Brasil.....	7
2.4. A utilização de resíduos no solo.....	9
2.5. A acidez do solo e cátions trocáveis.....	10
2.5.1. Alumínio trocável.....	11
2.5.2. Cátions trocáveis.....	12
2.6. Correção da acidez do solo.....	12
2.6.1. Tamanho de partículas e reação de corretivos no solo.....	14
2.6.2. Qualidade dos corretivos de acidez.....	14
2.7. Riscos de poluição ambiental pelo uso de resíduos no solo.....	17
2.7.1. Sódio.....	18
2.7.2. Metais pesados.....	21
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	24
3.1. Caracterização do resíduo.....	24
3.2. Estudo I – Reatividade de frações granulométricas do resíduo na correção da acidez de um latossolo.....	25
3.2.1. Caracterização do solo.....	25
3.2.2. Separação e caracterização das frações granulométricas do resíduo.....	25
3.2.3. Tratamentos e delineamento experimental.....	26
3.2.4. Implantação e condução do experimento.....	26
3.2.5. Amostragem do solo.....	27
3.2.6. Extração da solução do solo.....	28
3.3. Estudo II – Utilização do resíduo na correção da acidez de três solos.....	28
3.3.1. Caracterização dos solos.....	28
3.3.2. Tratamentos e delineamento experimental.....	28
3.3.3. Instalação e condução do experimento.....	30
3.3.4. Amostragens.....	31
3.4. Determinações analíticas.....	32
3.4.1. Preparação das amostras.....	32
3.4.2. Determinações químicas.....	33
3.4.3. Determinações físicas.....	34
3.5. Análise estatística.....	36

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	37
4.1. Estudo I – Reatividade de frações granulométricas do resíduo na neutralização da acidez de um latossolo.....	38
4.1.1. Composição química das frações granulométricas.....	38
4.1.2. Fatores da acidez do solo.....	39
4.1.3. Solução do solo.....	44
4.2. Estudo II – Utilização do resíduo na correção da acidez de três solos.....	45
4.2.1. Correção da acidez do solo.....	45
4.2.2. Teor de alumínio trocável.....	52
4.2.3. Teores de cálcio e magnésio trocáveis.....	54
4.2.4. Teor de sódio e a estrutura do solo.....	62
4.2.5. Teores de metais pesados.....	70
4.2.6. Outros elementos.....	73
4.3. Produção de matéria seca e composição das plantas.....	75
4.4. Água de percolação.....	81
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	86
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	87
<b>7. APÊNDICES</b> .....	94

## RELAÇÃO DE TABELAS

	Página
1. Caracterização do resíduo dregs+grits (médias de 2 repetições).....	24
2. Descrição dos tratamentos avaliados no Estudo I.....	26
3. Caracterização dos solos utilizados, nas camadas de 0–20 e de 20–50 cm, em sua condição original (médias de 2 repetições).....	29
4. Descrição dos tratamentos avaliados no Estudo II.....	30
5. Características químicas das frações granulométricas do resíduo (médias de 2 repetições).....	38
6. Teores de cátions trocáveis, CTC, saturação de Na <sup>+</sup> na CTC e saturação de bases (V) no solo LVd aos 50 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições).....	42
7. Composição da solução do solo aos 50 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições).....	44
8. Teor de alumínio trocável na camada de 0–20 cm nos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> , ao longo do período experimental (médias de três repetições).....	53
9. Teor de Al <sup>3+</sup> trocável na camada de 20–50 cm nos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> aos 0 e 240 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições).....	54

10.	Teor de magnésio trocável na camada de 0–20 cm dos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> , ao longo do período experimental (médias de três repetições).....	58
11.	Teor de Ca <sup>2+</sup> trocável na camada de 20–50 cm nos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> aos 0 e 240 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições).....	61
12.	Teor de Na <sup>+</sup> trocável na camada de 20–50 cm dos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> aos 0 e 240 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições).....	68
13.	Teores totais de metais pesados na camada de 0–20 cm nos solos LVd, PVd <sub>1</sub> , PVd <sub>2</sub> ao final do período experimental (médias de três repetições) .....	71
14.	Teores totais de metais pesados na camada de 20-50 cm nos solos LVd, PVd <sub>1</sub> , PVd <sub>2</sub> aos 240 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições).....	72
15.	Produção de matéria seca de milho (2 cultivos) e de aveia preta nos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> (médias de três repetições).....	76
16.	Teores de Ca e Mg no tecido de aveia preta colhida nos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> aos 240 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições).....	78
17.	Teores de K e Na no tecido de aveia preta colhida nos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> aos 240 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições).....	78
18.	Teores de N e P no tecido de aveia preta colhida nos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> aos 240 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições).....	79
19.	Teores de metais pesados no tecido de plantas de aveia preta colhida nos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> aos 240 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições).....	80
20.	Valores de pH e condutividade elétrica na água de percolação dos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> (médias de três épocas e três repetições).....	82

21.	Teores de Ca e Mg na água de percolação dos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> (médias de três épocas e três repetições).....	83
22.	Teores de K e Na na água de percolação dos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> (médias de três épocas e três repetições).....	84

## RELAÇÃO DE FIGURAS

1.	Fluxograma do ciclo de recuperação do licor e geração de resíduos sólidos.....	6
2.	Valor de pH (H <sub>2</sub> O) do solo LVd, aos 50 e 180 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições).....	39
3.	Equivalência das frações de DG com o tratamento padrão (CaCO <sub>3</sub> +MgCO <sub>3</sub> ) nos valores de pH do solo LVd, aos 50 e 180 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições).....	41
4.	Valor de pH na camada de 0–20 cm dos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> no período de 240 dias após a aplicação dos tratamentos (médias de três repetições).....	47
5.	Equivalência dos tratamentos DG com o CaCO <sub>3</sub> +MgCO <sub>3</sub> nos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> ao longo do período experimental (médias de três repetições).....	50
6.	Valor de pH (H <sub>2</sub> O) na camada de 20–50 cm de profundidade nos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> aos 240 dias (médias de três repetições).	51
7.	Teor de Ca <sup>2+</sup> trocável na camada de 0–20 cm no solo LVd durante o período experimental (médias de três repetições).....	55
8.	Teor de Ca <sup>2+</sup> trocável na camada de 0–20 cm no solo PVd <sub>1</sub> durante o período experimental (médias de três repetições).....	56

9.	Teor de $\text{Ca}^{2+}$ trocável na camada de 0–20 cm no solo $\text{PVd}_2$ durante o período experimental (médias de três repetições).....	57
10.	Valor de saturação por bases na camada de 0–20 cm dos solos LVd, $\text{PVd}_1$ e $\text{PVd}_2$ durante o período experimental (médias de três repetições).....	60
11.	Teor de $\text{Na}^+$ trocável na camada de 0–20 cm dos solos LVd, $\text{PVd}_1$ e $\text{PVd}_2$ durante o período experimental (médias de três repetições).....	64
12.	Valores de saturação de $\text{Na}^+$ trocável na CTC na camada de 0–20 cm dos solos LVd, $\text{PVd}_1$ e $\text{PVd}_2$ durante o período experimental (médias de 3 repetições).....	65
13.	Diâmetro médio ponderado (DMP) de agregados dos solos LVd e $\text{PVd}_2$ na camada de 0–20 cm, aos 240 dias após a aplicação dos tratamentos (médias de 3 repetições).....	67
14.	Valores de saturação de $\text{Na}^+$ trocável na camada de 20–50 cm dos solos LVd, $\text{PVd}_1$ e $\text{PVd}_2$ aos 240 dias após aplicação dos tratamentos (médias de três repetições).....	69

## RELAÇÃO DE APÊNDICES

1.	Fluxograma de Produção de Celulose e geração de resíduos ....	95
2.	Teores de P e K e valor de H+Al no solo LVd aos 50 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições).....	96
3.	Teor de magnésio trocável na camada de 20-50 cm dos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> , ao longo do período experimental (médias de três repetições).....	97
4.	Valores de saturação por bases na camada de 20–50 cm dos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> ao final período experimental (médias de três repetições).....	98
5.	Teores de P e K extraíveis (Mehlich-1) da camada de 0–20 cm dos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> durante o período experimental (médias de repetições).....	99
6.	Teores de P e K extraíveis (Mehlich-1) na camada de 20–50 cm aos 0 e 240 dias nos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> (médias de três repetições).....	100
7.	Teor de manganês trocável na camada de 0-20 cm dos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> , ao longo do período experimental (médias de três repetições).....	101
8.	Teores de metais pesados na água de percolação dos solos LVd, PVd <sub>1</sub> e PVd <sub>2</sub> (médias de três épocas e três repetições).....	102

9.	Concentração máxima de metais pesados permitida em solos com adição de lodo de esgoto .....	103
----	---	-----

## 1. INTRODUÇÃO

A sociedade industrial moderna apresenta grandes contradições, que necessitam ser equacionadas no sentido de um desenvolvimento sustentável, capaz de garantir a manutenção dos recursos naturais para gerações futuras.

No caso da indústria de papel e celulose, este paradoxo é ainda mais evidente. Com grande base florestal própria e com unidades normalmente situadas próximo de áreas agrícolas, que demandam insumos, descarta regularmente grandes quantidades de resíduos, principalmente em aterros industriais, com todas as dificuldades decorrentes deste tipo de disposição. Entre os materiais descartados pela indústria de celulose com processo “kraft” estão resíduos alcalinos denominados “dregs”, “grits” e lama de cal, gerados durante o ciclo de recuperação dos produtos químicos usados na digestão da madeira para obtenção das fibras de celulose.

A destinação adequada dos resíduos industriais assume grande importância neste contexto. Para que tal utilização possa ser feita de forma segura e não signifique apenas o fim de um problema para a indústria, é necessária a obtenção de dados de pesquisa e acúmulo de experiências, que sirvam de balizadores na definição de critérios de aplicação, em função das diferentes características dos solos e das culturas neles cultivadas.

A disposição no solo tem se constituído em uma das principais alternativas de destinação final de resíduos, em função de sua capacidade de inativação de compostos potencialmente adversos ao ambiente por meio de reações de sorção, complexação e precipitação e de outros mecanismos de interação com os resíduos aplicados, reduzindo os riscos de impacto sobre o solo e a água. Esta capacidade, no entanto, é variável com o tipo de solo e

inerente às suas características específicas, assim como às condições climáticas do ambiente onde estão inseridos.

A acidez do solo, associada ao alto teor de alumínio, é uma das responsáveis pela redução do desenvolvimento e da produtividade de diversas culturas agrícolas. Sua correção com a utilização de resíduos com capacidade de neutralização pode apresentar-se como uma opção de mais baixo custo para os produtores rurais e, ao mesmo tempo, significar uma disposição mais nobre para esses materiais.

Os resíduos alcalinos gerados pela indústria de celulose, por suas características químicas, apresentam grande potencial para uso como corretivos de acidez do solo e vêm sendo usados em diferentes situações. Por outro lado, em função do contato do resíduo com o licor de cozimento fortemente alcalino, dependendo do processo industrial do qual é descartado, pode causar riscos de poluição ambiental afetando determinados atributos físico-químicos do solo, além de exigir cuidados na sua manipulação, em função da causticidade do material. A utilização segura de resíduos sólidos no solo, portanto, deve ter como premissas básicas sua adequada caracterização quanto a aspectos físico-químicos e quanto à influência sobre a atividade biológica, além da avaliação criteriosa quanto à presença de contaminantes ou componentes com efeitos negativos sobre determinadas características do solo e de corpos hídricos.

Neste sentido, o presente trabalho tem as seguintes hipóteses:

- 1) os resíduos alcalinos dregs+grits constituem-se em um corretivo de acidez de solo, de natureza calcítica;
- 2) o índice PRNT, utilizado para calcários agrícolas, pode ser usado para indicar o poder corretivo deste tipo de resíduo;
- 3) a quantidade de sódio presente no resíduo não afeta os atributos físicos do solo;
- 4) nas quantidades presentes no resíduo, os metais pesados não causam impactos negativos no solo, nas plantas e nas águas de percolação.

O objetivo geral é o de caracterizar o resíduo alcalino “dregs+grits”, quanto aos aspectos de sua utilização como corretivo de acidez do solo e também quanto ao seu impacto sobre características físicas e químicas do solo

e presença de contaminantes, buscando-se fornecer subsídios para o descarte adequado deste resíduo no solo.

A partir dessas premissas, definiram-se os seguintes objetivos específicos:

- 1) estudar a reatividade de diferentes frações granulométricas do resíduo na neutralização da acidez do solo;
- 2) avaliar a capacidade de neutralização da acidez do solo a partir da aplicação do resíduo em solos agrícolas, com diferentes características físico-químicas;
- 3) avaliar a influência do sódio presente no resíduo em relação a atributos físicos do solo;
- 4) avaliar a presença de contaminantes no solo, nas plantas e na água de percolação, a partir da aplicação do resíduo no solo.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 A indústria de celulose e a geração de resíduos**

A indústria de celulose e papel, além de sua grande importância econômica mundial, com uma ampla distribuição geográfica, ocupa lugar de destaque quando a questão envolve problemas de poluição ambiental. O Brasil tem expressiva participação neste setor, favorecido principalmente pela produção de celulose de fibra curta, à base de eucalipto, espécie que tem ciclo de produção menor. A produção de celulose no país praticamente dobrou ao longo da década de 90, atingindo uma produção de mais de sete milhões de toneladas anuais (Bracelpa, 2001).

Por outro lado, como seus principais produtos são “commodities”, há a necessidade de inserção nas regras de mercados mundiais, pautadas por preços globalizados, barreiras comerciais e, mais recentemente, exigências ambientais, o que tem forçado essas empresas a buscarem a adequação do descarte de seus resíduos a padrões internacionais, mediados por sistemas de gestão ambiental, como da série ISO 14.000 ou FSC (Forest Stewardship Council) para produção florestal, na tentativa de garantir mercado para seus produtos.

Seu processo produtivo gera grande volume de efluentes e de resíduos sólidos, que necessitam ser descartados de forma adequada (National..., 1988). Estima-se a geração potencial de resíduos neste setor de 1,5 milhão de toneladas anuais, dos quais cerca de 300.000 toneladas são de resíduos sólidos calcários (Maltz et al., 1999).

O processo de produção de celulose parte da matéria prima madeira para obtenção de fibras celulósicas, com eliminação dos demais constituintes,

basicamente por sistemas de cozimento e lavagem (D'almeida et al., 1981). O processo "kraft" de produção de polpa de celulose é atualmente o mais difundido em todo o mundo, apresentando como característica básica o uso de hidróxido de sódio e sulfato de sódio (depois reduzido a sulfeto) como agentes químicos de polpação e a posterior recuperação desses agentes químicos para novos ciclos de produção (Colodette, 2001).

Como conseqüência da fase de polpação, os produtos químicos e as substâncias dissolvidas da madeira formam uma solução aquosa denominada de licor preto. O sistema de recuperação processa o licor preto fraco e recupera os produtos químicos utilizados na digestão, tendo três funções principais (Grace, 1989): a - recuperação e reuso dos produtos químicos inorgânicos usados na polpação; b - remoção de subprodutos químicos, alguns com potencial de comercialização; c - destruição de substâncias orgânicas remanescentes e recuperação de energia.

O processo de produção de celulose pode ser sinteticamente dividido nas seguintes etapas (Grace, 1989; Apêndice 1):

a) produção de cavacos: a madeira (fibra longa ou fibra curta) entra na fábrica, é lavada, descascada e transformada em cavacos nos picadores; os cavacos são armazenados em silos ou a céu aberto, alimentando posteriormente os digestores contínuos ou por bateladas;

b) digestão: os cavacos de madeira são impregnados com licor branco e reagem em um digestor a cerca de 170 °C, produzindo pasta marrom e licor preto diluído;

c) lavagem: o licor preto diluído é separado da pasta nos lavadores, a pasta de celulose segue a linha de produção de celulose, com etapas como lavagem, secagem, branqueamento, enfardamento ou conversão em papel; o licor preto diluído pela água de lavagem segue para o ciclo de recuperação dos produtos químicos; processos de polpação modernos normalmente conseguem recuperar até 98 % dos produtos químicos aplicados no digestor;

d) evaporação: o licor preto diluído possui cerca de 13-17% de sólidos dissolvidos quando entra na etapa de evaporação; o teor de sólidos é elevado até cerca de 60-70%, antes de ser encaminhado para queima na caldeira de recuperação;

e) combustão: o licor preto concentrado é queimado na caldeira de recuperação para completar a combustão da matéria orgânica do licor e recuperar os produtos químicos; a combustão pode ser representada pela reação:



os compostos inorgânicos formam os fundidos da caldeira e são extraídos como uma mistura de sais fundidos chamada de “smelt”;

f) caustificação: o “smelt” originado na caldeira é dissolvido em água, para produzir o chamado licor verde; os principais componentes do licor verde são  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , além de impurezas que necessitam ser removidas, gerando o resíduo denominado “dregs” (Figura 1); o licor verde é clarificado e caustificado em uma reação química com cal hidratada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), que reagindo com o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  recupera a soda ( $\text{NaOH}$ ) e gera  $\text{CaCO}_3$  na forma de lama de cal; a caustificação é representada pela reação:



o licor branco fortemente alcalino é então remetido para o digestor para novo ciclo de polpação.

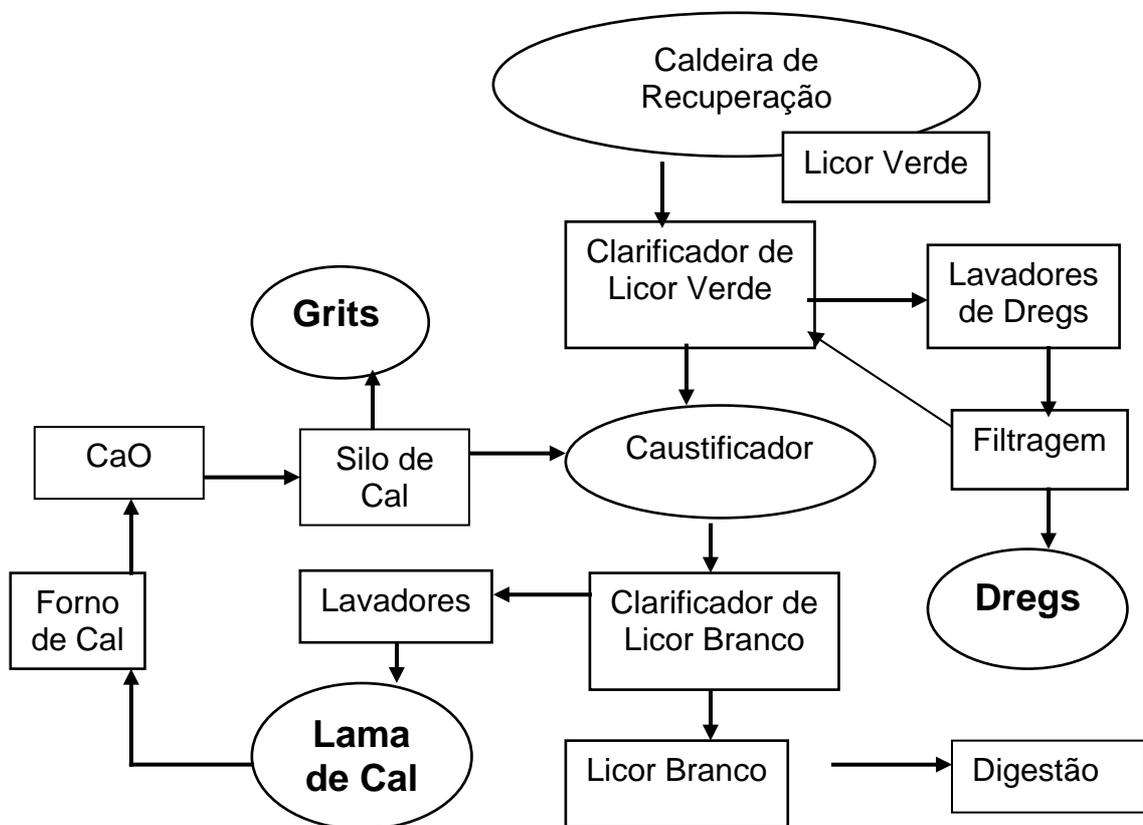


Figura 1 – Fluxograma do ciclo de recuperação do licor e geração de resíduos sólidos (Maltz et al., 1999).

## **2.2 A geração dos resíduos dregs e grits**

Dentro do ciclo de recuperação, o licor verde passa por um processo de clarificação, onde sofre remoção de impurezas, normalmente através de decantação, gerando uma borra alcalina de cor cinza escuro, pastosa, chamada de “dregs”. Este resíduo é retirado do sistema após sucessivas lavagens, seguida de secagem e extração, normalmente por filtro a vácuo, passando por uma pré-camada de lama de cal (Maltz et al., 1999). Em outra fase do processo, quando da preparação da cal hidratada que irá reagir com o licor verde, é removida a parcela que não reage imediatamente, com características físicas mais grossas e cor cinza claro, denominada de “grits”.

Estes dois resíduos são então misturados mecanicamente em porções volumétricas e dispostos conjuntamente, formando o resíduo sólido, de características fortemente alcalinas, classe II – não inerte (ABNT, 1987), que é objeto deste estudo.

Existem diferenças operacionais na condução de processos industriais, que podem interferir na composição final dos resíduos, particularmente no que se refere ao seu teor de sódio. Deficiências nos processos de lavagem e remoção dos produtos químicos, assim como falhas no sistema de filtragem, podem acarretar o descarte de material com alto teor de sódio, criando problemas para sua utilização futura no solo (Maltz et al., 1999). Dependendo destas condições, o material pode exigir cuidados na sua manipulação ou causar efeitos negativos no solo (Rech & Nuernberg, 2001).

## **2.3 A destinação final de resíduos sólidos no Brasil**

Resíduos sólidos industriais são considerados os resíduos em estado sólido e semi-sólido que resultam da atividade industrial, incluindo-se todos os materiais orgânicos e inorgânicos gerados em equipamentos e/ou em processos de controle de poluição ou descartes e perdas diretas no processo produtivo (Rocca et al., 1993).

No Brasil, da mesma forma que em outros países do mundo, as definições em relação ao tratamento dos resíduos industriais têm como base a classificação de resíduos, que procura estabelecer parâmetros para definição

dos procedimentos e medidas de proteção necessárias para o manuseio, acondicionamento, armazenagem, coleta, transporte e disposição final.

A ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) elaborou um conjunto de normas com o objetivo de padronizar nacionalmente a classificação de resíduos. A norma NBR 10.004–“Resíduos Sólidos–Classificação” é a base do sistema e classifica os resíduos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, indicando quais os resíduos que devem ter manuseio e destinação mais rigidamente controlados (Mattiazzo & Andrade, 2000). A classificação proposta por esta norma é fundamentada nas características dos resíduos reconhecidamente perigosos e de padrões de concentração de poluentes e em alguns testes e ensaios de apoio. De acordo com a norma NBR 10.004 (ABNT, 1987), os resíduos são agrupados em três classes:

a) Resíduos Classe I – Perigosos

Agrupa os resíduos sólidos ou mistura de resíduos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, patogenicidade e toxicidade, podem apresentar riscos à saúde pública.

b) Resíduos Classe II – Não Inertes

São os resíduos sólidos ou mistura de resíduos que não se enquadram na Classe I – perigosos ou Classe III – inertes, podendo ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água. Agrupa a maioria dos resíduos existentes e, principalmente, aqueles que podem ter o solo como destinação final.

c) Resíduos Classe III – Inertes

Abriga os resíduos que, submetidos ao ensaio de solubilização (NBR 10.006), não tenham nenhum de seus compostos solubilizados em concentrações superiores aos padrões definidos (ABNT, 1987). Esta classificação agrega, numa mesma classe, resíduos com características distintas, que podem proporcionar diferentes reações quando sofrem algum tipo de manejo.

As alternativas mais correntes de disposição final de resíduos sólidos, particularmente os industriais, têm sido as seguintes:

- a) destruição térmica: incineração ou co-processamento;
- b) aterros industriais – resíduos classe I e classe II;

- c) reciclagem;
- d) utilização ou descarte em solos agrícolas ou de floresta.

Mattiazzo-Prezoto & Glória (2000) consideram que a classificação de um resíduo em classe I ou classe II não inviabiliza o seu uso agrícola, uma vez que os testes realizados para a sua classificação consideraram apenas a característica de solubilidade em água ou ácido de elementos presentes no resíduo. Quando a abordagem é a sua aplicação no solo, reações específicas são desenvolvidas a partir das características físicas e químicas de cada tipo de solo (Sanepar, 1997). O conhecimento destes aspectos é fundamental para um manejo adequado dos resíduos, com um mínimo de impacto ambiental.

#### **2.4 A utilização de resíduos no solo**

O aproveitamento ou reciclagem de resíduos sólidos que tenham como destino o solo necessita de avaliação preliminar das reações desencadeadas sobre o sistema solo e seus níveis de organização, assim como dos riscos de poluição ambiental (Sommers & Barbarick, 1986). Neste caso, consideram-se características gerais e específicas do solo que são afetadas direta ou indiretamente pela aplicação do resíduo e suas implicações sobre aumento ou limitação de sua produtividade, assim como as possíveis alterações provocadas pela interação do resíduo com o solo e sua repercussão sobre fatores bióticos e abióticos que possam trazer algum comprometimento à sua utilização futura (Rhyner et al., 1995).

A utilização do solo como meio de tratamento e disposição final de resíduos pode ter basicamente dois objetivos: 1) o sacrifício de áreas para disposição controlada de resíduos e/ou 2) a aplicação de resíduos para fertilização ou melhoria de suas condições físico-químico-biológicas e, conseqüentemente, sua produtividade agrícola (Segatto, 2001).

Diversos resíduos industriais têm sido destinados ao solo no estado do Rio Grande do Sul, como o lodo de indústrias petroquímicas, na forma de "landfarming" em áreas restritas; lodos de ETEs das indústrias de couro, de bebidas e de alimentos; lodos de esgoto e cinzas de caldeiras industriais, entre outros. As características de cada resíduo e do solo a ser utilizado são as bases para a definição do sistema de monitoramento a ser adotado.

No que diz respeito aos resíduos alcalinos oriundos de indústrias de celulose, suas características químicas incluem o potencial de correção da acidez do solo, devido ao seu alto teor de compostos neutralizantes, enquanto do ponto de vista de potencial poluidor coloca-se a avaliação de possíveis contaminantes, como metais pesados e sódio e seus efeitos sobre o solo (Hatch & Pepin, 1985; Simson et al., 1981).

## 2.5 Acidez do solo e cátions trocáveis

A acidez do solo é um dos principais fatores de limitação da produtividade dos solos agrícolas, pois é responsável pela solubilização de elementos como o alumínio e o manganês em quantidades prejudiciais às plantas e, na maioria das vezes, associados a quantidades de cálcio, magnésio, molibdênio e fósforo insuficientes para seu desenvolvimento (Volkweiss, 1989). A atividade do íon  $H^+$  em solução é expressa pelo pH e influencia algumas propriedades do solo, como a capacidade de troca de cátions, a atividade microbiana, a fitotoxicidade de elementos e a disponibilidade de nutrientes.

Pode-se classificar os solos em mais ou menos ácidos, através dos seus efeitos diretos e indiretos sobre o desenvolvimento das culturas, em função do seu pH em água. A concentração ou atividade de íons  $H^+$  na solução constitui a chamada acidez ativa. Por outro lado, ao conjunto dos ácidos do solo, que podem liberar íons  $H^+$  para a solução, é dado o nome genérico de acidez potencial (Bohnen, 1995).

O poder tampão dos solos é expresso pela quantidade de base necessária para elevar seu pH em uma unidade, sendo proporcional aos teores dos componentes da acidez potencial. Solos com mesmo poder tampão têm acidez potencial inversamente proporcional ao pH inicial, pois quanto maior este pH, maior a quantidade de ácidos já neutralizados e, portanto, menor a quantidade de ácidos restantes a serem neutralizados.

A soma do  $Al^{3+}$  trocável e do  $H^+$  trocável representa a acidez trocável. Como o  $H^+$  trocável representa menos que 5% da acidez trocável, alguns laboratórios a expressam apenas como  $Al^{3+}$  trocável (Volkweiss, 1989). Considera-se a acidez trocável aquela porção da acidez do solo que pode ser deslocada por um sal neutro não tamponado (KCl, NaCl,  $CaCl_2$ ).

### 2.5.1 Alumínio trocável

O  $\text{Al}^{3+}$  trocável é um dos mais importantes inibidores do desenvolvimento das plantas cultivadas, o qual é também utilizado, de forma auxiliar, no diagnóstico da necessidade de correção da acidez dos solos. Não existe, porém, tanto para o pH como para a concentração de alumínio trocável, um valor crítico padrão que possa estabelecer com precisão a magnitude desta limitação.

Muitos fatores afetam os teores de alumínio trocável e na solução do solo. Entre estes estão o pH do solo, o tipo de argila predominante, a concentração de outros cátions, a concentração total de sais e o teor de matéria orgânica (Foy, 1974). Da mesma forma que o íon  $\text{H}^+$ , a concentração de  $\text{Al}^{3+}$  na solução dos solos é uma pequena fração do total, exigindo pequenas quantidades de calcário para sua neutralização (Volkweiss, 1989).

O  $\text{Al}^{3+}$  trocável, porém, representa em muitos casos uma porção considerável da necessidade de calcário dos solos, pois para neutralizar completamente  $1 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  de  $\text{Al}^{3+}$  trocável na camada de 0–20 cm é necessário  $1 \text{ t ha}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ . Como o calcário aplicado não reage unicamente com o  $\text{Al}^{3+}$ , reagindo também com outros ácidos com força semelhante, uma maior quantidade de calcário é necessária para neutralização da acidez, principalmente em solos com altos teores de matéria orgânica.

O alumínio presente na solução do solo reage com a oxidrila proveniente da reação do carbonato de cálcio, resultando em hidróxido de alumínio, o qual precipita, eliminando-se, desta forma, a toxidez deste elemento para as plantas (Pandolfo, 1988). As cargas negativas do solo, anteriormente ocupadas pelo  $\text{Al}^{3+}$ , passam a ser ocupadas por  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  após a calagem.

Alguns trabalhos revelam que a toxidez do alumínio refletida sobre o crescimento vegetal, relaciona-se com a atividade do íon Al em solução nos solos ácidos (Kamprath, 1978; Adams & Hatchcook, 1984; Wrigth et al., 1987). Pavan (1983) considera que o teor de Al em solução está relacionado com a saturação por alumínio na CTC. Kaminski (1989) sugerem a concentração de alumínio na solução como a medida real do seu potencial de fitotoxicidade, pois se consideram as quantidades absolutas ou a saturação da CTC por alumínio dos solos como medidas insatisfatórias para estimar uma possível limitação do Al ao desenvolvimento das plantas.

### 2.5.2 Cátions trocáveis

À medida que o pH varia, altera-se a solubilidade dos cátions no solo, modificando a dinâmica das relações catiônicas e influenciando sua absorção pelas plantas. A compreensão desta dinâmica e sua influência sobre as culturas constituem-se numa ferramenta essencial dentro de um programa de análises de solos e recomendações de uso de fertilizantes e corretivos (Fernandes, 1989).

Os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  provenientes da dissolução de corretivos adicionados ao solo são adsorvidos pelas cargas negativas da matéria orgânica, argilas e óxidos, criadas pela reação com  $\text{OH}^-$  e pelas cargas liberadas com a neutralização do  $\text{Al}^{3+}$  trocável. A calagem, portanto, aumenta os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis, mas para que ocorra um aumento destes cátions na solução é necessário que ocorra o aumento equivalente de ânions para que a solução se mantenha eletricamente neutra (Volkweiss, 1989).

O nível de cálcio na solução do solo é regulado normalmente pelo equilíbrio com o cálcio trocável. Além disso, o grau de saturação dos sítios de troca, a natureza das ligações com esses sítios, os cátions complementares e o nível de ânions em solução também exercem influência. O teor de magnésio na solução do solo também é determinado pelo equilíbrio com a forma trocável, porém este é retido com menos intensidade que o cálcio nos sítios de troca (Fernandes, 1989).

Como a calagem aumenta a atividade microbiana nos solos, provocando aumento na nitrificação e também na mineralização do sulfato, libera ânions ( $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) para a solução, permitindo o aumento correspondente de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na solução e o aumento de sua disponibilidade para as plantas, além de facilitar sua lixiviação para horizontes inferiores, diminuindo a relação  $\text{Al}^{3+}:\text{Ca}^{2+}$  e favorecendo o desenvolvimento radicular em profundidade (Volkweiss, 1989).

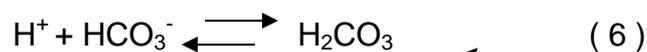
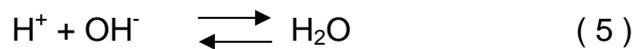
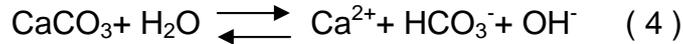
## 2.6 Correção da acidez do solo

Os materiais que podem ser utilizados na correção da acidez dos solos são aqueles que contêm óxidos, hidróxidos, carbonatos e/ou silicatos de cálcio e/ou de magnésio como constituintes neutralizantes, sendo o mais comum o calcário de rocha, que pode ter como componentes a calcita

(CaCO<sub>3</sub>), a dolomita (CaCO<sub>3</sub>.MgCO<sub>3</sub>) ou uma mistura de ambos (Barber, 1984). Thomas & Hardgrove (1984) listam vários materiais que também são utilizados para neutralização da acidez do solo, como escórias de siderurgia, cinza leve de fábricas de cimento, resíduos de fábricas de papel e outros.

A qualidade dos corretivos está associada ao teor e forma química dos neutralizantes e ao conteúdo de nutrientes, que expressam sua natureza química, e também ao tamanho das partículas e sua reatividade, que expressam sua natureza física (Tedesco & Gianello, 2000). Os corretivos, por serem em geral pouco solúveis, necessitam inicialmente ser dissolvidos para que os produtos da dissolução reajam com os ácidos do solo. A dissolução das partículas ocorre como uma reação de superfície (Raij, 1989).

Logo após a incorporação do corretivo em solos ácidos, suas partículas começam a se dissolver, ocorrendo a hidrólise dos carbonatos de Ca e/ou Mg, com liberação de OH<sup>-</sup>, conforme a reação (4), disponibilizando o Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> ao solo (Barber, 1984). Neste caso, 1 mol de carbonato neutraliza 2 moles de H<sup>+</sup>. Para o CaCO<sub>3</sub> têm-se as seguintes reações:



A velocidade de reação do corretivo com o solo é proporcional ao gradiente de concentração de Ca<sup>2+</sup> e OH<sup>-</sup> entre a solução junto às partículas e à solução mais distante, o qual promove a sua difusão, assim como à área superficial das partículas (Alcarde, 1985; Thomas & Hardgrove, 1984; Volkweiss, 1989; Tedesco & Gianello, 2000).

A taxa de hidrólise do CaCO<sub>3</sub> está diretamente relacionada à taxa pela qual o íon OH<sup>-</sup> é removido da solução. Enquanto na solução do solo existir hidrogênio suficiente para que a demanda por oxidrila se mantenha, a quantidade de íons Ca<sup>2+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> aumenta. Quando a concentração do íon H<sup>+</sup> diminui, os teores de Ca<sup>2+</sup> e de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> também são reduzidos (Thomas & Hardgrove, 1984).

### 2.6.1 Tamanho de partículas e reação de corretivos no solo

Um dos fatores que mais afeta a dissolução dos corretivos é a sua composição granulométrica. A reação depende do contato corretivo-solo, na medida em que a sub-divisão da partícula aumenta sua área superficial específica e permite o maior contato com o solo. Desta forma, tem-se que quanto mais finas as partículas, mais rápida é sua ação na correção da acidez do solo (Natale & Coutinho, 1994). A partir deste aspecto, estabeleceu-se uma relação entre a granulometria e a reatividade dos corretivos, atribuindo-se a diferentes frações granulométricas índices de eficiência do material quanto à sua reação com o solo (Zancanaro, 1996; Tedesco & Gianello, 2000).

Por outro lado, a ação do material mais fino é bastante rápida e de duração mais curta que as frações mais grossas. Este aspecto pode tornar interessante que um corretivo possua uma mistura de frações de diferentes granulometrias em sua composição, de forma a prolongar seu efeito residual no solo. A reatividade dos corretivos em condições de laboratório é normalmente maior que a obtida a campo, em virtude da melhor homogeneização e manutenção da umidade do solo, propiciando condições mais favoráveis à reação de dissolução das partículas de calcário (Camargo, 1976).

Outro aspecto importante é quanto à solubilidade dos materiais. Trabalhos desenvolvidos em outros países demonstraram que o calcário calcítico foi mais efetivo que o dolomítico na maioria dos casos quando um período menor que 3 anos foi estudado para o mesmo tamanho de partículas (Barber, 1984). Por outro lado, trabalhos conduzidos no Brasil (Gallo et al., 1956; Gargantini, 1974) não mostraram diferenças na eficiência do calcário, quando compararam os efeitos dos calcários calcítico e dolomítico na correção da acidez do solo.

### 2.6.2 Qualidade dos corretivos de acidez

Um dos aspectos fundamentais no estudo e utilização de materiais corretivos de acidez de solo é a adoção de parâmetros que permitam avaliar sua qualidade e eficiência. A adoção de índices que permitam comparar características de materiais de diferentes origens tem sido uma das dificuldades na padronização da legislação, principalmente nos últimos anos,

com o aumento da demanda pela utilização de resíduos na agricultura, entre os quais materiais com valor de neutralização da acidez.

A qualidade dos corretivos pode ser avaliada por diversos parâmetros, como teor e tipo de neutralizante, granulometria, teor de impurezas e umidade. No Brasil é adotado o valor PN (poder de neutralização) como índice da qualidade química de corretivos comerciais, sendo que a legislação exige um PN mínimo de 67% (Brasil, 1986). O PN é um índice, expresso em equivalente de carbonato de cálcio, determinando em laboratório através da reação do material "in natura" com ácido diluído, simulando a reação que ocorre no solo (Volkweiss & Tedesco, 1984). Com a mesma finalidade, mas com maior precisão, pode ser usado o valor de neutralização (VN), determinado na amostra seca a 105°C e finamente moída (Tedesco et al., 1995). Com o objetivo de atribuir também um peso ao efeito do tamanho das partículas na reatividade do calcário no solo, foi adotado o índice PRNT (Brasil, 1986). O PRNT (Poder Relativo de Neutralização Total) associa a eficiência relativa das partículas por classe granulométrica com o poder de neutralização (Raij, 1977), conjugando características físicas e químicas do corretivo, onde:

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

Neste caso, a eficiência relativa (ER) define as características físicas do material corretivo, através de valores de reatividade distintos atribuídos às suas diferentes frações granulométricas, enquanto o valor de neutralização (VN) expressa suas propriedades químicas em termos de equivalente em  $\text{CaCO}_3$  (Bohnen, 1995).

O teor de neutralizantes é expresso em  $\text{ECaCO}_3$ , tomado como padrão, ao qual se atribui à sua capacidade de neutralização o valor 100 % ou fator 1,00. A capacidade de neutralização dos diferentes compostos é calculada com base no princípio da equivalência química (Tedesco & Gianello, 2000). Assim, por exemplo, é atribuído ao  $\text{MgCO}_3$  o valor de 1,19, ao  $\text{Ca(OH)}_2$  1,35, ao  $\text{Mg(OH)}_2$  1,72, ao  $\text{CaO}$  1,79 e ao  $\text{MgO}$  2,48 vezes o valor de  $\text{ECaCO}_3$ .

Os óxidos reagem instantaneamente com a água, transformando-se em hidróxidos, que têm uma base forte e, portanto, alta solubilidade. Por sua vez, as bases contidas nos carbonatos são fracas e de menor solubilidade, comparativamente aos óxidos.

A legislação brasileira estabelece os índices de eficiência relativa de 20 % para partículas entre as peneiras 10 e 20 ABNT (2,00 a 0,84 mm), 60 % entre as peneiras 20 e 50 ABNT (0,84 a 0,30mm) e 100 % para partículas que passam pela peneira 50 ABNT (< 0,30 mm), considerando-se um período médio de reação no solo de 1 a 2 anos. Os corretivos da acidez do solo devem passar 100 % na peneira 10 (2mm), 70% na peneira 20 (0,84 mm) e 50% na peneira 50 (0,30 mm), com tolerância de 5 % na peneira nº 10 (Brasil, 1986), para que os materiais possam ser registrados para comercialização.

A eficiência relativa está relacionada à reação no solo, esperada para determinadas frações de um corretivo, em relação a um material de referência, em um certo período de tempo. Natale & Coutinho (1994) observaram que partículas grossas (> 2,00 mm) têm pouco ou nenhum valor como material corretivo, e que partículas muito finas (< 0,149 mm) possuem menor efeito residual, limitando sua ação a períodos mais curtos. Partículas com tamanho intermediário (0,84–0,42 mm) por sua vez, tornam-se eficientes ao longo do tempo.

Em experimento com 3 anos de duração, utilizando frações com diâmetro de 4,0–2,0 mm ; 2,0–0,6 mm; 0,6–0,3 mm e < 0,3 mm, a fração mais grossa foi ineficiente na elevação da saturação por bases do solo, em todo o decorrer do experimento. As frações intermediárias 2,0–0,6 e 0,6–0,3 mm apresentaram melhoria de desempenho ao longo do tempo, sendo a primeira muito superior à fração mais grossa. Após 30 meses, a fração de 0,6–0,3 mm apresentou maior valor de saturação de bases que a fração mais fina (< 0,3 mm) (Natale & Coutinho, 1994).

Zancanaro (1996), em experimento em microparcelas, encontrou para partículas menores que 0,30 mm dissolução semelhante ao  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ , produtos técnicos. Por outro lado, o mesmo autor encontrou uma eficiência relativa das partículas entre 0,84- 2,00 mm superior ao valor de 20% adotado pela legislação atual, enquanto que para as partículas entre 0,30–0,84 mm, o índice de 60% foi adequado às doses de calcário aplicadas.

Por outro lado, Alcarde & Bellingieri (1982) obtiveram maior valor de ER(%) para as frações mais grossas do que a esperada teoricamente. Nos tratamentos com partículas mais finas, após elevação rápida, houve o declínio

gradual dos valores de pH, enquanto nos tratamentos com granulometria de maior diâmetro, o aumento ocorreu de forma contínua e mais lenta.

Tedesco & Zanotto (1978), trabalhando com frações granulométricas do resíduo "grits", observaram que a eficiência da fração < 0,30 mm, após sete semanas de incubação, foi semelhante à do  $\text{CaCO}_3$  na forma de pó, usado como comparação, enquanto a das frações mais grossas aumentaram com o tempo de reação. Ao final de 46 semanas, os resultados de pH do solo e a matéria seca de plantas cultivadas foram semelhantes para todas frações. Os autores encontraram uma eficiência relativa de 32,6% para a composição granulométrica média da amostra de resíduo obtida, enquanto o valor de neutralização era de 100%, o que resultou em um PRNT de 32,6%, inferior ao limite mínimo estabelecido pela legislação para corretivos de solo, que é de 45% de PRNT (Brasil, 1986).

No Brasil, apesar de sua crescente utilização no solo, existem poucas informações quanto aos índices de eficiência para as diversas frações dos resíduos sólidos alcalinos, o que dificulta a definição de doses para sua correta aplicação.

## **2.7 Riscos de poluição ambiental pelo uso de resíduos no solo**

A utilização de resíduos sólidos no solo pressupõe a avaliação preliminar de seus constituintes e dos riscos de sua disposição no ambiente, a partir do conhecimento do processo industrial do qual são originados e possíveis contaminantes presentes. Os riscos da disposição indiscriminada de resíduos no solo estão associados principalmente à absorção de contaminantes pelas plantas, ao seu acúmulo no próprio solo e ao transporte de poluentes pela infiltração dos líquidos que percolam no perfil do solo, que podem resultar em contaminação do subsolo e de águas subsuperficiais e subterrâneas (Mattiazzo & Andrade, 2000).

A água de percolação, ao migrar ao longo do perfil do solo, sofre ação de processos físicos, geoquímicos, biofísicos e bioquímicos, que funcionam como mecanismos de atenuação. Os íons presentes na solução comportam-se de acordo com sua carga elétrica, onde a maioria dos ânions (cloretos, nitratos, sulfetos, silicatos) deslocam-se e dispersam-se na água, geralmente com pouco ou nenhum retardamento, enquanto que todos os

cátions, em maior ou menor grau, estão sujeitos à troca de íons e à adsorção na fração sólida do solo (Thomas & Hardgrove, 1984).

Mattiazzo & Andrade (2000) observaram diferenças na lixiviação de íons em função do tipo de solo, após a aplicação de biossólidos. Com a elevação do pH, houve o aumento na quantidade lixiviada de nitrogênio, atribuindo este fato ao aumento da nitrificação do nitrogênio amoniacal pela maior atividade microbiana. Por outro lado, este aumento do pH teve efeito direto no aumento de cargas negativas e na maior adsorção de  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  pelo solo.

No caso dos resíduos alcalinos, originados em indústrias de papel e celulose, em função de sua origem e processos no qual ocorrem aportes e trocas, como as reações de recuperação dos produtos químicos do licor de cozimento, é necessário o estudo dos efeitos do sódio no solo. Ao mesmo tempo, por se tratar de resíduo industrial, a avaliação da presença de contaminantes, especialmente de metais pesados, é essencial para que se possa fazer uma avaliação mais abrangente dos riscos.

### 2.7.1 Sódio

A estrutura de um solo depende do arranjo de suas partículas de argila. Conforme o tipo de íons que são adsorvidos na argila, suas partículas podem ser dispersas individualmente ou floculadas em unidades estruturais, apresentando o tamanho de vários milímetros, formando agregados.

Quando o solo se encontra com sua fração argila na condição floculada, apresenta uma coesão maior do que outro na condição dispersa. Esta condição é variável em função da separação entre as partículas, dependente da espessura da camada de cátions adsorvidos em volta de cada partícula. A superfície da partícula de argila carregada negativamente e a camada adjacente de cátions adsorvidos compõem a chamada dupla camada difusa (Sparks, 1995). Se as partículas estão bastante próximas, as forças atrativas de Van der Waals são predominantes e a argila é floculada. Se a camada de cátions adsorvidos é espessa e as partículas são separadas, as forças eletrostáticas de repulsão são predominantes e a argila está dispersa (Levy, 2000).

Na medida em que o cátion predominante na dupla camada for o íon  $\text{Na}^+$ , com grande raio hidratado, as partículas individuais de argila estarão mais afastadas, porque os íons  $\text{Na}^+$  são cercados por moléculas de água ou são hidratados, produzindo uma espessa dupla camada. Neste caso, as forças repulsivas entre as partículas carregadas negativamente são superiores às forças atrativas de Van der Waals, obrigando as partículas a se dispersarem (Curtin et al., 1994).

As forças de Van der Waals, por outro lado, aumentam rapidamente com a proximidade das partículas, quando os íons próximos das partículas forem tri ou divalentes como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Isto porque seus raios hidratados são menores, produzindo uma dupla camada menos espessa e uma maior proximidade entre as partículas. As forças atrativas passam a ser dominantes e as partículas de argila assumem uma conformação floculada. Tais solos são mais permeáveis e friáveis que os com argilas dispersas (Levy, 2000).

Curtin et al. (1994) também afirmam que o grau de dispersão da argila é determinado parcialmente pela interação entre a sodicidade do solos (fração de  $\text{Na}^+$  trocável) e a força iônica da solução do solo, sendo maior quando estão associados alta sodicidade com baixas concentrações de sais. Nesta condição, a dupla camada expande ao seu máximo e as forças repulsivas entre as partículas são muito mais fortes (Levy, 2000).

Para Mattiazzo–Prezotto & Glória (2000), o principal inconveniente do sódio é a remoção dos íons divalentes dos colóides do solo, notadamente o  $\text{Ca}^{2+}$ , ocasionando a dispersão de argilas e a conseqüente perda de porosidade e condutividade hidráulica dos solos.

Alguns autores (Rocca et al., 1993; Curtin et al., 1994; Black & Abdul-Hakim, 1984) indicam o valor de saturação de  $\text{Na}^+$  na CTC como uma referência do ponto em que esta dispersão ocorre. Solos com níveis elevados de  $\text{Na}^+$  adsorvido têm estrutura pobre, susceptibilidade ao encrostamento da superfície e baixa permeabilidade, tendendo a ser amorfos e duros quando secos (Curtin et. al., 1994).

A saturação por sódio na CTC representa a proporção da CTC ocupada por este cátion. Mattiazzo-Prezotto et al. (2000) consideram que quando 15 % ou mais do complexo sortivo estiver ocupado por  $\text{Na}^+$  podem

ocorrer fenômenos de dispersão de argila por influência deste cátion. Segundo os mesmos autores, este problema pode ser parcialmente contornado através do aumento do teor de cálcio do resíduo ou no solo, a fim de que a saturação de sódio se mantenha em níveis apropriados. Sparks (1995) também se refere a valores de saturação de  $\text{Na}^+$  maiores de 15 % para solos sódicos.

Rocca et al. (1993) estabelecem como referência valores entre 10 a 15% de  $\text{Na}^+$  na CTC, como limite para que possa ocorrer dispersão de argilas por influência do sódio. Fontona et al. (2001) referem a presença de mais de 5% de  $\text{Na}^+$  no complexo de troca como indicativo de risco na promoção da dispersão de argilas. Maltz et al. (1999) adotaram índices mais restritivos, com 5% de  $\text{Na}^+$  presente no resíduo como limite para seu uso no solo.

Black & Abdul-Hakim (1984) sugerem que as condições físicas indesejáveis podem se desenvolver nas camadas superficiais de solos a partir de 5 % de  $\text{Na}^+$  trocável, no entanto, também afirmam que com menos de 15% de  $\text{Na}^+$  trocável uma parcela desses efeitos danosos pode ser atribuída ao próprio impacto da chuva. Os mesmos autores estabelecem que a combinação de altos teores de  $\text{Na}^+$  trocável (> 15%) e baixa concentração de sais como indicadora de solos com estabilidade estrutural pobre.

Do ponto de vista físico, dois aspectos podem trazer preocupação em relação à interação resíduo:solo: a salinidade total e os teores de  $\text{Na}^+$ . A salinidade excessiva pode reduzir a germinação e o crescimento, enquanto o alto teor de  $\text{Na}^+$  e, em menor grau, de  $\text{K}^+$ , podem causar dispersão de partículas do solo, empobrecimento da estrutura do solo e redução das taxas de infiltração de água (Stewart & Meek, 1977).

A concentração de cada sal no decantado do resíduo pode fornecer uma informação importante para estimar os efeitos salinos no solo, como as mudanças no  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  trocáveis (Sparks, 1995). O teor de  $\text{Na}^+$  trocável em relação a  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis, é usado para calcular a razão de adsorção de sódio (RAS), conforme a equação:

$$\text{RAS} = \text{Na}^+ / [(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / 2]^{1/2} \quad (8)$$

Esta razão é utilizada para expressar a atividade relativa do íon  $\text{Na}^+$  nas reações de troca com o solo. Geralmente há o equilíbrio entre Ca e Mg, assim como entre Na e K nos resíduos sólidos. Entretanto, pode haver excesso de  $\text{Na}^+$  trocável, que, em última instância, pode ser lixiviado, assim como haver o

efeito de práticas de manejo que podem manter o teor de Na em concentrações baixas (Stewart & Meek, 1977).

Por outro lado, Carpenedo (1985) cita, entre outros métodos diretos de avaliação da estrutura do solo, a estabilidade de agregados em água, característica para determinados grupos de solos, particularmente os latossolos. Com a aplicação do resíduo, além da presença de  $\text{Na}^+$  e sua conhecida tendência a aumentar a dispersão, alteram-se alguns fatores que influenciam diretamente esta estrutura, como o pH, que com sua elevação provoca maior repulsão entre as partículas, pelo aumento da eletronegatividade das micelas de argila, compensadas em parte pelo aumento de cátions, que, por intermédio das cargas positivas, atuam na formação dos agregados (Allison, 1968).

A lixiviação de sais solúveis dos resíduos é influenciada pelo tamanho das partículas, sendo mais rápida quanto menor for o tamanho de partícula. Os cátions monovalentes  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  são mais rapidamente lixiviados que os divalentes  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e os elementos-traço presentes nos resíduos.

### 2.7.2 Metais pesados

Na aplicação de resíduos sólidos no solo, uma das primeiras preocupações que surgem é quanto à possível acumulação de metais pesados, a partir das contribuições advindas do material ou das interações que ocorrem entre solo e resíduo.

Todos os solos naturalmente contêm níveis traços de metais e sua presença no solo não é um indicativo de contaminação. A concentração de metais em solos não contaminados, sem interferência antropogênica, é função primeiramente do material geológico de origem do solo e do grau de intemperização deste material (Andersson, 1989).

Os metais no solo podem estar nas formas solúvel, trocável, adsorvida especificamente pela fase sólida do solo, precipitada com outros componentes, complexada com a matéria orgânica ou componentes da biomassa. A imobilização de metais por mecanismos de adsorção e precipitação impede seu movimento em direção às águas subterrâneas (Mclean & Bledsoe, 1992). Sposito (1989) considera que para que haja movimentação e lixiviação de metais com sua entrada na cadeia alimentar é

necessário que os mesmos estejam presentes na solução do solo ou associados a partículas móveis.

Uma variedade de fatores ambientais afeta a biodisponibilidade dos contaminantes, incluindo o teor de matéria orgânica do solo, pH, poder tampão, teor de óxidos, temperatura, precipitação e o próprio processo natural de intemperismo (Cetesb, 1999). Além disso, as culturas e, muitas vezes, determinados cultivares, têm comportamento diferenciado quanto a sua capacidade de absorção de poluentes do solo (EPA, 2002).

O pH do solo é reconhecido como um fator de influência na disponibilidade de diversos metais pesados, interferindo diretamente na capacidade de adsorção pela fase sólida. Neste caso, a elevação do pH provoca o aumento na capacidade de adsorção de cátions, pelo aumento das cargas negativas no solo (Dudley et al., 1991). A solubilidade dos metais no solo depende da forma como se encontram, mas é uma característica diretamente afetada pelo pH. À medida que o pH aumenta, a solubilidade dos compostos de Cd, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn diminui, enquanto os compostos de As, Mo e Se tornam-se mais solúveis. O  $\text{Cr}^{3+}$  encontra-se na forma catiônica e sua solubilidade também diminui (Berton, 2000).

A inativação de cátions no solo é incrementada com a elevação do pH, o aumento da CTC, particularmente em solos com maior teor de matéria orgânica e argila, enquanto que para os ânions isto ocorre na presença de maiores teores de óxidos de Fe e Al e diminuição de pH (Sparks, 1995).

A concentração de metais na solução do solo é governada por um grande número de processos interrelacionados, incluindo a complexação orgânica e inorgânica e reações de oxidação/redução, de precipitação/dissolução e de adsorção/dessorção. Desta forma, o componente cinético, o qual muitas vezes é crítico para predizer o comportamento dos metais no solo, não é facilmente determinado (Mclean & Bledsoe, 1992). Para os mesmos autores, as reações de superfície dos metais com a fase sólida do solo dependem do tipo de ligações que se formam com os grupos funcionais, definidas como de esfera externa ou esfera interna. No primeiro caso, as interações, também chamadas de reações de troca, são mais fracas e ocorrem pela ligação da água de hidratação dos íons. Neste caso, a entrada de outros cátions, em concentração suficiente, pode causar deslocamento dos cátions

originalmente adsorvidos. Nas reações de esfera interna, as ligações são de caráter covalente e se dão diretamente com a superfície das partículas do solo, com uma energia de ligação bem maior, denominada de adsorção específica ou quimiossorção. Os metais adsorvidos desta forma são relativamente imóveis ou pouco afetados pelas altas concentrações de cátions como Ca, Na e Mg.

Assim como os solos apresentam teores diferenciados de metais pesados, de acordo com o material de origem e o grau de intemperismo a que foram submetidos (McBride, 1994), os corretivos obtidos por moagem de rochas calcárias também apresentam concentrações diferentes, de acordo com a sua origem. Barber (1984) cita que em uma avaliação para Pb, Cu, Zn e Mo com 112 amostras de calcário do Canadá, foram encontrados os seguintes intervalos de valores para cada um deles: Pb de 3 a 65 mg kg<sup>-1</sup>, Cu 5 a 20 mg kg<sup>-1</sup>, Zn 11 a 520 mg kg<sup>-1</sup>, Mo 0,4 a 7 mg kg<sup>-1</sup>.

As dificuldades na definição de concentrações-limite para os diferentes resíduos existentes estão associadas aos diferentes teores encontrados originalmente nos diversos solos, assim como em função das condições de manejo desses e do material a eles aplicado. Existe uma grande variabilidade nos limites estabelecidos nas legislações de vários países quanto à presença de metais pesados em materiais adicionados e aos teores permitidos para aplicação no solo, normalmente vinculados a resíduos específicos, como lodos de esgoto (Apêndice 9). A Comunidade Européia também procurou estabelecer para os países membros valores limite para concentrações em biosólidos para seu uso no solo, normalmente mais restritivos que os padrões adotados nos EUA (EPA, 2002).

Mattiazzo-Prezotto & Glória (2000) afirmam que em função do pouco conhecimento sobre o comportamento dos metais pesados, particularmente em condições de solos tropicais, as quantidades que podem ser seguramente adicionadas ao solo devem ser as mais conservadoras possíveis.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

Para atingir os objetivos propostos foram conduzidos dois experimentos individuais, denominados de Estudo I e Estudo II, cuja metodologia está descrita separadamente. No Estudo I foi avaliada a reatividade das frações granulométricas que compõem os resíduos na neutralização da acidez de um latossolo. No Estudo II foram avaliados os efeitos de doses dos resíduos em três solos de características distintas, com o resíduo em sua forma integral.

#### 3.1 Caracterização do resíduo

O resíduo alcalino utilizado no experimento foi obtido da indústria de Celulose e Papel Riocell S.A., localizada no município de Guaíba – RS, sendo composto de uma mistura física dos resíduos “dregs” e “grits” (Tabela 1).

Tabela 1 - Caracterização do resíduo dregs+grits (médias de duas repetições)

Determinação	Valor	Determinação	Valor
Umidade (a 105 °C), g kg <sup>-1</sup>	270	MgO total, g kg <sup>-1</sup>	14
pH	12,3	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total, g kg <sup>-1</sup>	9
Análise Granulométrica		K <sub>2</sub> O total, g kg <sup>-1</sup>	2
Fração > 2mm, %	32,2	Na total, g kg <sup>-1</sup>	32
Fração 0,84-2,0, %	32,5	Chumbo total, mg kg <sup>-1</sup>	15
Fração 0,30-0,84, %	21,9	Níquel total, mg kg <sup>-1</sup>	18
Fração < 0,30 mm, %	13,4	Cromo total, mg kg <sup>-1</sup>	12
Eficiência Relativa (ER), %	33,1	Cádmio total, mg kg <sup>-1</sup>	< 2
Valor de Neutralização (VN), %	98	Cobre, mg kg <sup>-1</sup>	52
PRNT, %	32,4	Zinco, mg kg <sup>-1</sup>	70
CaO total, g kg <sup>-1</sup>	560	Mercúrio total, µg kg <sup>-1</sup>	50

Estes resíduos foram misturados na proporção volumétrica de 2:1 na sua origem, compondo o material doravante chamado de resíduo dregs+grits. Logo após a coleta foram separadas duas amostras representativas da mistura para realização das análises de caracterização química e física.

### **3.2 Estudo I – Reatividade de frações granulométricas do resíduo na neutralização da acidez de um latossolo**

O experimento foi conduzido em vasos de plástico, em área aberta e cercada, sob condição de chuva natural, nas dependências do Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, durante o período de outubro de 2001 a junho de 2002.

#### **3.2.1 Caracterização do solo**

O solo utilizado no experimento foi um Latossolo Vermelho distrófico (LVd), coletado no município de Três Barras – SC, correspondente a Unidade de Mapeamento Canoinhas (Brasil, 1973). Foi utilizado o solo da camada superficial de 0–20 cm.

Após a coleta, em junho de 2001, o solo foi seco à sombra, sendo posteriormente homogeneizado e tamisado em peneira com malha 8 mm. Este solo apresenta as mesmas características do solo LVd que foi utilizado no Estudo II.

#### **3.2.2 Separação e caracterização das frações granulométricas do resíduo**

O resíduo dregs+grits é descartado na sua condição natural com cerca de  $270 \text{ g kg}^{-1}$  de umidade, tendo sido posteriormente seco em estufa a  $65^{\circ}\text{C}$ , para permitir a separação das frações granulométricas por peineramento mecânico.

Após a secagem, foram separadas as frações granulométricas, de acordo com a metodologia descrita para análise física de calcários (Tedesco et al., 1995) com utilização de um conjunto de peneiras vibratórias automáticas, durante 5 minutos. As frações obtidas foram: fração  $> 2 \text{ mm}$  (peneira ABNT 10), fração  $2,00\text{--}0,84 \text{ mm}$  (peneira ABNT 10–20), fração  $0,84\text{--}0,30 \text{ mm}$

(peneira ABNT 20–50) e fração < 0, 30 mm (peneira ABNT 50). Depois da separação, foi coletada uma amostra representativa de cada fração para análise de composição química, conforme descrito no item 3.4.2.1.

### 3.2.3 Tratamentos e delineamento experimental

Os tratamentos adotados consistiram da aplicação isolada das frações granulométricas do resíduo dregs+grits, com base em seu VN; do resíduo em sua forma integral, com base no VN e no PRNT; além do padrão  $\text{CaCO}_3+\text{MgCO}_3$  (razão molar 3:1), utilizado como referência, sendo ainda mantida uma testemunha, sem aplicação de resíduo. A inclusão do tratamento com base no PRNT teve o objetivo de avaliar a adequação da adoção deste índice para determinação das doses de resíduo a serem aplicadas, em razão das características físicas próprias deste tipo de material. O delineamento experimental utilizado foi de blocos completamente casualizados, com 3 repetições. Um resumo dos tratamentos é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Descrição dos tratamentos avaliados no Estudo I

Código	Descrição dos tratamentos	Tamanho de partículas (mm)	Peneira ABNT (nº)
Test.	Testemunha (sem resíduo)	–	–
Padrão	$\text{CaCO}_3+\text{MgCO}_3$ (3:1)	Pó	–
DG VN	Dregs+Grits Integral (VN)	Mistura de frações	Não peneirado
DG <0,30	Dregs+Grits < 0,30	< 0,30	< 50
DG 0,30-0,84	Dregs+Grits 0,30-0,84	0,30-0,84	50-20
DG 0,84-2,00	Dregs+Grits 0,84-2,00	0,84- 2,00	20-10
DG > 2,00	Dregs+Grits > 2,00	> 2,00	>10
DG PRNT	Dregs+Grits integral (PRNT)	Mistura de frações	Não peneirado

### 3.2.4 Implantação e condução do experimento

As unidades experimentais foram constituídas por vasos de plástico, com capacidade para 2 litros. No fundo vaso foi colocada pequena camada de brita, para facilitar a saída do excesso de água pelos dois furos de drenagem

existentes. O experimento foi conduzido em área aberta, em local com incidência direta de luz e sujeito a precipitações pluviométricas.

Os materiais correspondentes aos tratamentos foram adicionados ao solo e homogeneizados manualmente na camada de 0–20 cm, antes do envazamento. Logo após, o solo foi acomodado manualmente nos respectivos vasos, de forma a se obter a densidade original do mesmo a campo.

Inicialmente os vasos foram irrigados até o solo atingir cerca de 70% de sua capacidade de campo, permanecendo em incubação por 30 dias. Após a incubação, foi feita a semeadura de quatro sementes de milho híbrido (AG-303) por vaso, com desbaste aos 5 dias, conduzindo-se 2 plantas até os 21 dias após a semeadura.

A adubação em todos os tratamentos foi realizada com fertilizante NPK, tendo como base a análise inicial do solo, seguindo as recomendações da Comissão... (1995) para a cultura de milho em primeiro cultivo.

Foram realizadas irrigações somente para repor a umidade suficiente para manutenção do desenvolvimento normal das plantas. Após a colheita, os vasos foram mantidos no mesmo local até os 180 dias, recebendo as precipitações pluviométricas incidentes sobre no local.

### 3.2.5 Amostragem do solo

Além da amostragem inicial do resíduo, da caracterização das frações granulométricas e do solo original utilizado no experimento, foram realizadas duas amostragens de solo para determinações de laboratório.

A primeira amostragem de solo foi feita com auxílio de trado calador, na camada de 0–20 cm, aos 50 dias após a adição dos tratamentos, quando do corte da massa verde das plantas de milho de cada vaso. Aos 180 dias após a adição dos tratamentos, foi feita uma segunda amostragem de solo, também utilizando trado calador, na mesma camada de solo de cada vaso.

### 3.2.6 Extração da solução do solo

Uma parte da amostra obtida aos 50 dias foi utilizada para extração da solução do solo, com o objetivo de avaliar a solubilização de íons sob influência das diversas frações granulométricas. A solução foi extraída pelo método da centrifugação, conforme descrito no item 3.4.2.3.

### **3.3 Estudo II - Utilização do resíduo na correção da acidez de três solos**

O experimento foi conduzido em colunas de PVC, em área aberta e cercada, sob condição de chuva natural, nas dependências do Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, durante o período de dezembro de 2001 a agosto de 2002.

#### **3.3.1 Caracterização dos solos**

Foram utilizados três solos com características físico-químicas distintas, sendo um Latossolo Vermelho distrófico (LVd), um Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd<sub>1</sub>) e um Argissolo Vermelho distrófico típico (PVd<sub>2</sub>), pertencentes às Unidades de Mapeamento Canoinhas (SC), Bom Retiro (RS) e São Jerônimo (RS), respectivamente (Brasil, 1973 ; Streck et al., 2002).

Os solos foram coletados em julho de 2001, em áreas que apresentavam vegetação nativa. A coleta foi feita em duas profundidades, de 0–20 cm e de 20–50 cm, separadamente. Após a coleta, os solos foram distribuídos sobre lona plástica para leve secagem à sombra e posteriormente tamisados em peneira de 8 mm de abertura, para permitir maior homogeneização e facilitar a recomposição do perfil no vaso .

Antes do envazamento dos solos, foram coletadas amostras, conforme metodologia descrita em 3.3.4., para caracterização física e química das camadas de 0–20 cm e de 20–50 cm.

A caracterização do solo foi feita para os diversos parâmetros apresentados na Tabela 3, para cada uma das camadas dos três solos utilizados.

#### **3.3.2 Tratamentos e delineamento experimental**

Os tratamentos adotados (Tabela 4) consistiram na aplicação do resíduo dregs+grits como é naturalmente descartado, em quantidades equivalentes a 0; 0,5; 1,0 e 2,0 vezes a dose de corretivo necessária para atingir pH 6,0, na camada de 0–20 cm, conforme o método SMP (Comissão..., 1995), para cada um dos solos utilizados no experimento (Tabela 3).

Tabela 3 - Caracterização dos solos utilizados, nas camadas de 0–20 e de 20–50 cm, em sua condição original (médias de 2 repetições)

Parâmetros	LVd		PVd <sub>1</sub>		PVd <sub>2</sub>	
	0-20 cm	20-50 cm	0-20 cm	20-50 cm	0-20 cm	20-50 cm
Argila, g kg <sup>-1</sup>	400	460	100	170	260	440
pH (H <sub>2</sub> O)	4,3	4,4	4,4	4,3	4,5	4,1
Índice SMP	4,4	4,4	6,3	6,0	5,5	5,2
P (Mehlich-1), mg dm <sup>-3</sup>	2,1	2,2	1,6	1,1	3,0	3,4
K (Mehlich-1), mg dm <sup>-3</sup>	40	9	11	9	120	128
M.O., g kg <sup>-1</sup>	64	44	7	6	26	17
Al troc, cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	5,3	3,3	0,6	0,8	0,8	1,6
Ca troc, cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	1,2	0,7	0,5	0,4	1,9	1,6
Mg troc, cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	0,3	0,3	0,3	0,2	0,7	0,7
K troc. cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	0,1	0,02	0,03	0,02	0,30	0,32
Al+H, cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	18,1	15,1	2,7	3,6	5,6	7,3
CTC, cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	19,8	16,1	3,6	4,2	8,5	10,0
Sat. bases (V), %	8	6	23	15	34	26
Sat. alumínio (m), %	23,3	20,4	16,9	19,0	9,4	16,0
Na troc., mg dm <sup>-3</sup>	24	8	1	1	13	5
B ext., mg dm <sup>-3</sup>	0,9	0,6	0,4	0,4	0,5	0,4
S ext, mg dm <sup>-3</sup>	12,0	9,2	6,1	6,8	0,7	7,9
Mn ext, mg dm <sup>-3</sup>	46	9	7	7	17	4
Zn ext., mg kg <sup>-1</sup>	48	56	4	4	14	13
Cu ext., mg kg <sup>-1</sup>	40	44	3	6	4	7
Cd ext., mg kg <sup>-1</sup>	<1	< 1	<1	<1	<1	<1
Cr ext., mg kg <sup>-1</sup>	73	68	6	8	24	30
Ni ext., mg kg <sup>-1</sup>	37	18	4	4	5	4
Pb ext., mg kg <sup>-1</sup>	20	24	5	5	<5	17
Hg ext., mg kg <sup>-1</sup>	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
Nec. calc., t ha <sup>-1</sup> para pH 6,0	21,0	21,0	1,2	2,8	5,8	8,0

As doses de resíduo foram estabelecidas com base no seu valor de neutralização (VN), em substituição ao índice PRNT, apenas com correção da umidade, considerando-se a matéria seca do resíduo.

Foi estudado ainda um tratamento com resíduo dregs+grits na dose equivalente a 1,0 SMP sem receber a adubação NPK, utilizada para os demais tratamentos, para permitir a avaliação do efeito fertilizante do material. Foi adotado também um tratamento referência, com base na mistura de  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  (relação molar 3:1), além de um tratamento testemunha, sem correção.

Tabela 4. Descrição dos tratamentos avaliados no Estudo II

Identificação	Tratamentos
Test.	Testemunha
Padrão	$\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$
DG 0,5	Dregs+grits 0,5 SMP
DG 1,0	Dregs+grits 1,0 SMP
DG 2,0	Dregs+grits 2,0 SMP
DG 1,0 SF	Dregs+grits 1,0 SMP sem adubação

### 3.3.3 Instalação e condução do experimento

As unidades experimentais foram constituídas de colunas de PVC com 0,20 m de diâmetro e 0,60 m de altura, com capacidade para aproximadamente  $15,4 \text{ dm}^3$  de solo, descontada a camada de drenagem na base. Esta camada, situada na parte inferior de cada vaso, foi constituída de brita graduada, com um furo de saída onde foi conectada uma mangueira de silicone para coleta da água de percolação, ligada a um recipiente de plástico com capacidade para 500 mL de percolado.

Sobre a camada de brita, foi colocada uma tela plástica com abertura de 2 mm, permitindo a livre drenagem da água e evitando a obstrução prematura do sistema de drenagem pelo movimento do solo colocado sobre a brita. Sobre esta tela, foi acondicionada a camada de solo de 20 a 50 cm, que

não recebeu nenhum tratamento, exceção do cuidado em reproduzir no vaso a densidade próxima da original de cada solo. Sobre a camada inferior de solo foi colocada uma tela plástica com abertura de 2 mm, para permitir sua separação da camada superior (0–20 cm), de forma a facilitar o manuseio do material por ocasião das amostragens. Na camada superior foi feito manualmente a incorporação e homogeneização dos tratamentos, deixados incubar por 30 dias antes do primeiro cultivo. Desde a adição dos tratamentos as colunas ficaram a céu aberto, expostas às condições naturais de clima.

Aos 30 dias após a adição dos tratamentos, foi feita a semeadura de milho, com 4 sementes por vaso, desbastadas para 2 plantas por vaso, posteriormente. Este cultivo foi conduzido até os 35 dias, quando foi feito o corte para determinação da matéria seca. A adubação utilizada foi feita com NPK conforme a recomendação da Comissão...(1995) para a cultura de milho em 1º cultivo, com base na análise de solo da camada de 0–20 cm.

Após 10 dias do corte do primeiro cultivo foi feita a segunda semeadura de milho, também se conduzindo duas plantas por vaso. O cultivo foi conduzido por 52 dias, quando foi realizado o corte para determinação da matéria seca.

Foi então realizado novo cultivo, de aveia preta, aos 135 dias da adição dos tratamentos, conduzindo-se sete plantas por vaso. Não foi realizada adubação, aproveitando-se o efeito residual da adubação realizada para o milho. A aveia preta foi conduzida por 100 dias realizando-se o corte da massa verde e determinação da matéria seca e análise de tecido vegetal.

#### 3.3.4 Amostragens

As amostragens foram divididas em três grupos: solo, planta e água de percolação, realizadas em diferentes oportunidades.

As amostragens de solo foram realizadas em quatro ocasiões, aos 30, 60, 120 e 240 dias da adição dos tratamentos, para a camada de 0–20 cm e em uma única ocasião, aos 240 dias, para a camada de 20–50 cm. As amostragens foram realizadas com trado calador em 4 pontos diferentes do vaso (subamostras), em formato de cruz, em ambas profundidades.

As amostras de 30, 60 e 120 dias foram usadas para análise de pH, índice SMP, macronutrientes e outras variáveis correlatas. As amostras de 240

dias foram usadas para determinação de pH, índice SMP, macronutrientes, micronutrientes, metais pesados e estabilidade de agregados.

A amostragem da água de percolação foi feita mensalmente em 3 ocasiões, de acordo com a incidência de precipitações pluviométricas sobre o experimento. Foram feitas coletas nos meses de março, abril e maio durante o 2º cultivo de milho. De cada coleta foi retirada uma alíquota de 10 % do volume, que foi preservada e depois utilizada para compor uma amostra composta para determinação dos elementos desejados.

No caso do tecido, foi feita a amostragem dos 3 cultivos realizados, para determinação de matéria seca, sempre em corte total da massa verde da parte aérea. Para determinações de composição química foi utilizada a massa seca de aveia, cortada uma única vez aos 100 dias.

### **3.4 Determinações analíticas**

Os procedimentos a seguir descritos foram usados, se pertinentes, em ambos os estudos (I e II).

#### **3.4.1 Preparação das amostras**

O preparo das amostras adotado foi o mesmo para todas as coletas, de acordo com o tipo de material a ser analisado.

As amostras de solo foram secas em estufa a 40-45°C, imediatamente após a coleta, e posteriormente tamisadas em peneira de malha 2 mm, para uniformizar o material e evitar, quando da moagem, interferências de grânulos do resíduo incorporado aos tratamentos.

As amostras de tecido foram secas em estufa a 65°C até peso constante, sendo posteriormente pesadas, moídas em moinho tipo Wiley e passadas em peneira de 0,5 mm.

As amostras de água de percolação foram coletadas em frascos tipo PET de 500 mL, sendo a alíquota de 10 % de cada coleta retirada e preservada em geladeira, para constituir a amostra composta final.

Em todos os casos, utilizaram-se metodologias descritas em Tedesco et al. (1995).

### 3.4.2 Determinações químicas

#### 3.4.2.1 Resíduo

As determinações feitas neste estudo para o resíduo dregs+grits foram: valor de neutralização (VN), eficiência relativa (ER), PRNT, teor de umidade e teores de cálcio e magnésio totais, conforme Tedesco et al. (1995); teores de fósforo, potássio e sódio totais por digestão com  $H_2O_2$  e  $H_2SO_4$ , conforme descrito por Tedesco et al. (1995); teores de metais pesados (Cu, Zn, Cd, Ni, Cr, Pb e Hg) totais por digestão ácida, conforme método EPA 3050B para sedimentos, lodos e solos (EPA, 1996).

#### 3.4.2.2 Solo

As determinações para a camada superior (0–20 cm) e inferior (20–50 cm) do solo foram as seguintes: pH em  $H_2O$  relação 1:1, determinado segundo a metodologia descrita por Tedesco et al. (1995); cálcio, magnésio, alumínio e manganês trocáveis extraídos com solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , conforme descrito por Tedesco et al. (1995), sendo a determinação do  $Al^{3+}$  feita por titulometria e de Ca, Mg e Mn por espectrofotometria de absorção atômica; fósforo, potássio e sódio extraídos por ácido duplo (Mehlich–1), conforme Tedesco et al. (1995), sendo a determinação de P feita por espectrofotometria de absorção e de K e Na por fotometria de chama.

Para fins de comparação, com base nos valores de pH atingidos em cada época, foi calculado o índice de eficiência de reação para cada tratamento, considerando-se 100% o valor de pH obtido para o padrão  $CaCO_3+MgCO_3$ .

Os metais Cd, Cr, Ni, Pb, Cu e Zn totais foram determinados por digestão ácida sucessiva, em chapa aquecida, conforme método EPA 3050B (EPA, 1996). Foram utilizados ácido nítrico concentrado, seguido de peróxido de hidrogênio e ácido clorídrico. O extrato foi avolumado com água deionizada em balões volumétricos de 100 mL. As determinações dos elementos nos extratos foram feitas em espectrofotometria de absorção atômica.

#### 3.4.2.3 Solução do solo

Para extração da solução do solo (Estudo I), as amostras de solo foram peneiradas em malha de 2 mm, acondicionados em tubos de PVC de 20

mm de diâmetro e 10 cm de comprimento com fundo fechado com papel filtro. Os tubos ficaram imersos em água por 24 horas, sendo a água absorvida por capilaridade até a capacidade de campo. A solução do solo foi então extraída por centrifugação a 4.000 rpm, por 30 minutos, conforme descrito em Wolt (1994). Nos extratos foram feitas determinações de pH e condutividade elétrica. O  $\text{Al}^{3+}$  foi determinado por titulometria; Ca e Mg foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica, K e Na por fotometria de chama, e P por espectrofotometria de absorção, conforme descrito por Tedesco et al. (1995).

#### 3.4.2.4 Água de percolação

As determinações nas águas de percolação foram feitas diretamente no material coletado, sem necessidade de tratamento para clarificação das amostras, que se encontravam bastante límpidas, não causando interferência nas leituras. Os valores de pH e condutividade elétrica foram determinados diretamente sobre as amostras, sem diluição, conforme Tedesco et al. (1995).

As determinações de Ca, Mg, K, Na, Cr, Ni, Cd, Pb, Cu e Zn foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica, conforme Tedesco et al. (1995).

#### 3.4.2.5 Tecido de plantas

No tecido, a determinação de nitrogênio total foi feita por destilação e titulometria no extrato de digestão úmida (água oxigenada, ácido sulfúrico e mistura de digestão), conforme descrito em Tedesco et al. (1995).

As determinações de Ca, Mg, K, Na, S, Cr, Ni, Pb, Cd, Zn e Cu totais foram realizadas no extrato por espectrofotometria de absorção atômica, após digestão ácida nítrico-perclórica em bloco digestor, conforme descrito por Tedesco et al. (1995).

### 3.4.3 Determinações físicas

#### 3.4.3.1 Estabilidade de agregados

Com o objetivo de estudar os efeitos da presença de sódio sobre a estabilidade estrutural dos solos, em razão da presença deste elemento poder incrementar a dispersão de partículas de argila, foram conduzidos ensaios de

estabilidade de agregados, em amostras coletadas da camada de 0–20 cm das colunas do Estudo II.

Para esses ensaios, foram selecionados apenas dois dos três tipos de solo que fizeram parte do delineamento experimental, Latossolo Vermelho distrófico (LVd, unidade Canoinhas) e Argissolo Vermelho distrófico típico (PVd<sub>2</sub>, unidade São Jerônimo), pelo seu teor mais elevado de argila. O outro solo, Argissolo Vermelho distrófico arênico, (PVd<sub>1</sub>, unidade Bom Retiro), pelo seu alto conteúdo de areia, não possui agregados que resistam à manipulação e, portanto, não foi considerado neste caso.

A metodologia adotada para a avaliação de alterações nas condições físicas foi a do índice DMP de agregados do solo em água (Kemper & Chepil, 1965 – adaptado). As amostras coletadas foram secas ao ar e passadas em peneira de 7,960 mm de malha para homogeneização. Foram então tomadas 50 g de cada amostra, que foram colocadas sobre um conjunto de peneiras sobrepostas, do maior para o menor diâmetro, com malhas de abertura de 4,760; 2,000; 1,000; 0,500 e 0,250 mm, respectivamente.

Logo após, as amostras foram submersas em água por 5 segundos, quando então foram colocadas no aparelho de oscilação, de forma que o nível da água ficasse 1,0 cm acima do fundo da peneira superior, cobrindo a amostra, que ficou imersa por 10 minutos de forma estática. O aparelho foi acionado por mais 10 minutos, reproduzindo o movimento oscilatório, dentro d'água. Passado este período, as peneiras foram retiradas, deixando-se escorrer o excesso de água dentro dos baldes. O material retido em cada peneira foi retirado e transferido individualmente para latas de alumínio, identificadas e levadas à estufa para secagem a 105 °C por 24 horas. O material foi posteriormente pesado, descontando-se a umidade ainda contida no solo no início do ensaio.

A distribuição percentual dos agregados nas diferentes classes foi calculada pela razão entre a quantidade de material retido em cada peneira e a quantidade total de solo de cada amostra, expressando-a em termos de diâmetro médio ponderado (DMP), em unidades de mm, conforme descrito por Kemper & Chepil (1965).

### **3.5 Análise estatística**

O delineamento experimental foi o de blocos completamente casualizados com 3 repetições, sendo que cada unidade foi representada por uma coluna de solo ou vaso

Foi feita análise de variância para os atributos investigados, com o objetivo de verificar a existência de interação nas causas de variação entre os tratamentos e solos. Para avaliação das diferenças entre as médias, foi utilizado o Teste de Tuckey, ao nível de 5% de probabilidade.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A discussão dos resultados terá como enfoque principal as relações entre o resíduo aplicado e o sistema solo-água-planta em seus diversos aspectos. Os resultados do trabalho experimental serão apresentados e discutidos na mesma seqüência dos estudos realizados, divididos em 2 seções distintas. Na primeira seção serão abordados os aspectos relativos à reatividade das frações granulométricas do resíduo no solo que foram objeto do Estudo I e a discussão sobre as limitações na adoção dos índices e metodologia de avaliação de calcários agrícolas, como referência para definição de doses de resíduos alcalinos a serem aplicadas ao solo.

Na segunda seção serão tratados os resultados obtidos no Estudo II, discutindo-se os dados referentes a camada de 0–20 cm, de três solos distintos, na qual foram incorporados os tratamentos, e os dados da camada de 20–50 cm, onde são avaliados os efeitos do deslocamento de produtos da reação no perfil dos solos estudados.

A abordagem será feita a partir de características específicas dos resíduos, passando por aspectos agronômicos e possíveis implicações ambientais de sua utilização no solo, procurando-se, na parte final do trabalho, articular esses diversos aspectos, com o objetivo de estabelecer referências que balizem a aplicação deste material em solos agrícolas.

É importante ressaltar as limitações impostas pelas unidades experimentais e a necessária transposição criteriosa dos resultados para o campo, na medida em que as condições são mais controladas e a incorporação do resíduo ao solo foi manual, o que permite a mistura mais homogênea do que com aplicação mecanizada a campo, podendo-se, portanto, obter uma resposta mais efetiva.

#### 4.1 Estudo I – Reatividade de frações granulométricas do resíduo na correção da acidez de um latossolo

##### 4.1.1 Composição química das frações granulométricas do resíduo

Um dos problemas na definição de valores que sirvam de referência para a aplicação do resíduo dregs+grits é a sua heterogeneidade, com presença de frações mais grossas, às quais se atribui baixa eficiência relativa nos ensaios físicos utilizados para determinação do índice PRNT para corretivos de acidez do solo.

A existência de compostos orgânicos e inorgânicos residuais do licor de cozimento no resíduo, aliada aos ciclos de secagem e umedecimento, pode provocar um reagrupamento de partículas, originalmente finas, em pequenos agregados que resistem à separação mecânica por peneiramento. Isto pode originar uma distribuição granulométrica de partículas, quando procedida à análise do material segundo metodologia usada para calcários, que não corresponde ao seu real comportamento no solo. Ainda que a moagem prévia do material possa contornar em parte este problema, apresenta limitações quanto à relação custo:benefício e ao desgaste de equipamentos, além de significar uma operação e custos adicionais.

A caracterização química das frações granulométricas, apresentada na Tabela 5, indica valores semelhantes quanto ao seu VN, enquanto os

Tabela 5 – Características químicas das frações granulométricas do resíduo (médias de 2 repetições)

Determinações	Frações granulométricas				
	> 2mm	0,84-2,0	0,30-0,84	< 0,30mm	Integral
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total, g kg <sup>-1</sup>	8,8 d	12,0 a	12,0 a	9,7 b	9,5 c
K <sub>2</sub> O total, g kg <sup>-1</sup>	2,2 a	1,2 c	1,0 d	1,4 b	1,3 bc
Na total, g kg <sup>-1</sup>	18,0 b	14,0 c	10,0 d	14,0 c	32,0 a
CaO total, g kg <sup>-1</sup>	530,0 b	550,0 ab	470,0 c	460,0 c	560,0 a
MgO total, g kg <sup>-1</sup>	16,0 ab	14,0 b	15,0 ab	17,0 a	14,0 b
VN, %	95,0 b	96,0 ab	98,0 a	97,0 ab	98,0 a

Médias seguidas pela mesma letra, na linha, não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tuckey ( $p < 0,05$ ).

compostos de cálcio apresentam maior concentração nas frações grossas, provavelmente pela maior presença de “grits” nessas frações.

A concentração de Mg é relativamente baixa e quase sem diferenças entre as frações. Os teores de sódio e potássio, mais elevados na fração grossa, podem ser atribuídos à maior presença de compostos residuais da queima do licor nos agregados dessas frações. A concentração de Na, por outro lado, foi superior no resíduo integral em relação ao teor encontrado nas frações individuais. O teor de fósforo foi inferior na fração mais grossa em relação às demais, mas semelhante ao resíduo na sua forma integral.

#### 4.1.2 Fatores da acidez do solo

Os resultados apresentados na Figura 2 mostram que em todas as faixas granulométricas houve a neutralização da acidez do solo aos 180 dias da aplicação, com a elevação do pH a valores acima de 6,0, em todos os tratamentos, exceto a testemunha.

Os tratamentos (padrão, DG <0,3 e DG 0,3–0,84) representando as frações mais finas, reagiram rapidamente no solo e já aos 50 dias tinham elevado o pH acima de 6,0, que era o valor inicialmente esperado.

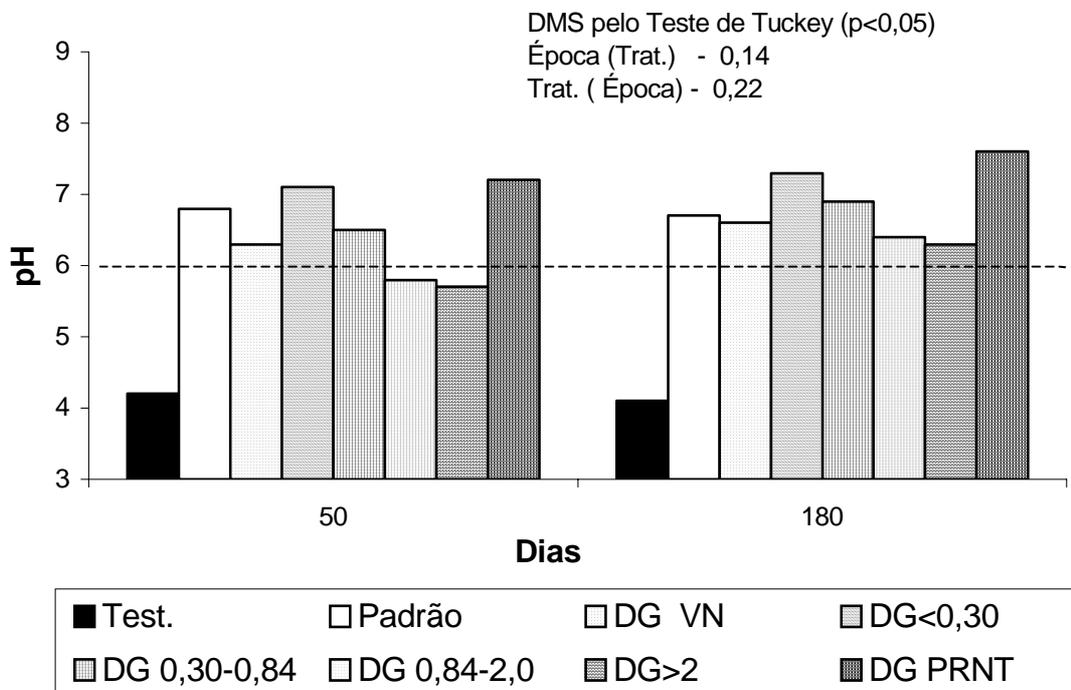


Figura 2 - Valor de pH (H<sub>2</sub>O) do solo LVd, aos 50 e 180 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições).

O tratamento DG PRNT, com o resíduo em sua forma integral com base em seu PRNT, também atingiu valor elevado de pH, provavelmente pela presença significativa de frações finas, em função da maior dose aplicada (Apêndice 2).

Esses resultados confirmam, resultados obtidos por diversos autores (Volkweiss, 1989; Thomas & Hardgrove, 1984; Barber, 1984; Zancanaro, 1996) de que a dissolução do calcário no solo é proporcional à área superficial das partículas. Outros fatores, no entanto também interferem, como o tipo do solo e taxa de difusão de íons.

Tedesco & Zanotto (1978), estudando a utilização do resíduo “grits”, sem mistura com “dregs”, avaliaram a reatividade de diversas frações granulométricas do resíduo para elevação do pH a 6,0, obtendo para as frações < 0,30 mm resultados semelhantes ao padrão de  $\text{CaCO}_3$  em pó. Os mesmos autores sugeriram sua utilização como corretivo de acidez do solo, porém mencionam a necessidade de secagem e moagem prévias do material.

Por outro lado, se a existência de uma fração mais fina, de reação mais rápida é importante, também é desejável o efeito residual do corretivo, que pode ser obtido por frações mais grossas, de dissolução mais prolongada.

Natale & Coutinho (1994) obtiveram para o tratamento com partículas de 0,3 a 0,6 mm, aos 30 meses, o mesmo valor de pH que a fração <0,3 mm, com tendência ao aumento de pH. Em outro trabalho, as partículas <0,3 mm apresentaram tendência de perda de efeito no período avaliado de 18 a 30 meses (Zancanaro, 1996).

Nas frações mais grossas (DG >2,00 e DG 0,84–2,00) pode ser observada inicialmente uma reação mais lenta, mas aos 180 dias também tinham propiciado valores de pH superiores a 6,0. Alcarde & Bellingieri (1982) obtiveram valor de ER(%) para as frações mais grossas maior do que o esperado teoricamente, obtendo para a fração entre a peneira 05–10 uma ER de 7,4 enquanto a esperada era zero e para a fração retida entre peneira 10–30 a ER obtida foi de 37,6 e a esperada, 35. Zancanaro (1996), trabalhando com frações de calcário, também encontrou para a ER das partículas entre 0,84–2,00 valor superior ao de 20%, adotado pela legislação atual, enquanto para as partículas entre 0,84 e 0,30 mm, o índice de 60% mostrou-se adequado.

Comparando o índice de eficiência de reação dos tratamentos com DG em relação ao tratamento padrão  $\text{CaCO}_3+\text{MgCO}_3$  (Figura 3), observou-se a redução das diferenças ao longo do período experimental. O tratamento DG PRNT apresentou valores significativamente maiores que os outros tratamentos. Os tratamentos DG <0,30 e DG PRNT, já aos 50 dias, atingiram valores significativamente superiores ao padrão, mantendo-se esta diferença também aos 180 dias, quando também os tratamentos DG 0,30-0,84 e DG VN foram similares ao tratamento padrão. As frações mais grossas, embora atingissem aos 180 dias valores de pH superiores a 6,0, apresentaram índices de eficiência de reação inferiores ao padrão.

A resposta verificada na fase inicial pode ser atribuída à ação da fração mais fina do resíduo DG, mantendo a tendência de elevação do valor de pH ao longo do tempo pelo efeito residual das frações mais grossas, quando o tratamento padrão já apresentava tendência de decréscimo.

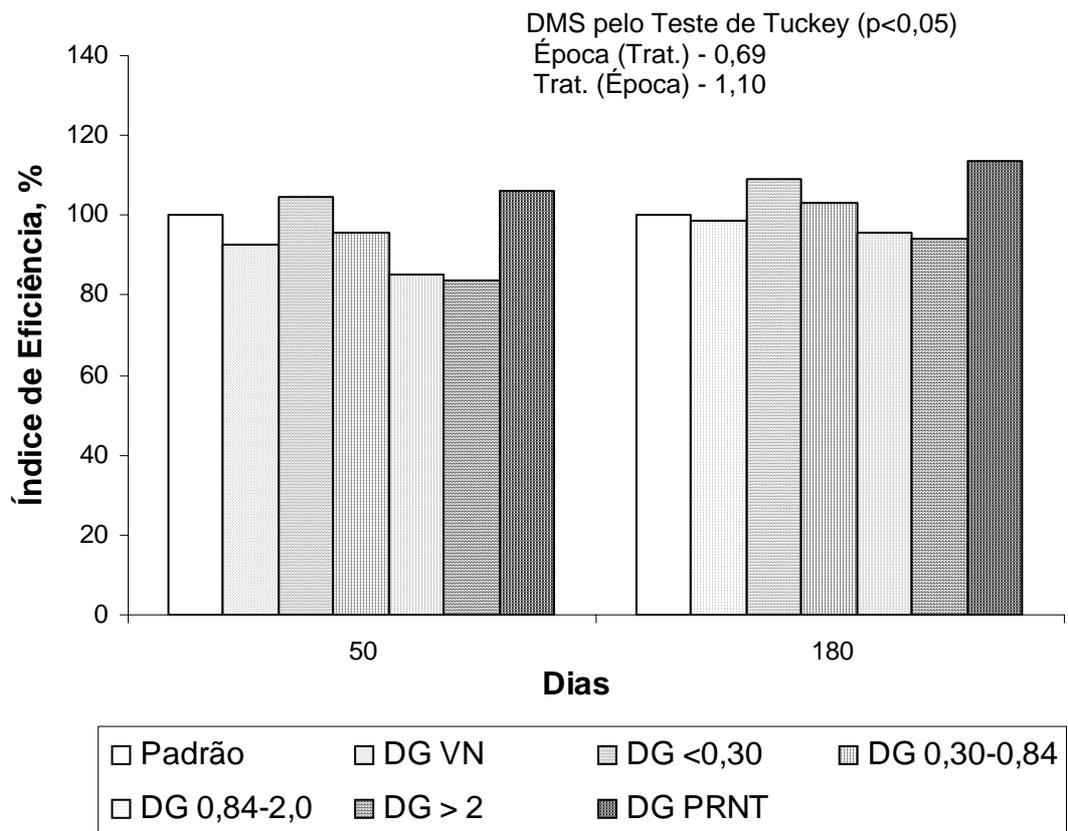


Figura 3 – Índice de eficiência de reação das frações de DG em relação ao tratamento padrão para os valores de pH do solo LVd, aos 50 e 180 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições).

Desta forma, a presença de um material, como o resíduo dregs+grits, constituído de uma mistura de frações, pode aliar uma neutralização da acidez bastante rápida pela ação das partículas finas a um efeito residual mais prolongado, pela dissolução mais lenta das demais frações.

O teor de alumínio trocável, bastante elevado na condição natural do solo, foi neutralizado após a aplicação dos tratamentos, independente da fração do resíduo aplicada, conforme se observa na Tabela 6. Na medida em que o pH foi aumentado em todos os tratamentos, à exceção da testemunha, o Al trocável foi conseqüentemente neutralizado, confirmando a indicação de Volkweiss (1989), de que acima do valor de pH 5,5, o teor de  $Al^{3+}$  é insignificante, pela baixa solubilidade dos oxi-hidróxidos de alumínio, formas dominantes nesta condição de pH.

Na Tabela 6, observa-se a concentração dos principais cátions trocáveis. O teor de  $Ca^{2+}$  aumentou significativamente em todos os tratamentos em relação à testemunha, indicando um efeito de massa do cálcio na ocupação dos sítios de troca. Nas frações mais finas, de dissolução mais rápida, este teor foi maior, assim como no tratamento com base no PRNT, pela maior quantidade aplicada. A CTC do solo, a partir da incorporação dos tratamentos também aumentou significativamente, principalmente nos tratamentos DG

Tabela 6 – Teores de cátions trocáveis, CTC, saturação por  $Na^+$  na CTC e saturação por bases (V) no solo LVd aos 50 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições)

Tratamentos	Ca	Mg	Al	Na	CTC	Sat $Na^+$	V
	-----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----				----- % -----		
Testemunha	1,5 d	0,7 c	3,5	0,11 d	16,4 d	0,69 e	15,9 c
Padrão	13,4 c	4,6 b	0,0	0,15 cd	20,7 c	0,74 e	89,8 ab
DG VN	15,0 c	6,2 a	0,0	0,40 b	25,6 b	1,56 c	86,0 ab
DG < 0,30	19,8 a	4,5 b	0,0	0,46 b	26,8 ab	1,70 c	93,7 a
DG 0,30-0,84	16,9 b	6,1 a	0,0	0,30 c	26,7 ab	1,13 d	88,8 ab
DG 2,0-0,84	12,4 c	3,5 b	0,0	0,47 b	20,1 c	2,24 b	79,5 b
DG > 2	12,6 c	4,6 b	0,0	0,47 b	22,7 bc	2,09 b	79,3 b
DG PRNT	19,9 a	6,1 a	0,0	1,20 a	29,2 a	4,12 a	94,2 a

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem significativamente entre si, pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

PRNT, DG <0,30 e DG 0,30–0,84, pela reação mais rápida em relação aos demais tratamentos.

O teor de  $Mg^{2+}$  trocável, no período de 50 dias, também aumentou significativamente, ainda que o resíduo possua baixos teores de magnésio, constituindo-se em um corretivo de natureza calcítica. Os resultados contrariam as expectativas iniciais, de elevação da relação Ca:Mg, que em alguns solos pode ser uma limitação na utilização do resíduo como corretivo. Por outro lado, pode indicar, conforme sugere Barber (1984), uma maior solubilidade dos compostos de magnésio em relação ao cálcio, o que provocaria uma maior presença deste na fase inicial de reação, com tendência ao aumento da relação Ca:Mg com o passar do tempo.

Em relação ao sódio, presente em concentração relativamente alta no resíduo, pode-se observar a elevação significativa de sua concentração no solo e da saturação por Na na CTC em todos os tratamentos com as frações granulométricas do resíduo, particularmente as mais grossas e no tratamento DG PRNT que apresentavam mais Na em sua composição, em relação ao padrão e à testemunha. No tratamento DG PRNT os índices de Na foram superiores aos demais tratamentos, chegando a cerca de 4% da saturação por Na, o que pode implicar em competição com outros cátions e provocar riscos de dispersão de argila. A saturação por bases da CTC (V) aumentou significativamente em todos os tratamentos em relação à testemunha, particularmente nos tratamentos DG PRNT e DG <0,30, que se destacaram dos demais.

Em relação ao teor de potássio, observou-se maior teor para os tratamentos padrão com  $CaCO_3+MgCO_3$  e também DG VN, porém todos os tratamentos podem ter tido influência da adubação com NPK utilizada, com aumento significativo em relação à testemunha (Apêndice 2).

O fósforo também apresentou valores médios a altos para a classe de solo estudada, aparentemente não sofrendo influência do tamanho das partículas. Pode-se, neste caso, sugerir a influência dos aportes via adubação e pelas quantidades adicionadas via resíduo (Apêndice 2).

#### 4.1.3 Solução do solo

Os valores para as principais variáveis de interesse na solução do solo são apresentados na Tabela 7. Em todos os tratamentos, independentemente da fração utilizada, ocorreu a elevação do pH da solução do solo, sendo que nos tratamentos padrão, DG < 0,30 mm e DG PRNT os valores de pH chegaram próximos a 7,0, bem acima do esperado, podendo influenciar de forma negativa a disponibilidade de alguns elementos.

O teor de Ca dissolvido foi maior, particularmente nas frações mais grossas (DG 0,84-2,00 e DG > 2,00) e com destaque no tratamento com DG PRNT, provavelmente pela maior quantidade de grits nestas frações e de Ca aplicado via resíduo. Já o teor de Mg, como esperado, foi significativamente maior no tratamento com Padrão, seguida pelas frações mais grossas (DG 0,84-2,00 e DG > 2,00) e pelo resíduo DG VN.

Para o fósforo, foi observada a predominância de valores mais elevados nas frações mais finas, provavelmente pela rápida ação na neutralização da acidez e liberação de P adsorvido na condição de baixo pH, já que esta avaliação foi feita aos 50 dias, embora o maior valor tenha sido encontrado novamente no tratamento DG PRNT, em função da dose aplicada.

Tabela 7 – Composição da solução do solo aos 50 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições)

Tratamentos	pH	CE.	Ca	Mg	K	Na	P	Al
		mS cm <sup>-1</sup>	-----mg L <sup>-1</sup> -----					
Testemunha	4,7 d	0,51 d	121 e	7,7 c	22,7 a	18,6 cd	0,38 e	0,68
Padrão	7,0 a	0,63 c	206 d	22,7 a	11,7 d	12,9 d	2,23 b	<0,22
DG VN	6,7 b	0,78 bc	271 c	8,9 b	14,9 b	29,1 c	1,86 b	<0,22
DG < 0,30	6,9 a	0,68 c	272 c	4,1 d	9,8 g	26,7 c	2,48 b	<0,22
DG 0,30 – 0,84	6,7 b	0,78 bc	281 c	7,1 c	10,7 e	24,2 c	2,23 b	<0,22
DG 0,84 – 2,00	6,2 c	0,92 b	329 b	9,9 b	9,9 g	38,4 b	0,93 d	<0,22
DG > 2	6,2 c	0,89 b	306 b	9,1 b	10,2 f	38,3 b	1,47 c	<0,22
DG PRNT	6,9 a	1,31 a	394 a	5,3 d	13,4 c	109,8 a	3,78 a	<0,22

Médias seguidas pela mesma letra, nas colunas, não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Para o K, observou-se em geral a redução do teor presente na solução em relação à testemunha, fato este que pode ser atribuído ao aumento das cargas negativas e da adsorção deste elemento pela fase sólida do solo, além da maior absorção pelas plantas nos tratamentos com correção de acidez.

Por outro lado, o teor de sódio determinado na solução no tratamento DG PRNT foi três vezes maior que os outros tratamentos. Este fato indica, mais uma vez, a dificuldade de se utilizar a mesma metodologia de análise de calcários para resíduos com valor de neutralização elevado, mas de composição física heterogênea, que induz à aplicação de doses acima das necessárias.

O alumínio, com exceção da testemunha, foi neutralizado e reduzido a valores inferiores ao nível de detecção do método, em razão da elevação do pH em todos os tratamentos.

De maneira geral, pode-se observar que na solução do solo o tratamento DG PRNT apresentou os maiores valores para praticamente todos os parâmetros estudados, elevando a concentração dos principais cátions e também do P, porém também excessivamente o teor de Na e a condutividade elétrica.

#### **4.2 Estudo II - Utilização do resíduo na correção da acidez de três solos**

No segundo estudo, desenvolvido em colunas, foram avaliadas doses do resíduo dregs+grits (DG), com base no seu valor de neutralização, sobre características químicas e físicas de três tipos de solos, em comparação com corretivo de acidez padrão ( $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ , relação molar 3:1) e testemunha sem correção. As avaliações foram feitas em diferentes períodos (30, 60, 120 e 240 dias) na camada de 0–20 cm, que recebeu a aplicação direta do resíduo, e aos 240 dias na camada de 20–50 cm que não recebeu a adição direta dos resíduos e demais tratamentos, mas que pode ser afetada ao longo do tempo pela presença do resíduo na camada superficial e deslocamento no perfil pelo movimento da água, das raízes de plantas e demais organismos do solo.

#### 4.2.1 A correção da acidez do solo

Um dos primeiros aspectos observados na aplicação de resíduos sólidos no solo são as mudanças que ocorrem no pH, que provocam alterações nos equilíbrios químicos e nas interações entre as fases sólida e líquida do solo.

Quando se trata de resíduos alcalinos, como dregs+grits, com presença significativa de compostos neutralizantes, os efeitos sobre o pH e a acidez dos solos são ainda mais significativos e ponto de partida para o entendimento das reações que sua aplicação provocam no solo (Pepin & Colmen, 1984). Essas reações são diretamente dependentes do tipo de solo, estágio de intemperismo, teores de matéria orgânica e de alumínio trocável, que determinam o poder tampão de cada solo, expresso pela acidez potencial, resultando em maior ou menor demanda por oxidrilas capazes de neutralizar o hidrogênio dissociado da fase sólida para a solução do solo.

A correção da acidez na camada de 0–20 cm, a partir da aplicação do resíduo, em graus diferentes, ocorreu para todos os solos e tratamentos, com exceção da testemunha (Figura 4).

Os resultados apresentados para os três diferentes solos usados neste trabalho permitem observar a evolução do pH do solo ao longo do tempo, a partir da reação do resíduo com as partículas do solo, e a adoção do valor de neutralização do material para a definição da dose aplicada para cada solo. As respostas à aplicação do resíduo foram diferenciadas para cada tipo de solo, em função das diferenças de poder tampão e de necessidade de calagem definida pelo do método SMP.

Observa-se que para o solo LVd, com alto teor de matéria orgânica e alumínio trocável e que recebeu alta dose de corretivo, já aos 30 dias o tratamento padrão se sobressaiu aos demais, elevando o pH para 6,6, enquanto o tratamento DG 2,0, ou seja o dobro da dosagem recomendada, foi o que mais se aproximou atingindo pH 6,3. Ao longo do tempo, o tratamento padrão foi decrescendo até atingir pH 6,1 aos 240 dias. A rápida reação deste tratamento na fase inicial pode ser atribuída à maior área superficial específica do material e seu maior contato com as partículas de solo, resultado de sua granulometria bastante fina, conforme afirmam Tedesco & Gianello (2000).

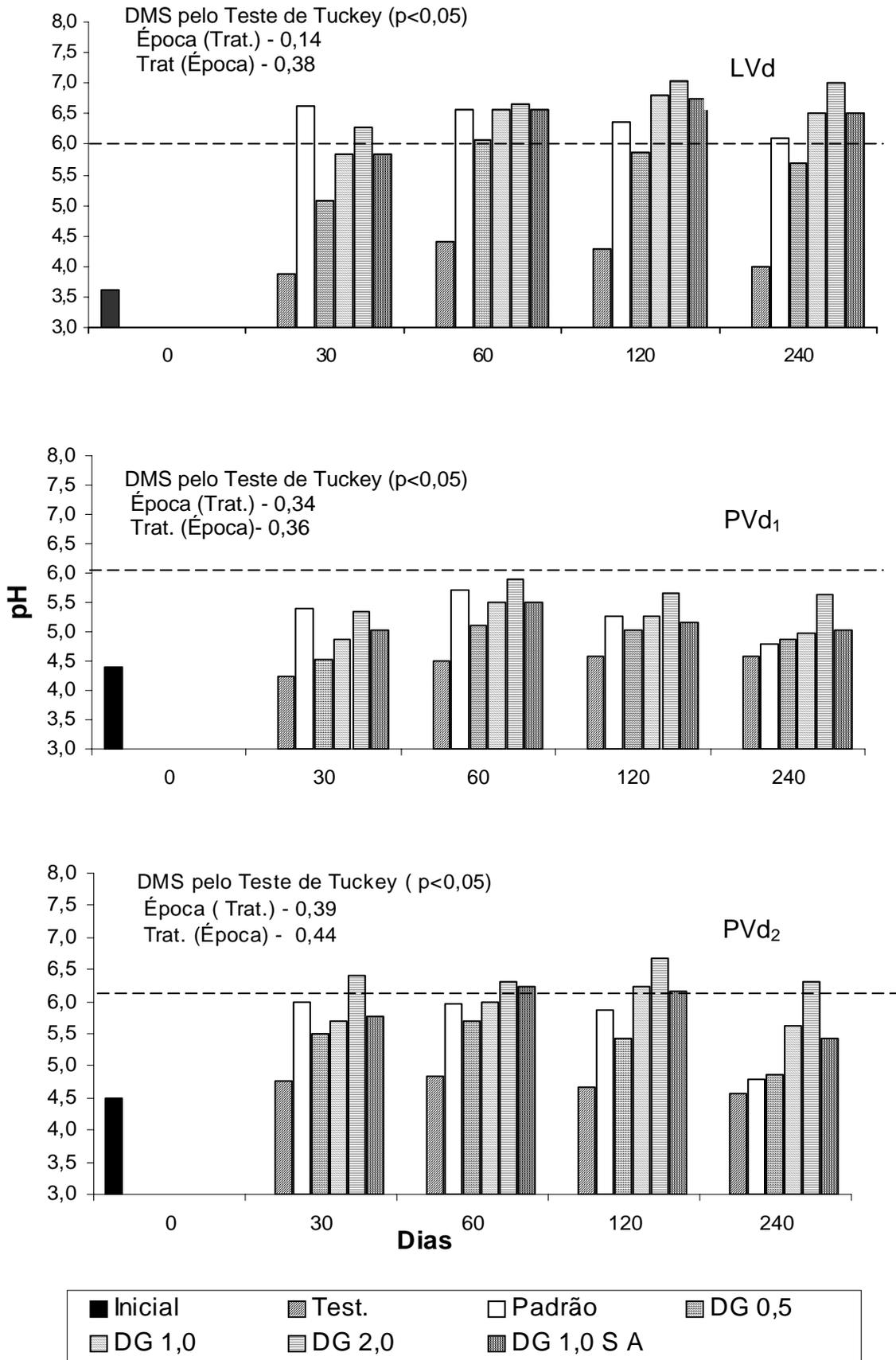


Figura 4 – Valor de pH na camada de 0–20 cm dos solos LVd, PVD<sub>1</sub> e PVD<sub>2</sub> no período de 0 a 240 dias após a aplicação dos tratamentos (médias de três repetições).

Percebe-se que a resposta do resíduo na dose DG 1,0 foi um pouco mais lenta, mas sempre crescente, e que aos 60 dias já tinha alcançado o mesmo valor de pH que o tratamento padrão, atingindo pH 6,6. Provavelmente, neste caso, as frações mais finas reagiram rapidamente no solo. Ao longo do tempo, o pH manteve-se elevado, em valores superiores ao padrão, estabilizando aos 240 dias acima de pH 6,0, resultado da dissolução progressiva dos agregados maiores. Mesmo a dose DG 0,5 do resíduo, aos 60 dias, atingiu o pH desejado, porém ao longo do tempo o valor de pH caiu abaixo de 6,0, aos 120 e 240 dias.

No solo PVd<sub>1</sub>, as doses aplicadas de acordo com a recomendação da Comissão... (1995) foram baixas e insuficientes para a elevação do pH ao nível desejado, em todos os tratamentos. O comportamento geral dos tratamentos, no entanto, foi semelhante ao observado em LVd, com reação mais rápida do padrão em relação ao DG 1,0 e perda de eficiência ao longo do tempo quando, provavelmente, sofreu os efeitos de lixiviação dos produtos da reação por ação da água percolada no perfil. Neste solo, o tratamento que se diferenciou significativamente e elevou o pH do solo próximo a 6,0 foi o DG 2,0, com o dobro da dosagem recomendada.

No solo PVd<sub>2</sub>, que recebeu dose intermediária, os tratamentos, com exceção do DG 2,0 SMP, não foram eficientes na manutenção do pH acima de 6,0 ao longo do período observado. Os resultados apresentados pelos tratamentos DG 1,0 SMP e padrão foram muito semelhantes até os 120 dias, quando então o padrão apresentou valores inferiores a 5,0, enquanto DG 1,0 SMP manteve-se acima de pH 5,5.

Os resultados obtidos no tratamento padrão considerado com PRNT 100%, em relação ao DG 1,0 SMP com base no VN, apresentaram comportamento semelhante no que diz respeito à elevação do pH ao longo da condução do experimento. Esses resultados podem justificar a maior adequação do uso do VN para materiais com a característica dos resíduos alcalinos, na determinação da dose a ser aplicada, em substituição ao PRNT. A utilização do VN é uma tentativa de contornar a desuniformidade física do resíduo e a existência de grânulos que dificultam a análise física do material, atribuindo-lhe baixa eficiência relativa e, conseqüentemente, baixo valor de PRNT, que pode indicar doses excessivas do material corretivo.

O índice de eficiência de reação dos tratamentos com aplicação do resíduo DG em relação ao tratamento padrão para os três solos estudados pode ser observado na Figura 5. No solo LVd, o padrão reagiu mais rápido nos primeiros 30 dias, diferenciando-se significativamente dos demais tratamentos. Na segunda amostragem, aos 60 dias, os tratamentos DG 1,0 e DG 1,0 SF igualaram-se ao tratamento padrão, enquanto o DG 2,0 suplantou significativamente os demais, tendência que se manteve até o final do período experimental. A partir dos 120 dias, todos os tratamentos com resíduo DG, exceção da metade da dose recomendada, DG 0,5, foram superiores ao padrão, mantendo-se esta condição até o final do experimento.

A dissolução mais lenta do resíduo em relação ao tratamento padrão parece ser compensada nas fases seguintes, ao contrário do padrão, que aparentemente sofre uma redução do seu efeito.

No solo PVd<sub>2</sub>, o tratamento DG 2,0, desde a primeira amostragem (30 dias), foi significativamente superior aos demais tratamentos, resultado que se manteve até o final do período experimental. Os demais tratamentos com DG paulatinamente foram suplantando o padrão, chegando ao final do experimento com DG 1,0 e DG 1,0 SF, significativamente superiores ao padrão. No solo PVd<sub>1</sub>, não foram observadas diferenças significativas entre os tratamentos, provavelmente pelas pequenas doses aplicadas ao solo.

Conforme Volkweiss (1989), ácidos fracos reagem lentamente e exigem uma neutralização prolongada, ou seja, a necessidade de que os H<sup>+</sup> em solução sejam removidos paulatinamente na medida em que são dissociados, principalmente da matéria orgânica.

O fato de o resíduo em sua forma integral ser representado por uma mistura de diferentes frações pode atribuir-lhe, principalmente em solos com alto poder tampão, uma característica favorável associada ao seu poder residual, que resulta em uma maior capacidade de atuar na neutralização da acidez de forma mais prolongada.

As modificações na camada de 20–50 cm passam a ser mais perceptíveis e significativas a longo prazo, particularmente no caso de compostos de dissolução lenta ou de baixa mobilidade presentes no resíduo.

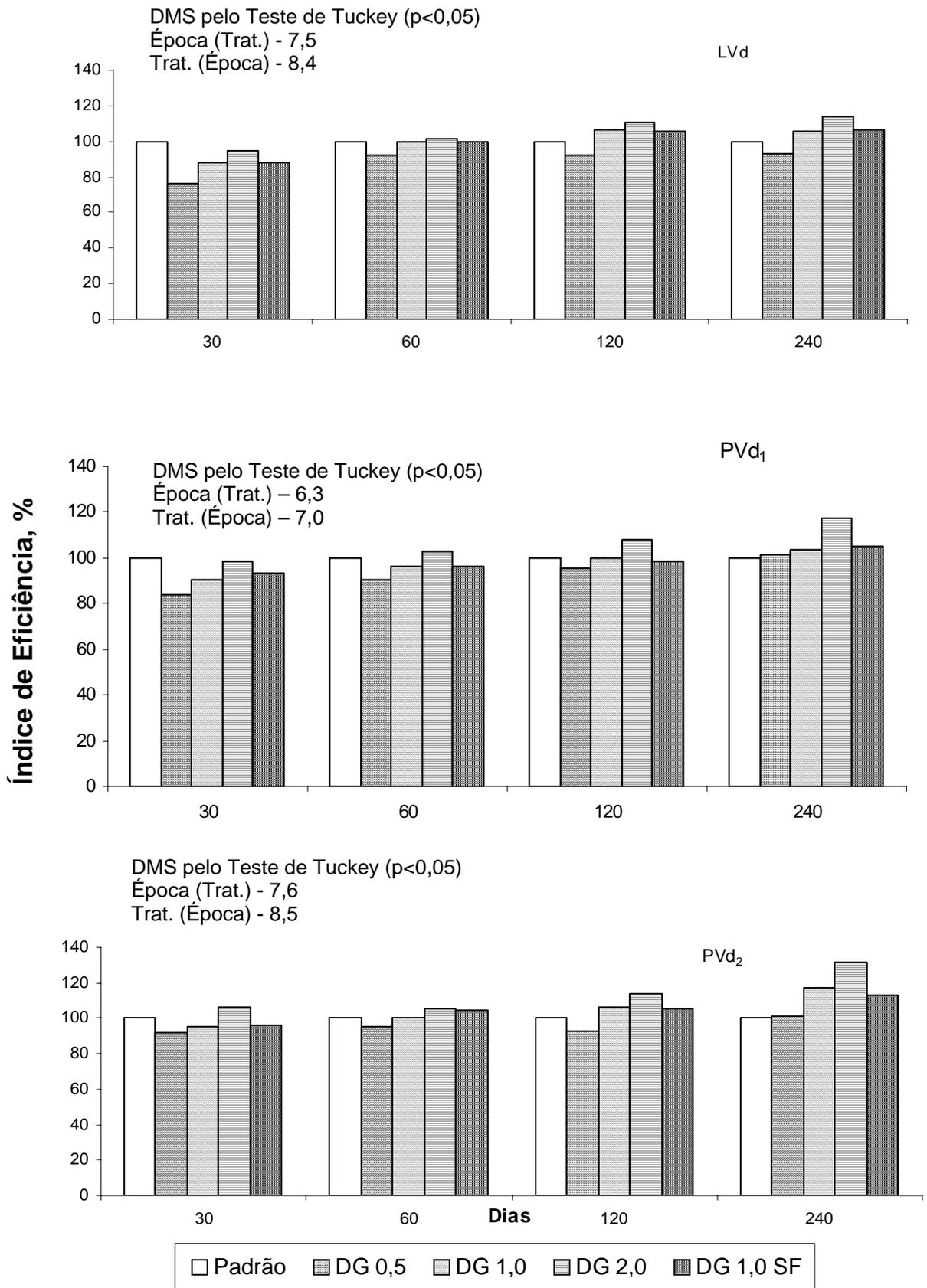


Figura 5 – Índice de eficiência de reação dos tratamentos com DG em relação ao tratamento padrão nos solos LVd, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub> ao longo do período experimental (médias de três repetições).

Desta forma, as alterações de pH nesta camada (Figura 6) ocorrem de forma mais lenta e passam gradualmente a interferir em profundidade na solubilidade de elementos tóxicos, como o  $\text{Al}^{3+}$  trocável, criando um ambiente mais favorável ao desenvolvimento radicular. Em função deste efeito de mais longo prazo, a amostragem de solo nesta camada foi realizada apenas ao final do período experimental, aos 240 dias da adição dos tratamentos.

Os tratamentos causaram modificações do valor de pH na camada de 20 –50 cm ao longo deste período, com efeitos significativos na redução da acidez nesta camada de solo. Os tratamentos DG 2,0 SMP, DG 1,0 SMP e padrão apresentaram resultados semelhantes, com pequena superioridade para o tratamento com maior dose, elevando o pH acima de 5,0 nos solos LVd e PVd<sub>2</sub>, e próximo a 5,0 no solo PVd<sub>1</sub>, o que pode ser atribuído à menor dose aplicada neste último solo.

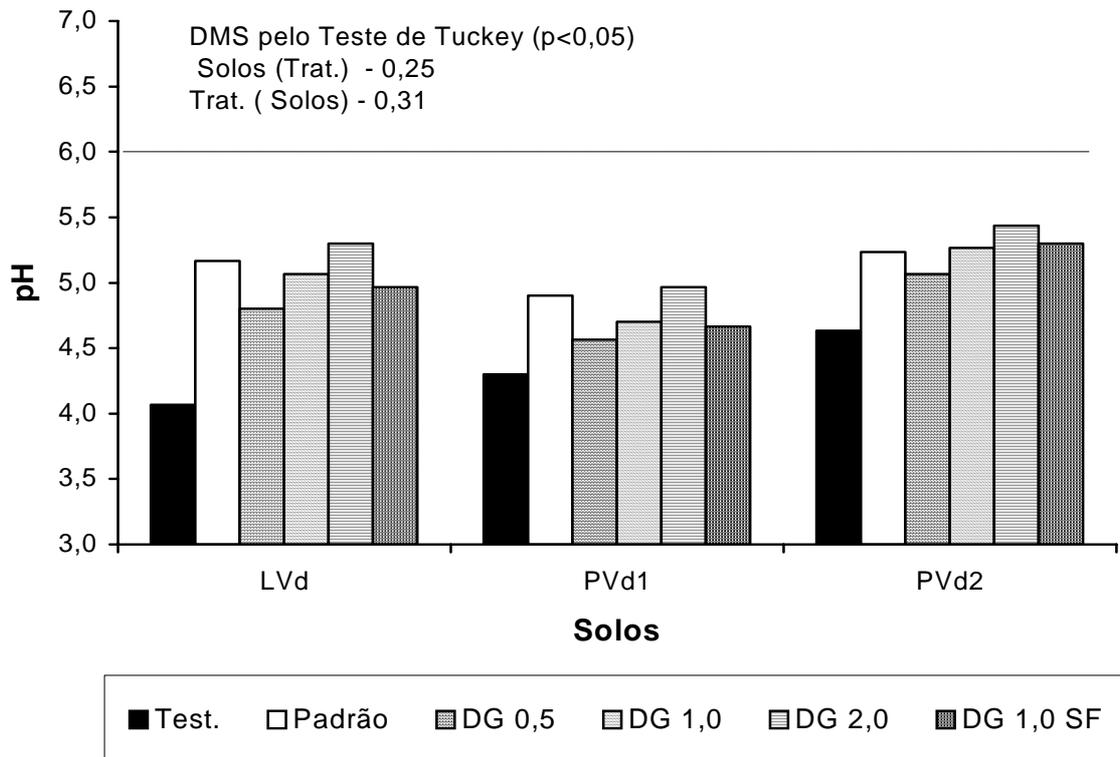


Figura 6 – Valor de pH ( $\text{H}_2\text{O}$ ) na camada de 20–50 cm de profundidade os solos LVd, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub> aos 240 dias (médias de três repetições).

Estes resultados podem ser justificados pela ação da fração fina dos tratamentos com resíduo e também do padrão, com partículas que podem ser arrastadas ao longo da coluna pelo efeito da água de percolação, principalmente se tratando de um ambiente restrito como um vaso, atuando diretamente nesta camada de solo, o que foi constatado por Amaral (2002), que comprovou a descida de partículas finas de calcário aplicado na superfície, ao longo dos espaços porosos do solo até a profundidade de 20 cm.

#### 4.2.2 Teor de alumínio trocável

Os valores de  $Al^{3+}$  encontrados na camada de 0–20 cm após a adição dos tratamentos variaram principalmente em relação aos tipos de solos, conforme é possível observar na Tabela 8.

Solos com valores de pH iguais podem apresentar diferentes concentrações de  $Al^{3+}$  na solução do solo, devido às possíveis variações no teor de matéria orgânica, teor e tipo de argila, saturação por bases, etc., o que permitiria estabelecer diferentes valores de pH críticos para uma mesma cultura em solos diferentes (Kaminski, 1989).

Outro aspecto importante, do ponto de vista de toxidez de Al para as plantas, é a percentagem de saturação da CTC do solo por  $Al^{3+}$ , que pode em alguns casos dar mais indicações sobre a magnitude desta toxidez que o teor de  $Al^{3+}$  trocável no solo (Bohnen, 1995).

Ainda que o teor de  $Al^{3+}$  no LVd fosse inicialmente muito mais alto que nos solos PVD<sub>1</sub> e PVD<sub>2</sub>, as doses aplicadas em praticamente todos tratamentos foram suficientes para reduzi-lo ao nível aceitável para o crescimento da maioria das culturas agrícolas. As doses aplicadas no solo PVD<sub>1</sub> foram insuficientes para promover a neutralização prolongada do  $Al^{3+}$  trocável. No final do período de 240 dias, o valor de  $Al^{3+}$  neste solo voltou à condição inicial, sem aplicação dos tratamentos. Na medida em que a pequena quantidade aplicada neste solo sofreu os efeitos da lixiviação pela ação da água, o teor de  $Al^{3+}$  rapidamente se elevou. Isto está de acordo com outros autores (Volkweiss, 1989; Marschner, 1986), indicando que em valores de pH iguais ou acima de 5,5, o teor de  $Al^{3+}$  é insignificante, pela baixa solubilidade do  $Al(OH)_3$ , porém quando o pH diminui, este teor rapidamente se eleva.

Tabela 8 – Teor de alumínio trocável na camada de 0–20 cm nos solos LVd, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub>, ao longo do período experimental (média de três repetições)

Tratamentos	Inicial	30 dias	60 dias	120 dias	240 dias
-----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----					
<b>Solo LVd</b>					
Testemunha	4,6	4,3 a B	4,2 a B	4,9 a A	4,7 a A
Padrão	4,6	0,0 c A	0,0 c A	0,0 b A	0,4 b A
DG 0,5 SMP	4,6	0,4 b AB	0,5 b A	0,2 b AB	0,1 b B
DG 1,0 SMP	4,6	0,0 c A	0,0 c A	0,0 b A	0,0 b A
DG 2,0 SMP	4,6	0,0 c A	0,0 c A	0,0 b A	0,0 b A
DG 1,0 SMP SF	4,6	0,0 c A	0,0 c A	0,1 b A	0,0 b A
<b>Solo PVd<sub>1</sub></b>					
Testemunha	0,6	1,0 a A	1,0 a A	1,1 a A	0,8 a A
Padrão	0,6	0,1 c B	0,1 b B	0,5 b AB	0,6 a A
DG 0,5 SMP	0,6	0,5 b A	0,5 b A	0,5 b A	0,5 a A
DG 1,0 SMP	0,6	0,3 bc A	0,2 b A	0,2 bc A	0,4 a A
DG 2,0 SMP	0,6	0,2 bc B	0,2 b B	0,0 c B	0,6 a A
DG 1,0 SMP SF	0,6	0,3 bc A	0,3 b A	0,2 bc A	0,5 a A
<b>Solo PVd<sub>2</sub></b>					
Testemunha	0,8	0,6 a B	0,7 a B	1,4 a A	1,3 a A
Padrão	0,8	0,0 c B	0,1 b B	0,0 b B	0,2 bc A
DG 0,5 SMP	0,8	0,1 bc B	0,1 b B	0,2 b B	0,4 b A
DG 1,0 SMP	0,8	0,3 b A	0,2 b AB	0,0 b C	0,1 cd B
DG 2,0 SMP	0,8	0,0 c A	0,0 c A	0,0 b A	0,0 d A
DG 1,0 SMP SF	0,8	0,1bc A	0,1 b A	0,0 b A	0,1 cd A

Dentro de cada solo, médias seguidas de mesma letra, minúscula nas colunas e maiúsculas nas linhas, não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey (p < 0,05).

No solo PVd<sub>2</sub>, o Al trocável foi neutralizado em todos os tratamentos já aos 30 dias, mantendo-se nesta condição ao longo do período experimental, com pequenas variações. Aos 240 dias, no entanto, percebe-se tendência à elevação do teor de Al<sup>3+</sup>, particularmente nos tratamentos padrão e DG 0,5 SMP, resultados coerentes com a redução do pH ocorrida neste solo no mesmo período.

Na camada de 20–50 cm, em função da modificação de pH ocorrida, houve a redução correspondente de Al<sup>3+</sup> trocável, significativa nos solos LVd e

Tabela 9 – Teor de  $Al^{3+}$  trocável na camada de 20–50 cm nos solos LVd, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub> aos 0 e 240 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições)

Tratamentos	0 dias			240 dias		
	LVd	PVd <sub>1</sub>	PVd <sub>2</sub>	LVd	PVd <sub>1</sub>	PVd <sub>2</sub>
	----- cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----					
Testemunha	3,3	0,8	1,6	4,3 a	1,5 a	1,3 b
Padrão	3,3	0,8	1,6	0,8 cd	0,9 a	0,7 c
Dregs 0,5 SMP	3,3	0,8	1,6	2,4 b	1,3 a	1,7 a
Dregs 1,0 SMP	3,3	0,8	1,6	1,1 cd	0,9 a	1,0 bc
Dregs 2,0 SMP	3,3	0,8	1,6	0,5 d	0,8 a	0,5 c
Dregs 1,0 SMP SF	3,3	0,8	1,6	1,6 c	0,9 a	1,0 bc

Médias seguidas de mesma letra, na coluna, não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tuckey ( $p < 0,05$ ).

PVd<sub>2</sub>, principalmente para os tratamentos DG 2,0 SMP, DG 1,0 SMP e padrão (Tabela 9). No solo PVd<sub>1</sub> não foram observadas diferenças entre os tratamentos.

Essas concentrações de  $Al^{3+}$  trocável, encontradas na camada inferior já estabelecem um ambiente mais favorável ao desenvolvimento radicular em profundidade, favorecendo a exploração de um maior volume de solo pelas plantas.

#### 4.2.3 Teores de cálcio e magnésio trocáveis

As alterações provocadas no pH do solo pela neutralização da acidez após a aplicação de corretivos estabelecem um novo equilíbrio químico entre os diversos íons presentes, com especificidades para as características de cada tipo de solo, assim como em relação à solubilidade e aos mecanismos de troca entre as fases sólida e líquida. Por outro lado, além das alterações no pH do meio, a composição química do resíduo adicionado ao solo também interfere diretamente nos teores de cátions dissolvidos ao longo do tempo e na saturação por bases na CTC.

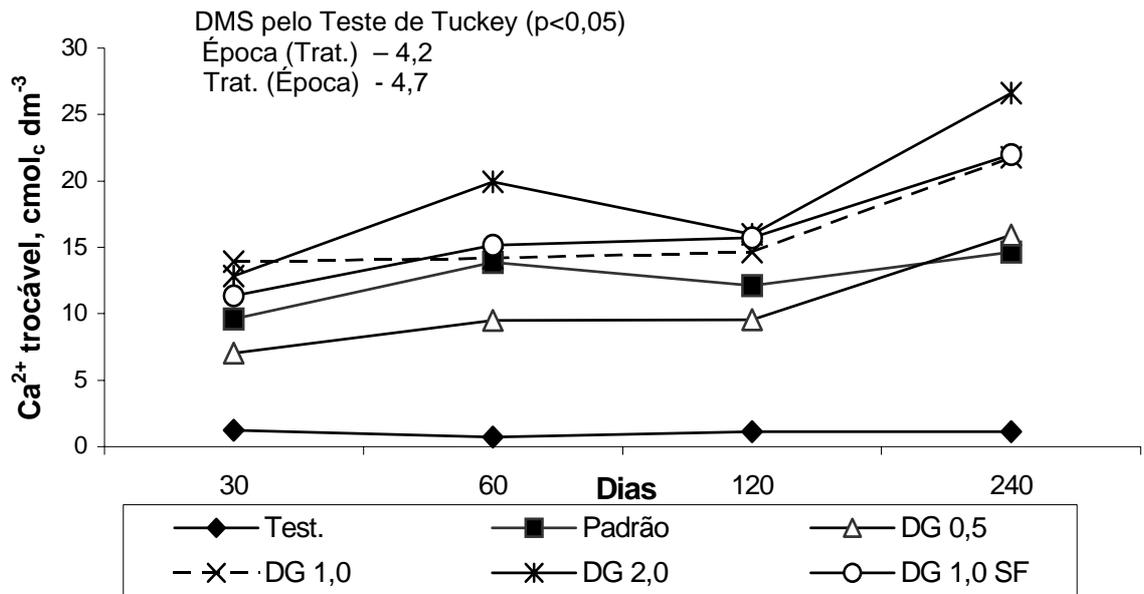


Figura 7 - Teor de  $\text{Ca}^{2+}$  trocável na camada de 0–20 cm no solo LVd durante o período experimental (médias de três repetições).

Barber (1984), cita o cálcio como o cátion dominante na fração trocável de muitos solos norte-americanos, sendo que somado ao magnésio atinge mais de 60 % da CTC em alguns solos com pH acima de 5,5. O fato de o resíduo alcalino utilizado ser rico em compostos de cálcio torna este elemento, um dos mais importantes na ocupação dos sítios de troca.

No caso de solos ácidos, entretanto, a CTC é menor e o teor de  $\text{Al}^{3+}$  é alto em pH abaixo de 5,0. Sendo o  $\text{Al}^{3+}$  um cátion mais competitivo que o  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , esses deixam de ser os cátions dominantes no complexo de troca (Fernandes, 1989). A calagem, além de neutralizar o  $\text{Al}^{3+}$ , contribui para o aumento dos teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , reduzindo desta forma a saturação por  $\text{Al}^{3+}$  na CTC do solo (Bohnen, 1995).

De maneira geral, apesar da diferença encontrada na camada de 0–20 cm para os valores absolutos, o comportamento do  $\text{Ca}^{2+}$  trocável ao longo do período experimental foi semelhante nos três solos estudados (Figura 7). Observou-se no LVd, já aos 30 dias, o aumento significativo nos teores de  $\text{Ca}^{2+}$ , particularmente nos tratamentos com DG, em relação à testemunha, mantendo uma tendência estável, com pequenas variações até os 120 dias, quando ocorreu um novo pico na curva de  $\text{Ca}^{2+}$  trocável, com aumento significativo dos tratamentos DG 1,0 SMP e DG 2,0 SMP em relação aos demais. Esses resultados na fase inicial, podem ser atribuídos à rápida reação

das frações finas do resíduo, atuando na neutralização da acidez, provocando a rápida dissolução dos compostos de  $\text{Ca}^{2+}$ , até atingir um novo equilíbrio, que manteve-se durante os primeiros 120 dias. Na fase seguinte, provavelmente o grande poder tampão deste solo, pode ter provocado a redução de pH entre 120 e 240 dias, elevando a demanda por oxidrilas, o que favoreceu a dissolução do material, elevando os seus valores, até novo ponto de equilíbrio.

Stevens & Blanchar (1992) sugerem que o aumento da quantidade dissolvida está relacionado à remoção dos produtos já dissolvidos junto às partículas de calcário pela movimentação da água no solo. A reação seria resultado da difusão e do movimento dos produtos de dissolução durante a percolação.

Os resultados encontrados estão de acordo com os obtidos por Oliveira & Pavan (1998), em trabalho realizado com dregs+grits em um Latossolo Vermelho escuro álico, na região de Ponta Grossa-PR. Estes autores encontraram concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  na dose de resíduo equivalente a 100% do H+Al, significativamente superiores às proporcionadas pelos calcários calcítico e dolomítico, usados como comparação, atribuindo este resultado a uma menor solubilidade desses calcários em relação ao resíduo.

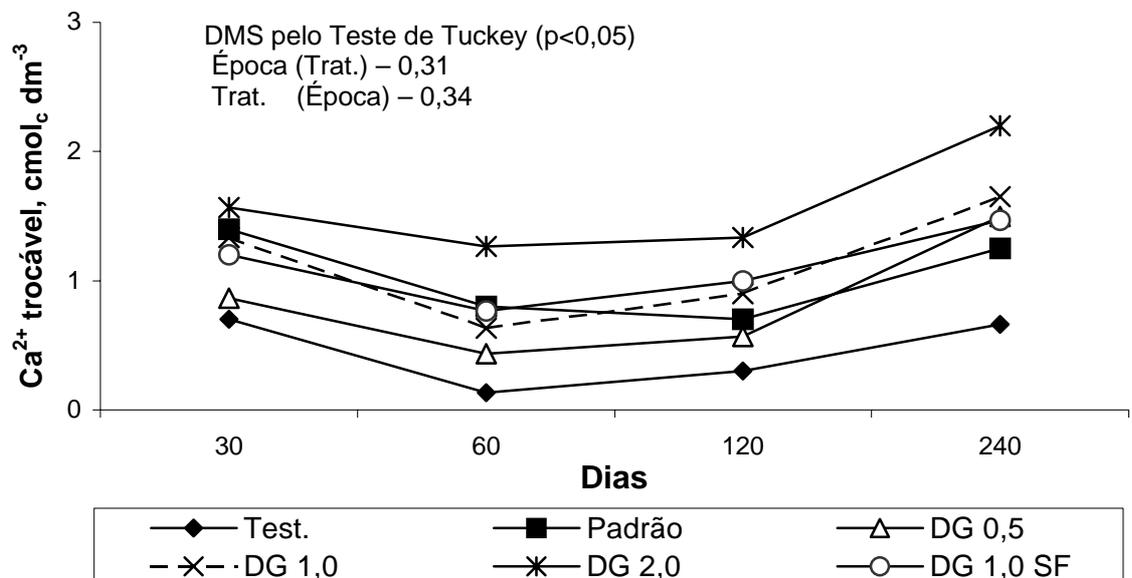


Figura 8 - Teor de  $\text{Ca}^{2+}$  trocável na camada de 0–20 cm no solo PVD<sub>1</sub> durante o período experimental (médias de três repetições).

No solo PVd<sub>1</sub>, o tratamento padrão apresentou seu maior teor de Ca<sup>2+</sup> aos 30 dias (Figura 8), enquanto os tratamentos com DG apresentaram o pico de dissolução deste cátion com a curva em ascensão ao final do experimento, aos 240 dias, após diminuição deste teor durante o período intermediário de 60 e 120 dias. Como as quantidades aplicadas foram menores neste solo e sua CTC é baixa, uma fração do Ca pode ter sido arrastada pela percolação de água no perfil. Em todas as épocas, o tratamento DG 2,0 se diferenciou significativamente dos demais, apresentando sempre o maior teor de cálcio, evidenciando o efeito de massa, enquanto o tratamento padrão manteve teores acima dos demais tratamentos até os 60 dias, a partir de quando passou a apresentar valores inferiores ao DG 1,0 e DG 1,0 SF.

No solo PVd<sub>2</sub>, os resultados foram semelhantes (Figura 9), com a elevação do teor de Ca<sup>2+</sup> aos 240 dias, com o tratamento DG 2,0 sendo superior aos demais durante todo o período experimental, enquanto que o tratamento DG 1,0 apresentou teor significativamente maior que o padrão CaCO<sub>3</sub>+MgCO<sub>3</sub> aos 240 dias, ao final das quatro amostragens. Esses resultados, associados à diminuição de pH ocorrida no final do estudo, podem indicar a insuficiência das quantidades aplicadas na neutralização da acidez, provavelmente por efeito da progressiva lixiviação do material no perfil pela ação da água de percolação.

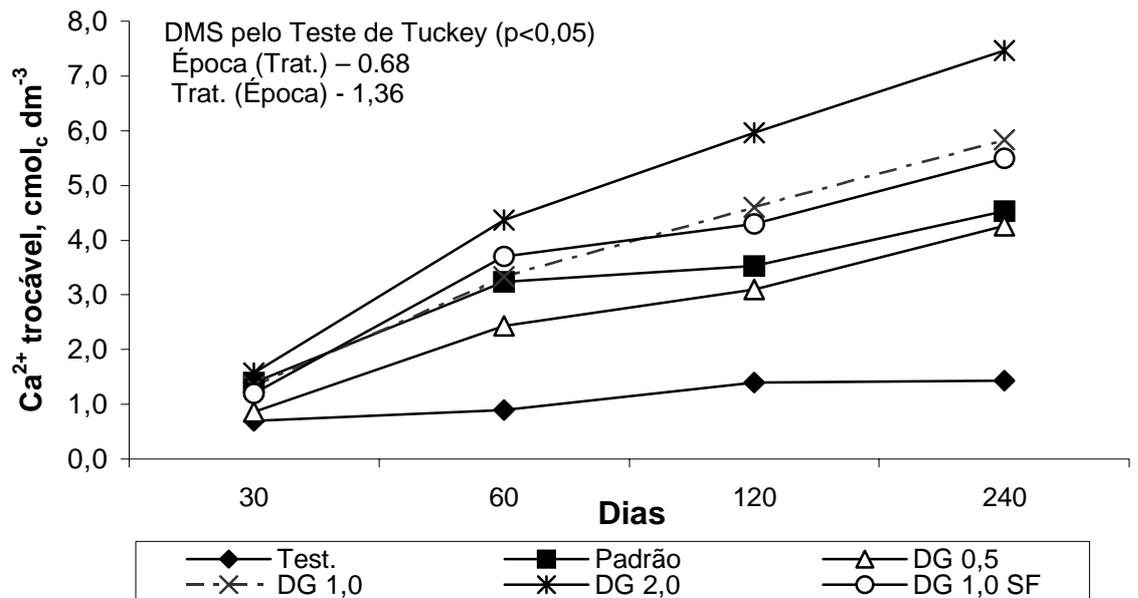


Figura 9 - Teor de Ca<sup>2+</sup> trocável na camada de 0–20 cm no solo PVd<sub>2</sub> durante o período experimental (médias de três repetições).

Tabela 10 - Teor de  $Mg^{2+}$  trocável na camada de 0–20 cm dos solos LVd,  $PVd_1$  e  $PVd_2$ , ao longo do período experimental (médias de três repetições)

Tratamentos	Inicial	30 dias	60 dias	120 dias	240 dias
----- cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----					
Solo LVd					
Testemunha	0,3	0,6 c A	0,2 d A	0,5 c A	0,9 b A
Padrão	0,3	3,2 a B	3,5 a B	5,4 a A	3,7 a B
DG 0,5 SMP	0,3	1,0 b A	0,6 c A	1,0 bc A	0,6 b A
DG 1,0 SMP	0,3	1,1 b A	0,7 c A	1,1 bc A	0,7 b A
DG 2,0 SMP	0,3	1,1 b A	0,8 b A	1,2 b A	0,7 b A
DG 1,0 SF	0,3	1,1 b A	0,7 c A	0,6 bc A	0,8 b A
-----					
Solo $PVd_1$					
Testemunha	0,3	0,5 a A	0,1 a A	0,2 a A	0,1 a A
Padrão	0,3	0,7 a A	0,3 a A	0,3 a A	0,2 a A
DG 0,5 SMP	0,3	0,5 a A	0,1 a A	0,1 a A	0,1 a A
DG 1,0 SMP	0,3	0,6 a A	0,1 a A	0,1 a A	0,1 a A
DG 2,0 SMP	0,3	0,5 a A	0,1 a A	0,3 a A	0,1 a A
DG 1,0 SF	0,3	0,5 a A	0,1 a A	0,1 a A	0,1 a A
-----					
Solo $PVd_2$					
Testemunha	0,7	1,2 b A	0,6 c B	1,4 b A	0,4 a B
Padrão	0,7	1,5 a B	1,3 a B	2,1 a A	1,0 a B
DG 0,5 SMP	0,7	1,3 ab A	0,7 bc B	1,3 bc A	0,6 a B
DG 1,0 SMP	0,7	1,3 ab A	0,8 b B	1,4 b A	0,6 a B
DG 2,0 SMP	0,7	1,3 ab A	0,8 b B	0,6 c BC	0,5 a C
DG 1,0 SF	0,7	1,2 b A	0,8 b B	0,6 c B	0,6 a B

Dentro de cada solo, médias seguidas de mesma letra, minúscula nas colunas e maiúscula nas linhas, não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Por outro lado, o  $Mg^{2+}$  trocável apresentou resultados diferenciados em relação aos solos estudados (Tabela 10), em função da concentração relativamente baixa encontrada no resíduo e das doses aplicadas em cada solo. O tratamento padrão  $CaCO_3+MgCO_3$ , com era esperado por sua constituição (relação molar 3:1), destacou-se dos demais e já aos 30 dias nos solos LVd e  $PVd_2$  apresentou diferença significativa em relação aos demais tratamentos, enquanto no solo  $PVd_1$  não houve diferença significativa nos teores de  $Mg^{2+}$  ao longo de todo período experimental, o que pode ser atribuído às baixas doses aplicadas neste solo.

No solo LVd, mesmo com o teor relativamente baixo de Mg no resíduo, foi observado na fase inicial (até os 120 dias) o acréscimo no teor de  $Mg^{2+}$  trocável em todos os tratamentos em relação à testemunha, ainda que em valores inferiores aos encontrados para o tratamento padrão. Este comportamento pode ser atribuído à maior solubilidade dos compostos contendo magnésio, que mesmo em pequena quantidade, podem ter sido rapidamente disponibilizados na fase inicial do experimento. Barber (1984), citando a baixa solubilidade dos constituintes neutralizantes nos corretivos, aponta a maior solubilidade do  $MgCO_3$  ( $0,106 \text{ g L}^{-1}$ ) em relação ao  $CaCO_3$  ( $0,014 \text{ g L}^{-1}$ ).

No solo LVd, na fase final do período experimental, aos 240 dias, não foram encontradas mais diferenças significativas entre os teores de  $Mg^{2+}$  trocável dos tratamentos com o resíduo dregs+grits em relação à testemunha, mantendo-se, no entanto, uma diferença significativa em relação ao tratamento padrão. Para os demais solos, na mesma época, não foi observada diferença entre os tratamentos.

Quanto à saturação por bases (V), houve o aumento significativo em relação à situação original dos solos estudados, particularmente nos tratamentos com DG (Figura 10), associando um efeito de massa principalmente do Ca com a insolubilização do  $Al^{3+}$  trocável e o aumento das cargas negativas nos solos corrigidos. Da mesma forma que para o  $Ca^{2+}$  trocável, a saturação por bases na CTC para os tratamentos com DG, em relação às épocas de amostragem, foi significativamente maior aos 240 dias, no final do período experimental. O tratamento padrão apresentou os maiores valores entre 30 e 60 dias, dependendo do solo estudado, indicando a rápida reação e dissolução de Ca e Mg do material finamente moído. O tratamento DG 2,0 atingiu valores de saturação de bases significativamente maiores que os demais tratamentos, em todos os solos, em praticamente todas épocas, mantendo esta diferença até o final do experimento. O tratamento padrão, que inicialmente destacou-se em relação aos demais tratamentos com DG, na medida em que o tempo transcorreu foi superado pelo DG 1,0 e DG 1,0 SF aos 240 dias, resultado que pode ser relacionado, mais uma vez, ao maior efeito residual dos tratamentos com o resíduo DG.

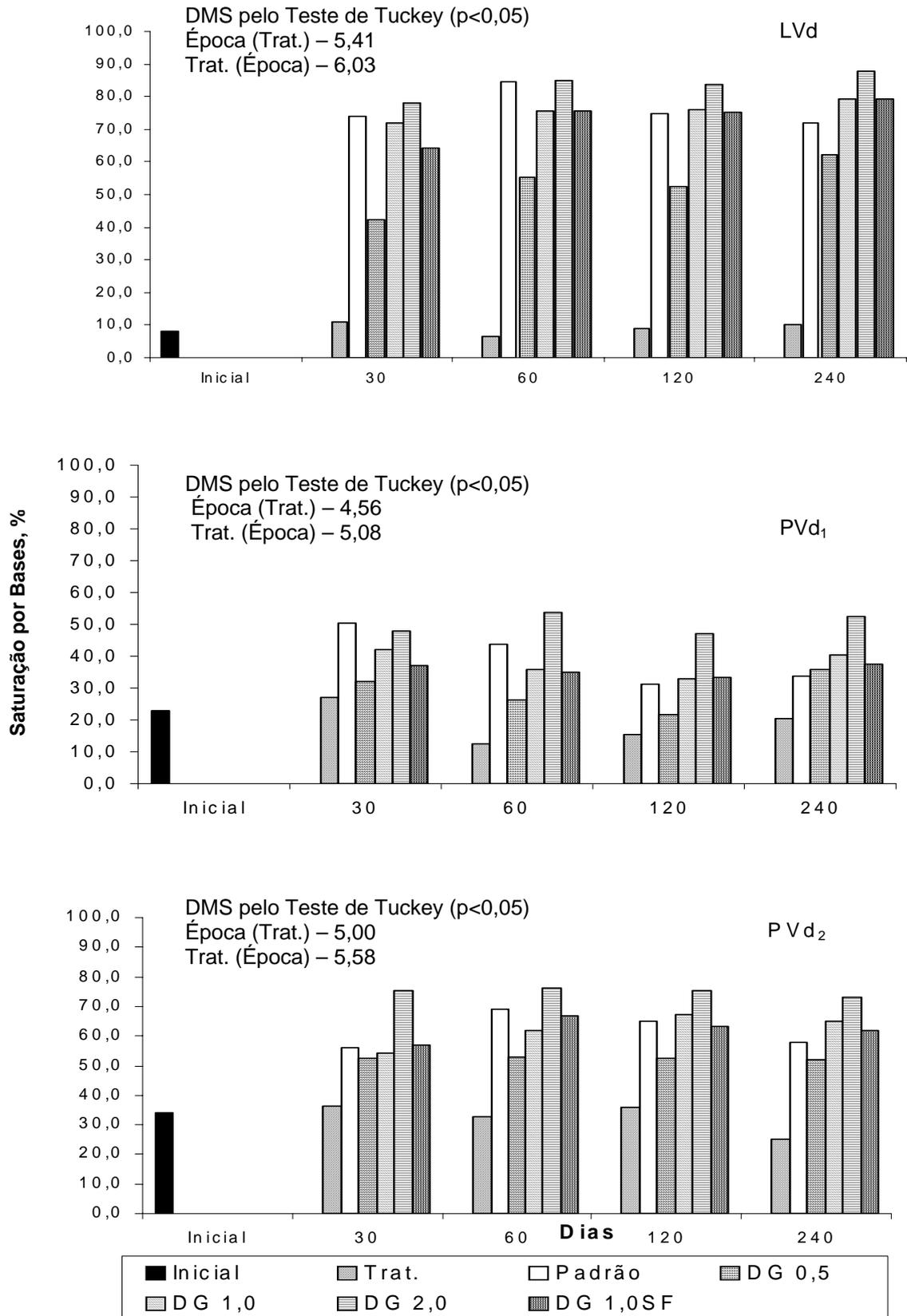


Figura 10 – Valor de saturação por bases na camada de 0–20 cm dos solos LVd, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub> durante o período experimental (médias de três repetições).

Tabela 11– Teor de  $\text{Ca}^{2+}$  trocável na camada de 20–50 cm nos solos LVd,  $\text{PVd}_1$  e  $\text{PVd}_2$  aos 0 e 240 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições)

Tratamentos	0 dias			240 dias		
	LVd	$\text{PVd}_1$	$\text{PVd}_2$	LVd	$\text{PVd}_1$	$\text{PVd}_2$
	----- $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ -----					
Testemunha	0,7	0,4	1,6	0,4 d	0,2 a	0,6 b
Padrão	0,7	0,4	1,6	8,2 c	0,8 a	3,5 ab
DG 0,5 SMP	0,7	0,4	1,6	7,5 c	0,6 a	3,2 ab
DG 1,0 SMP	0,7	0,4	1,6	12,8 b	0,9 a	4,6 a
DG 2,0 SMP	0,7	0,4	1,6	14,7 a	1,6 a	6,2 a
DG 1,0 SMP SF	0,7	0,4	1,6	11,1 b	0,7 a	4,9 a

Médias seguidas de mesma letra, nas colunas, não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tuckey ( $p < 0,05$ ).

Entre os solos testados, como era esperado, os resultados se relacionaram diretamente com as quantidades de corretivo aplicadas, com destaque para o solo LVd, que apresentou para os tratamentos com DG, aos 240 dias, valores entre 80 e 90% de saturação por bases, seguido do  $\text{PVd}_2$ , entre 65 e 80% e pelo  $\text{PVd}_1$  entre 50 e 70 %.

Os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na camada de 20–50 cm mantiveram a mesma tendência daqueles obtidos na camada superior. Observou-se aos 240 dias, para os solos LVd e  $\text{PVd}_2$ , diferença significativa nos valores encontrados para  $\text{Ca}^{2+}$  para os tratamentos DG 2,0 e DG 1,0, enquanto os tratamentos DG 0,5 e padrão apresentaram resultados semelhantes e superiores à testemunha (Tabela 11). No solo  $\text{PVd}_1$  não houve diferença significativa entre os tratamentos.

Embora a taxa de difusão de  $\text{Ca}^{2+}$  no solo seja muito baixa, um corretivo finamente moído em mistura com o solo aporta mais partículas por unidade de volume de solo, com menor distância entre partículas e, como consequência, a mais rápida neutralização da acidez do solo (Thomas & Hardgrove, 1984).

Segundo Barber (1984), em adição à difusão, o Ca pode ser transportado através de fluxo de massa pela água. Na maioria dos solos

ácidos, com baixos teores de sais, as concentrações de Ca na solução são muito pequenas, apesar do alto teor de  $\text{Ca}^{2+}$  trocável presente no solo.

A calagem aumenta a atividade microbiana nos solos, provocando aumento na nitrificação e na mineralização do sulfato, liberando ânions ( $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) para a solução, permitindo o aumento correspondente de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na solução e um aumento de sua disponibilidade para as plantas. Este aumento dos teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na solução da camada arável dos solos facilita sua lixiviação para horizontes inferiores do solo, principalmente no caso do  $\text{NO}_3^-$ , que não é adsorvido no solo (Volkweiss, 1989). Este comportamento pode propiciar o aumento no teor de  $\text{Ca}^{2+}$  em horizontes inferiores, reduzindo deficiências e diminuindo a relação  $\text{Al}^{3+}:\text{Ca}^{2+}$ , melhorando o desenvolvimento radicular em profundidade, o que pode ser favorável em períodos de estiagem.

No caso do  $\text{Mg}^{2+}$ , o teor encontrado aos 240 dias (Apêndice 3) só foi significativamente diferente para o tratamento padrão nos solos LVd e PVd<sub>2</sub>, o que se justifica pela composição do corretivo padrão utilizado (Ca:Mg, 3:1), com quantidades de Mg bem superiores às encontradas no resíduo. Além disto, este material apresenta granulometria bastante fina, o que permite a rápida reação e o movimento pela água ao longo da coluna de solo. No PVd<sub>1</sub>, porém, não foram encontradas diferenças entre os tratamentos, já que a necessidade de calagem neste solo, demandava baixa dose de corretivo, que não influenciou os valores encontrados na camada inferior.

A saturação por bases nesta camada também aumentou em todos os solos (Apêndice 4), com destaque para o LVd, tanto nos tratamentos com DG como no padrão, refletindo a ação em profundidade das partículas finas carregadas pela água no perfil do solo.

#### 4.2.4 Teor de sódio e a estrutura do solo

O sódio normalmente apresenta-se como problema em regiões com baixa incidência de precipitações, mas no caso da adição ao solo de materiais com alta concentração deste elemento, podem ocorrer efeitos adversos indiretos, provocando a dispersão de argilas e desestruturação do solo, principalmente quando as concentrações de cálcio e magnésio são baixas.

Para Muse & Michell (1995), nas regiões úmidas, o Na não é motivo de grandes preocupações, podendo ser monitorado, quando aplicados ao solo materiais com altas concentrações deste elemento.

Existem diversas metodologias para avaliação desses efeitos, sendo algumas indiretas, entre as quais pode-se citar como mais utilizadas a saturação por sódio na CTC e a razão de adsorção de sódio (RAS). Em ambos os casos, utilizam-se a relação do sódio com os outros cátions trocáveis, componentes do complexo de troca. Por outro lado, conhecendo-se os efeitos que a presença de  $\text{Na}^+$  pode causar sobre a agregação das partículas de argila, pode-se utilizar como forma de avaliação direta a estabilidade de agregados de solo.

De modo geral, a presença do sódio no complexo de troca apresentou a mesma tendência nos três solos utilizados no Estudo II, com diferença no valor absoluto, bastante superior no LVd, em razão da necessidade de calagem mais elevada neste solo. O maior teor de  $\text{Na}^+$  em todos os solos ocorreu aos 60 dias após a aplicação dos tratamentos, com tendência de redução em relação ao final do período experimental, conforme a Figura 11. Observou-se no LVd, já aos 30 dias, nos tratamentos com aplicação do resíduo, valores significativamente superiores ao tratamento padrão e à testemunha, enquanto nos solos  $\text{PVd}_1$  e  $\text{PVd}_2$  não ocorreram diferenças significativas nessa época. Esta maior presença inicial pode ser atribuída à maior solubilidade do sódio em relação a outros cátions, como o cálcio e o magnésio e do aumento posterior do complexo sortivo.

Aos 60 dias, os tratamentos com DG, particularmente o DG 2,0, diferiram significativamente da testemunha e do tratamento padrão, no LVd e  $\text{PVd}_2$ , sendo que no solo  $\text{PVd}_1$  essas diferenças foram menos pronunciadas. O teor de  $\text{Na}^+$  teve gradual redução até atingir o menor valor aos 240 dias. Desta forma, a redução do teor de  $\text{Na}^+$  trocável aos 240 dias pode ser justificada pela fraca ligação deste cátion hidratado com as partículas do solo, o que, aliado ao efeito de massa do Ca presente no resíduo, pode provocar seu deslocamento progressivo dos sítios de troca, facilitando sua lixiviação ao longo do perfil do solo.

No Estudo II, os valores de saturação por sódio ficaram bastante abaixo do limite estabelecido na literatura, em todos os três solos testados.

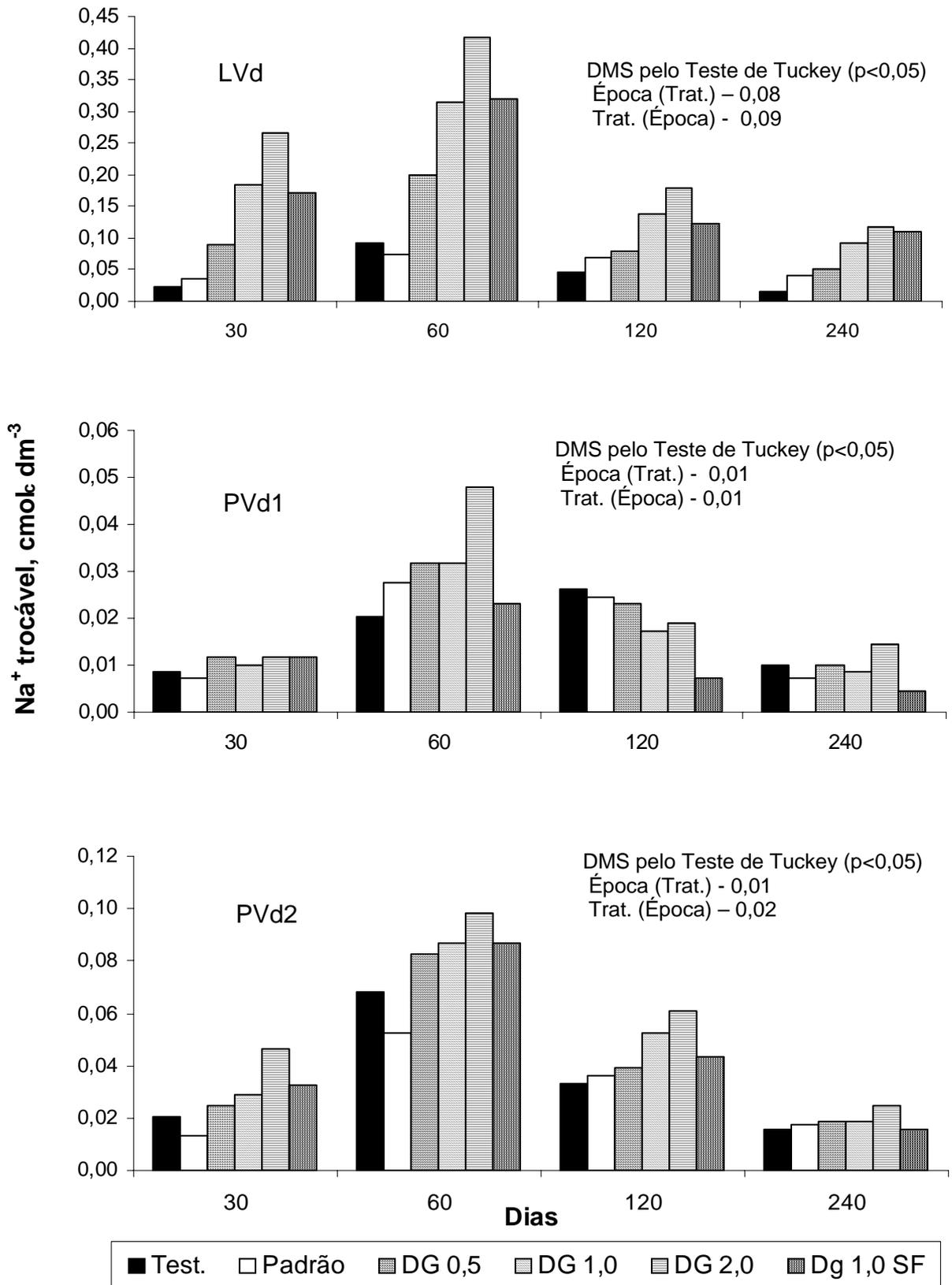


Figura 11 – Teor de Na<sup>+</sup> trocável na camada de 0–20 cm dos solos LVd, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub> durante o período experimental (médias de três repetições).

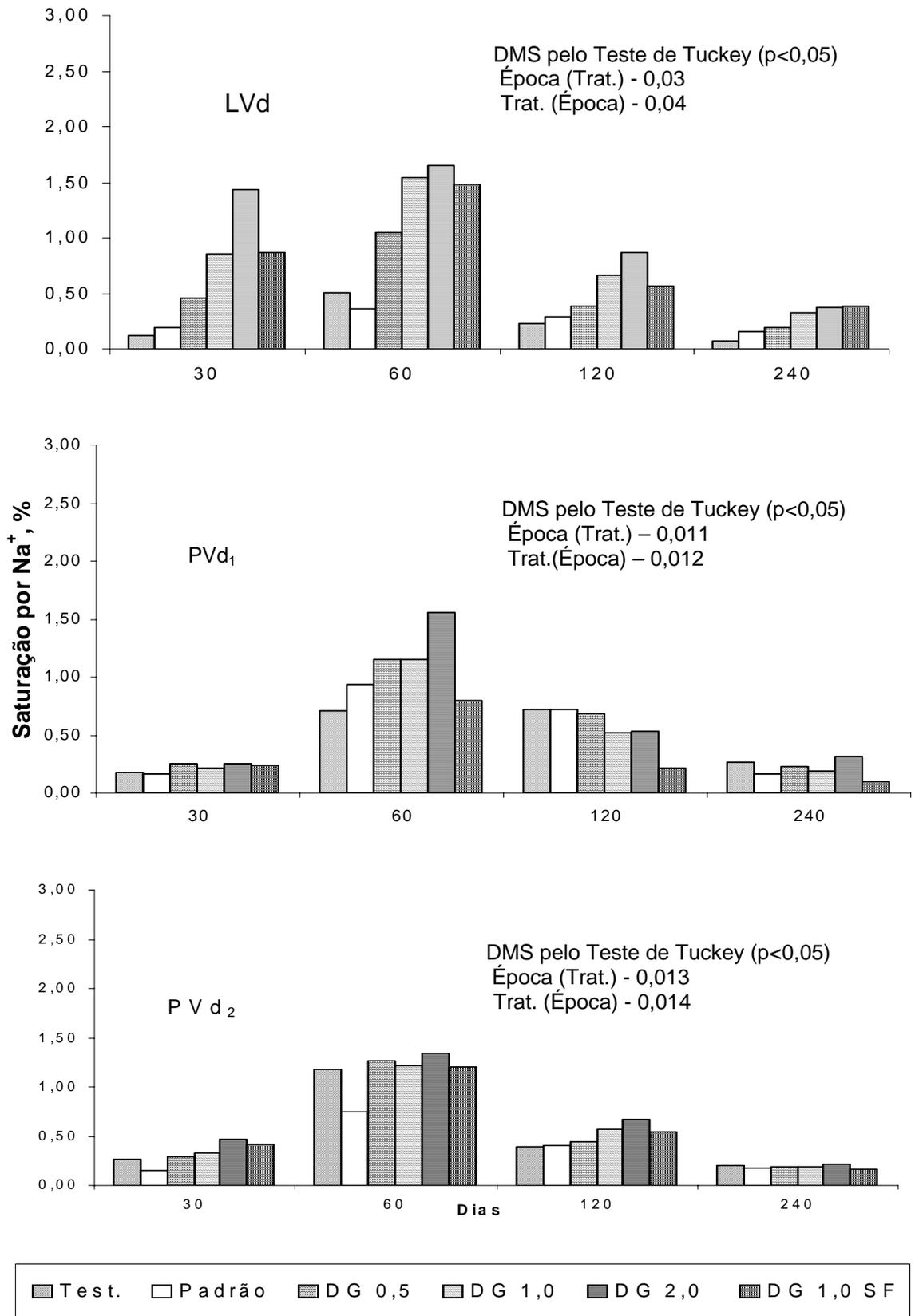


Figura 12 – Valores de saturação por Na<sup>+</sup> trocável na CTC na camada de 0–20 cm dos solos LVd, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub> durante o período experimental (médias de três repetições).

Mesmo no período de maior disponibilidade de  $\text{Na}^+$  trocável, aos 60 dias, os valores foram inferiores a 2%, sendo reduzidos ao final do período experimental para valores inferiores a 1% em todos os solos e em todos tratamentos, conforme observado na Figura 12.

Pode-se observar que a saturação por  $\text{Na}^+$  na CTC atingiu o pico ao redor dos 60 dias, com a rápida dissolução do Na do resíduo em contrapartida a uma menor presença de Ca, de dissolução mais lenta, e que aos 60 dias apresentava, entre todos períodos medidos, os menores valores para os três solos. Aos 240 dias, a saturação por  $\text{Na}^+$  alcançou os níveis significativamente mais baixos em todos os solos e tratamentos aplicados, o que pode ser atribuído ao deslocamento do  $\text{Na}^+$  pelo  $\text{Ca}^{2+}$  por efeito de massa, período em que este cátion divalente atingiu sua maior presença nos três solos. O Na deslocado é paulatinamente lixiviado ao longo do perfil do solo pela água de percolação. O teor de Na no percolado coletado mostrou esta relação direta de aumento da concentração deste elemento com o aumento das doses de DG, com diferenças significativas na média dos tratamentos. Este resultado pode também ser justificado pela relação entre os teores originais de sódio total ( $30 \text{ g kg}^{-1}$ ) e de cálcio total ( $> 500 \text{ g kg}^{-1}$ ) encontrados no resíduo, o que induz à menor saturação por  $\text{Na}^+$  na CTC, favorecendo a redução da dupla camada difusa e a diminuição dos riscos de dispersão de argilas.

Os resultados obtidos, mesmo para o solo LVd, que recebeu as maiores doses do resíduo, vão ao encontro do que afirmam Muse & Mitchell (1995), que não evidenciaram concentrações excessivas de Na no solo como resultado da adição de resíduos calcários de celulose e papel. Os mesmos autores, pelos resultados encontrados, concluíram que estes resíduos são sub-utilizados como agentes de correção da acidez do solo.

No presente trabalho, foram encontrados níveis de sodicidade inferiores aos índices de risco citados como referência na literatura, associados a concentrações mais elevadas de sais, o que reduz os riscos de problemas de estrutura do solo relacionados ao sódio. Entretanto, há carências de conhecimento sobre esses níveis nas condições locais de clima e solo (Mattiazzo-Prezotto & Glória, 2000).

Com a avaliação da estabilidade de agregados, após 240 dias da aplicação dos tratamentos, buscou-se verificar a influência dos tratamentos,

particularmente os com resíduo, sobre o estado de agregação do solo, tomando como base a determinação do diâmetro médio ponderado (DMP). O DMP pode se tornar um indicador de efeitos físicos no solo (Yoder, 1936), na medida em que a presença de sódio em grande quantidade no resíduo pode provocar danos à estrutura do solo e se refletir sobre a estabilidade de agregados. Não foi determinado o DMP para o solo PVd<sub>1</sub> por não apresentar agregados estáveis em sua condição original.

Não houve diferenças significativas quanto ao DMP, dentro de cada solo, entre os tratamentos aplicados, não indicando interferência da aplicação do resíduo, nas condições do experimento, sobre a estabilidade de agregados dos solos estudados, mesmo utilizando-se o dobro da dose recomendada (Figura 13). Os resultados encontrados para LVd são similares aos encontrados por Carpenedo (1985) que estudou o efeito de diferentes manejos de solo sobre dois latossolos. Por outro lado, ocorreu diferença significativa entre os dois tipos de solos (LVd e PVd<sub>2</sub>) avaliados, com maiores valores de DMP encontrados para LVd, conforme o esperado, já que os teores de matéria orgânica, argila e óxidos de Fe e Al neste solo são superiores aos encontrados no PVd<sub>2</sub>, indicando uma melhor estrutura física, típica deste tipo de solo.

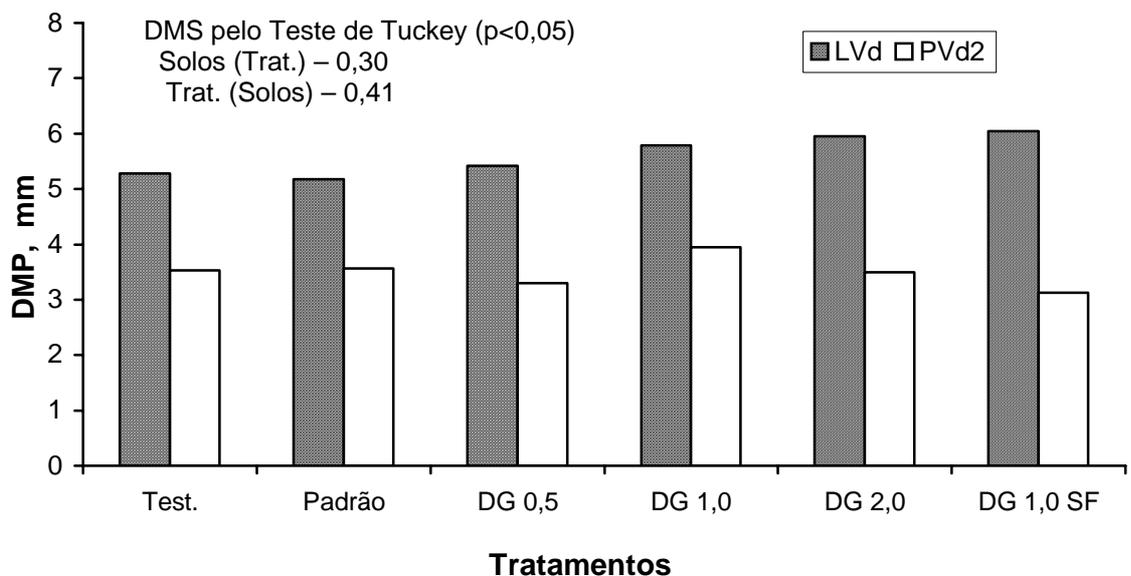


Figura 13 – Diâmetro médio ponderado (DMP) de agregados dos solos LVd e PVd<sub>2</sub>, na camada de 0–20 cm, aos 240 dias após a aplicação dos tratamentos (média de 3 repetições).

Fontona et al. (2001), avaliando a aplicação superficial de dregs em um latossolo e em um cambissolo, não encontraram diferenças no DMP úmido entre os tratamentos na camada de 0–5 cm nos dois solos. Estes autores, no entanto, encontraram, na camada de 5-10 cm, diferença no tratamento com o dobro da dose. Rech & Nuernberg (2001) obtiveram boa resposta na aplicação superficial de dregs no melhoramento de campo nativo, porém apresentam restrições ao uso deste material em solos agrícolas na região do Planalto Catarinense, pelo risco de dispersão de argilas.

Observa-se, pelos valores apresentados na Tabela 12, que o teor de  $\text{Na}^+$  trocável na camada de 20–50 cm desses solos, aos 240 dias, era de maneira geral, inferior aos valores encontrados nesses mesmos solos no início do experimento. Entre os tratamentos, com exceção das diferenças encontradas no LVd para DG 1,0, DG 1,0 SF e DG 2,0, valores esses inferiores aos originais, não foram observadas diferenças para os outros dois solos, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub>.

Provavelmente, como a amostragem nesta camada foi feita apenas aos 240 dias, deve ter ocorrido a lixiviação deste elemento durante a condução do experimento, já que na camada superior foi detectada a rápida redução do teor de  $\text{Na}^+$  trocável, que é pouco retido no complexo sortivo do solo.

Tabela 12 - Teor de  $\text{Na}^+$  trocável na camada de 20–50 cm dos solos LVd, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub> aos 0 e 240 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições)

Tratamentos	0 dias			240 dias		
	LVd	PVd1	PVd2	LVd	PVd1	PVd2
	----- mg dm <sup>-3</sup> -----					
Test.	8,0	1,0	5,0	2,0 c	1,0 a	2,0 a
Padrão	8,0	1,0	5,0	3,7 bc	1,0 a	2,0 a
DG 0,5 SMP	8,0	1,0	5,0	2,7 bc	0,7 a	2,7 a
DG 1,0 SMP	8,0	1,0	5,0	5,0 a	0,3 a	2,7 a
DG2,0 SMP	8,0	1,0	5,0	4,3 ab	0,3 a	2,7 a
DG 1,0 SMP SF	8,0	1,0	5,0	4,7 a	1,0 a	2,0 a

Médias seguidas de mesma letra, nas colunas, não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tuckey ( $p < 0,05$ ).

Por outro lado, a saturação por  $\text{Na}^+$  trocável em relação aos demais cátions da CTC, nesta camada de solo, apresentou diferença significativa para o LVd (Figura 14), provavelmente pela dose mais elevada que este solo recebeu e lixiviação mais rápida deste cátion em relação ao  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , o que favorece o aumento da saturação em relação a CTC na camada inferior.

Como o efeito do íon  $\text{Ca}^{2+}$  sobre as propriedades dos colóides do solo é mais favorável que o íon  $\text{Na}^+$ , a presença de teor elevado de cálcio pode compensar o efeito da adição do sódio presente no resíduo, sendo este limite variável de solo para solo, o que justifica o monitoramento desses níveis no resíduo e no solo.

Por outro lado, em função dos resultados encontrados, observa-se o pequeno efeito do sódio, na concentração encontrada no resíduo, sobre os atributos físicos do solo, sendo este cátion rapidamente lixiviado no perfil.

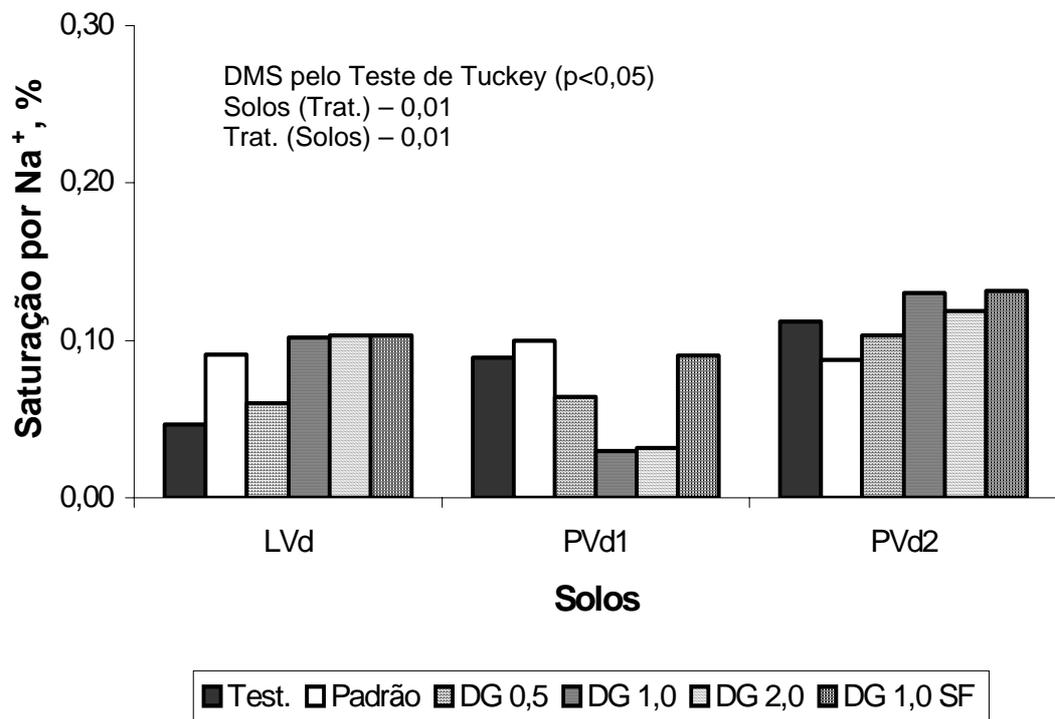


Figura 14 – Valor de saturação por  $\text{Na}^+$  trocável na camada de 20–50 cm dos solos LVd, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub> aos 240 dias após aplicação dos tratamentos (médias de três repetições).

#### 4.2.5 Teores de metais pesados

Em relação aos efeitos da aplicação do resíduo alcalino dregs+grits sobre os teores de metais pesados no solo, pelo menos dois aspectos devem ser levados em consideração. Por um lado, tem-se o risco de acúmulo no sistema solo-planta-água, a partir do aporte de metais via resíduo; de outro, tem-se as alterações provocadas na dinâmica desses elementos pelo aumento do pH, que exerce influência sobre sua adsorção e disponibilidade no solo (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

Não foram observadas, de maneira geral, diferenças significativas entre os tratamentos quanto aos teores dos elementos avaliados, nos três solos estudados (Tabela 13).

Em baixas concentrações, os metais são adsorvidos em sítios de adsorção específica e não são removidos pelo aumento de cátions trocáveis, como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ , no sistema. Com o aumento de concentração do metal, porém, os sítios específicos vão tornando-se saturados e os sítios de troca são ocupados (Mclean & Bledsoe, 1992). Metais associados com sítios não específicos são trocáveis com outros cátions e, desta forma, são potencialmente móveis.

No presente estudo, para a camada de 0–20 cm de todos os solos, não foram encontradas diferenças significativas para os teores de metais pesados a partir da aplicação dos tratamentos, mesmo utilizando-se o dobro da dose recomendada para calagem (Tabela 13). Os níveis encontrados não diferiram da testemunha e do tratamento padrão, sem aplicação do resíduo, não parecendo haver influência dos tratamentos quanto a estes elementos em cada solo. Os resultados apontaram diferenças no teor de metais pesados entre os solos, para Cr, Pb, Cu e Zn, independente dos tratamentos, o que pode ser atribuído à matriz de cada solo e os teores originais neles encontrados. Em função dessas características, cada solo tem capacidade diferente de receber aportes externos pela aplicação de resíduos.

Mattiazzo-Prezotto & Glória (2000) concluíram que as quantidades de óxidos de ferro e alumínio do solo constituem um parâmetro fundamental no estabelecimento da quantidade máxima de metais possível de ser adicionada, considerando solos com teor menor que 3 % desses óxidos não adequados para o descarte de resíduos contendo metais.

Tabela 13 - Teores totais de metais pesados na camada de 0–20 cm nos solos LVd, PVd<sub>1</sub>, PVd<sub>2</sub> ao final do período experimental (médias de três repetições)

Tratamentos	Cu	Zn	Pb	Ni	Cd	Cr	Hg
----- mg kg <sup>-1</sup> -----							
Solo LVd							
Test.	45	53	15	16	<1	57	0,07
Padrão	45	55	15	17	<1	56	0,06
DG 0,5 SMP	47	58	19	19	<1	57	0,06
DG 1,0 SMP	45	53	15	17	<1	57	0,05
DG2,0 SMP	46	56	15	19	<1	57	0,06
DG 1,0 SMP SF	48	57	15	18	<1	56	0,05
-----							
Solo PVd <sub>1</sub>							
Test.	3	4	<10	<2	<1	6	0,02
Padrão	4	8	<10	<2	<1	6	0,02
DG 0,5 SMP	3	7	<10	<2	<1	6	0,02
DG 1,0 SMP	3	8	<10	<2	<1	5	0,02
DG2,0 SMP	4	7	<10	<2	<1	5	0,02
DG 1,0 SMP SF	4	6	<10	<2	<1	5	0,02
-----							
Solo PVd <sub>2</sub>							
Test.	7	15	<10	<2	<1	19	0,02
Padrão	6	14	<10	<2	<1	16	0,02
DG 0,5 SMP	7	15	<10	<2	<1	15	0,02
DG 1,0 SMP	5	14	<10	<2	<1	15	0,03
DG2,0 SMP	6	14	<10	<2	<1	15	0,03
DG 1,0 SMP SF	7	13	<10	<2	<1	17	0,03

As médias não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tuckey ( $p < 0,05$ ).

Muse & Mitchell (1995) afirmam que as mais altas concentrações de metais pesados nos resíduos calcários foram ainda menores que as concentrações encontradas em 200 lodos de esgotos municipais. Para os autores, os teores de metais nos lodos não são fator limitante para o uso no solo, se forem utilizados como referência os parâmetros da EPA (EPA, 1993) para os principais metais pesados, para lodos de esgoto de “excepcional qualidade”. Fonseca & Gislon (2001), comparando lama de cal com calcários comerciais, não encontraram diferenças no teor de metais pesados no solo.

Na camada de 20–50 cm, em todos os solos, houve pequena redução nos teores encontrados aos 240 dias da adição dos tratamentos em

Tabela 14 - Teores totais de metais pesados na camada de 20-50 cm nos solos LVd, PVd<sub>1</sub>, PVd<sub>2</sub> aos 240 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições)

Tratamentos	Cu	Zn	Pb	Ni	Cd	Cr
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----					
Solo LVd						
Test.	48 a	58 a	20 a	21 a	<1*a	78 b
Padrão	47 a	56 a	18 a	21 a	<1 a	78 b
DG 0,5 SMP	47 a	58 a	22 a	22 a	<1 a	78 b
DG 1,0 SMP	46 a	57 a	16 ab	21 a	<1 a	80 b
DG 2,0 SMP	47 a	54 a	11 b	20 a	<1 a	78 b
DG 1,0 SMP SF	47 a	55 a	20 a	21 a	<1 a	89 a
-----						
Solo PVd <sub>1</sub>						
Test.	5 a	5 a	10 a	2 a	<1 a	12 a
Padrão	6 a	6 a	10 a	2 a	<1 a	11 a
DG 0,5 SMP	6 a	4 a	10 a	2 a	<1 a	11 a
DG 1,0 SMP	4 a	4 a	10 a	2 a	<1 a	11 a
DG 2,0 SMP	6 a	4 a	10 a	2 a	<1 a	12 a
DG 1,0 SMP SF	6 a	4 a	10 a	2 a	<1 a	12 a
-----						
Solo PVd <sub>2</sub>						
Test.	7 a	14 a	10 a	2 a	<1 a	27 a
Padrão	9 a	14 a	15 a	2 a	<1 a	28 a
DG 0,5 SMP	11 a	18 a	12 a	2 a	<1 a	28 a
DG 1,0 SMP	8 a	16 a	12 a	2 a	<1 a	28 a
DG 2,0 SMP	10 a	17 a	12 a	3 a	<1 a	32 a
DG 1,0 SMP SF	10 a	16 a	10 a	3 a	<1 a	30 a

Médias seguidas por mesma letra minúscula , nas colunas, não diferem significativamente pelo Teste de Tuckey (p<0,05).

\* Limite mínimo de detecção

relação aos encontrados na testemunha (Tabela 14). No LVd encontrou-se pequena redução do teor de Pb no DG 2,0, em relação aos demais tratamentos.

Gaivizzo (2001), trabalhando com lodo petroquímico, em experimento de colunas de solo, não verificou mobilidade de Cu e Pb nove anos depois da aplicação, mas ocorreu o deslocamento de Zn, Cd e Ni para as camadas subsuperficiais, principalmente quando os tratamentos foram enriquecidos com sais destes metais.

Os teores de metais pesados na camada de 20–50 cm praticamente não foram diferentes daqueles apresentados na camada superior, situando-se abaixo dos limites considerados tóxicos na legislação de diversos países (Apêndice 9), confirmando a expectativa inicial de que o resíduo alcalino dregs+grits não é uma fonte de contaminação significativa desses elementos para o solo. Praticamente não houve diferença significativa entre os tratamentos, sendo a diferença encontrada entre os solos, aquela existente em função da matriz original de cada solo (McBride, 1994).

#### 4.2.6 Outros elementos

O teor de P disponível não diferiu significativamente entre os tratamentos, porém houve uma tendência de crescimento nos tratamentos com o resíduo em relação à testemunha (Apêndice 5). Embora fosse esperado o aumento do fósforo a partir da elevação do pH e adição pela aplicação dos tratamentos, as diferenças observadas, ainda que existentes, não foram significativas, provavelmente pela alta variabilidade dos valores obtidos.

Também não foram observadas diferenças significativas nos teores apresentados entre os três solos testados. Os valores encontrados para fósforo só foram diferentes em relação ao teor original encontrado no solo, muito baixo, e que sofreram alteração ao longo do período experimental. Esta diferença, porém, também foi observada na testemunha, sem correção, que também recebeu adubação de base. No LVd, o tratamento sem adubação mas com aplicação do resíduo (DG 1,0 SF) apresentou a tendência de elevação do P disponível em relação aos teores iniciais, provavelmente pela contribuição do resíduo e da liberação de P adsorvido, porém com redução desta disponibilidade ao final do experimento, o que pode ser atribuído ao consumo pelos cultivos realizados.

Na camada de 20–50 cm, os valores de P foram, em geral, baixos, porém superiores nos tratamentos com dregs+grits nos solos LVd e PVd<sub>2</sub>. No PVd<sub>1</sub> não houve diferença significativa entre os tratamentos para fósforo (Apêndice 6).

Em relação ao potássio houve a mesma tendência, apresentando um teor significativamente mais elevado aos 60 dias, para todos os tratamentos, e redução dos teores ao final do período experimental (Apêndice

5). Pode-se observar, no LVd, que no período até 60 dias, os tratamentos DG 2,0 e DG 1,0 foram significativamente superiores na disponibilidade de K que os demais tratamentos, provavelmente pelo aporte deste elemento via resíduo, mas a partir de 120 dias já não havia mais diferença entre os tratamentos, o que se manteve até o final.

À medida em que as culturas foram se desenvolvendo, nos sucessivos cultivos realizados ao longo do experimento, foi havendo a retirada progressiva de potássio do solo, o que pode justificar os baixos valores encontrados aos 240 dias em todos os solos estudados. O solo PVd<sub>2</sub>, conforme esperado, em razão de sua constituição, apresentou os maiores teores de K entre os três solos, porém também manteve a tendência de redução desses valores a menos da metade dos valores iniciais, ao final do experimento.

No caso do potássio para os solos LVd e PVd<sub>1</sub>, que apresentavam originalmente valores muito baixos deste elemento na camada de 20-50 cm, em geral não houve praticamente alteração do teor, independente do tratamento, embora ocorressem diferenças entre alguns deles (Apêndice 6). No solo PVd<sub>2</sub>, que antes da adição dos tratamentos apresentava altos valores de K na camada inferior, ocorreu a forte redução, provavelmente pela lixiviação deste elemento via percolação na coluna de solo ou retirada pelas plantas.

O Mn trocável, embora em menor grau, também se apresenta em alguns solos em níveis que podem resultar em toxidez para determinadas culturas, sendo esta disponibilidade atribuída à alteração de solubilidade em função do pH do solo e presença de matéria orgânica (Fernandes, 1989).

No solo LVd o teor de Mn trocável no tratamento padrão foi rapidamente reduzido aos 30 dias, mantendo-se em níveis baixos ao longo do tempo. Os tratamentos com aplicação do resíduo, DG 1,0 e DG 2,0, também reduziram o teor do Mn trocável, porém de forma mais gradual, atingindo valores próximos ao padrão aos 120 dias da adição dos tratamentos e mantendo esta condição até o fim do período. O tratamento com DG 0,5, embora tenha reduzido os valores iniciais, não atingiu o nível dos tratamentos anteriores, mantendo ainda teor relativamente elevado de Mn trocável e não significativamente diferente da testemunha (Apêndice 7).

Os valores de Mn trocável existentes no solo PVd<sub>1</sub> não tiveram alteração significativa ao longo do período experimental a partir da aplicação

dos tratamentos no solo. As doses aplicadas neste solo aparentemente não foram suficientes para elevar o pH ao valor desejado e, desta forma, alterar a solubilidade do manganês, a ponto de reduzir sua disponibilidade em relação à testemunha.

No solo PVd<sub>2</sub> foi observada também a relação direta entre a elevação do pH e a insolubilização do Mn trocável. O tratamento DG 2,0 teve uma rápida reação no solo, diferenciando-se significativamente dos outros tratamentos já aos 30 dias, enquanto os demais praticamente não diferiam da testemunha. Aos 120 dias, embora este mesmo tratamento mantivesse uma maior eficiência na neutralização do manganês trocável, tanto o tratamento padrão como o tratamento DG 1,0 diferenciaram-se dos demais, com uma maior redução do teor de Mn. Aos 240 dias, no entanto, os valores encontrados para Mn trocável para todos os tratamentos, à exceção da testemunha, foram muito semelhantes, reduzindo as diferenças entre eles, aparentemente não se relacionando diretamente às condições de pH encontradas para os tratamentos no mesmo período.

#### **4.3 Produção de matéria seca e composição das plantas**

Foram realizados três cultivos em períodos distintos e seqüenciais para avaliação de rendimento de matéria seca e da influência dos tratamentos na absorção de nutrientes e possíveis contaminantes pelas plantas.

O desenvolvimento das plantas no sistema de colunas de solo, como o utilizado no experimento, apresenta limitações, por se tratar de um ambiente restrito, com espaço reduzido para o desenvolvimento radicular, de drenagem mais rápida e, portanto, muitas vezes ocasionando situações de estresse, que limitam sua produtividade final.

Os resultados obtidos expressam, em parte, as modificações ocorridas em cada solo, particularmente no que diz respeito à neutralização da acidez do solo e do alumínio trocável, ao longo do período experimental. Esta situação é bem visível no solo LVd, que originalmente apresentava pH muito baixo e teor elevado de Al<sup>3+</sup>, que provavelmente influenciaram a pequena produção de matéria seca no primeiro cultivo de milho, em relação aos demais solos (Tabela 15).

Tabela 15 - Produção de matéria seca de milho (2 cultivos) e de aveia preta nos solos LVd, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub> (médias de três repetições)

Tratamentos	LVd	PVd <sub>1</sub>	PVd <sub>2</sub>
-----g vaso <sup>-1</sup> -----			
<b>Milho 1º Cultivo</b>			
Test.	1,2 a B	2,5 cd B	5,7 ab A
Padrão	1,5 a B	6,9 a B	5,3 b B
DG 0,5 SMP	2,4 a C	4,2 bc B	6,8 ab A
DG 1,0 SMP	2,0 a C	5,7 ab B	8,2 a A
DG 2,0 SMP	2,8 a B	5,8 ab A	5,6 b A
DG 1,0 SMP SF	1,9 a A	0,9 b A	1,0 c A
<b>Milho 2º cultivo</b>			
Test.	6,8 b C	18,5 ab B	44,8 ab A
Padrão	34,5 a B	23,1 ab B	61,8 a A
DG 0,5 SMP	27,7 ab B	30,1 a B	58,2 ab A
DG 1,0 SMP	43,0 a B	28,0 ab C	68,3 a A
DG 2,0 SMP	44,0 a A	36,8 a B	45,6 a A
DG 1,0 SMP SF	21,3 ab A	2,7 b B	21,4 b A
<b>Aveia preta</b>			
Test.	9,5 b B	9,1 bc B	18,8 a A
Padrão	23,0 a A	13,1 ab A	18,3 ab A
DG 0,5 SMP	29,1 a A	15,2 ab B	18,0 ab B
DG 1,0 SMP	28,1 a A	14,0 ab C	19,5 a B
DG 2,0 SMP	26,1 a A	17,2 a B	23,6 a A
DG 1,0 SMP SF	22,7 a A	4,0 c C	11,8 b B

Dentro de cada solo, médias seguidas de mesma letra, maiúscula nas linhas e minúscula nas colunas, não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tuckey (p<0,05).

A produção de matéria seca mais elevada no solo PVd<sub>2</sub>, neste mesmo cultivo, pode ser resultado da menor acidez inicial, associada ao elevado teor de potássio naturalmente existente neste solo.

No 2º cultivo de milho, já se observou o maior efeito dos tratamentos sobre a produção de matéria seca, particularmente para o solo LVd, que em vários tratamentos não se apresentou significativamente diferente em relação ao solo PVd<sub>2</sub>, o qual ainda apresentou o melhor resultado geral entre os três solos. No solo LVd, pode-se observar que o tratamento DG 1,0 SF, sem adubação, apresentou resposta maior que a testemunha, sem acidez corrigida

mas adubada com NPK, o que pode ser atribuído à fertilidade natural deste solo, na medida em que as condições de acidez, limitantes ao desenvolvimento das plantas, são minimizadas. Por outro lado, no PVd<sub>1</sub> a produção de matéria seca pode ser diretamente relacionada à disponibilidade de nutrientes via adubação, na medida em que a acidez não se constitui na maior limitação produtiva deste solo de poder tampão muito baixo. Este aspecto pode ser inclusive observado pela pequena diferença da testemunha, também adubada, em relação aos demais tratamentos. Esta condição pode justificar o resultado apresentado pelo tratamento com resíduo e sem adubação (DG 1,0 SMP SF) neste solo, pois a pequena quantidade de corretivo aplicada, foi insuficiente para suprir as plantas com os nutrientes necessários à produção de mais matéria seca (Tabela 15).

A maior produção de matéria seca de aveia preta no LVd pode ser atribuída ao efeito dos tratamentos na neutralização da acidez neste solo, que de maneira geral apresentou maior produção que no solo PVd<sub>2</sub>, embora essas diferenças não fossem significativas. No solo PVd<sub>1</sub>, pode-se perceber que a adubação residual do segundo cultivo de milho foi insuficiente para uma maior produção de matéria seca de aveia, o que também pode ser justificado pela perda de efeito residual, como resultado da percolação de água no solo

Entre os tratamentos, observou-se de maneira geral pouca diferença entre aqueles com aplicação de resíduo DG 1,0 e DG 2,0 em relação ao tratamento padrão, principalmente a partir do segundo cultivo de milho, quando o efeito da correção já era mais pronunciado.

O teor de cálcio encontrado no tecido de plantas de aveia não variou significativamente entre os tratamentos testados (Tabela 16), situando-se dentro dos valores de 2 a 10 g kg<sup>-1</sup>, intervalo indicado como adequado por Tisdale et al. (1993). A concentração de cálcio no tecido, essencial para o crescimento em si, é muito pequena e chega a se aproximar àquelas de micronutrientes (Foy, 1974). Seu papel fundamental, no meio de crescimento e na planta, seria atuar na desintoxicação de excessos de outros cátions e na estabilização de membranas sob condições adversas.

Em relação ao Mg, o tratamento padrão no solo LVd, como era esperado, apresentou valor significativamente maior que os outros tratamentos, enquanto todos com resíduo DG foram superiores à testemunha.

Tabela 16 - Teores de Ca e Mg no tecido de aveia preta colhida nos solos LVd, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub> aos 240 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições)

Tratamentos	Ca			Mg		
	LVd	PVd <sub>1</sub>	PVd <sub>2</sub>	LVd	PVd <sub>1</sub>	PVd <sub>2</sub>
	----- g kg <sup>-1</sup> -----					
Test.	2,6 a	3,2 a	2,9 a	0,6 c	0,6 c	1,7 b
Padrão	4,9 a	4,6 a	4,2 a	2,7 a	1,8 a	2,5 a
DG 0,5 SMP	4,9 a	4,2 a	4,3 a	1,6 b	0,8bc	2,1ab
DG 1,0 SMP	5,4 a	5,3 a	4,7 a	1,8 b	1,1bc	2,2 a
DG 2,0 SMP	5,4 a	5,3 a	5,2 a	1,6 b	1,2 b	2,4 a
DG 1,0 SMP SF	5,9 a	5,0 a	4,3 a	1,7 b	1,2 b	1,6 b

Médias seguidas de mesma letra, nas colunas, não diferem significativamente pelo Teste de Tuckey (p<0,05).

O teor de Mg encontrado no tecido de aveia situou-se dentro da faixa de 1 a 4 g kg<sup>-1</sup>, intervalo indicado por Tisdale et al. (1993) como adequado para este elemento (Tabela 16). Oliveira & Pavan (1998), trabalhando com dregs+grits, encontraram valores superiores, acima de 10 g kg<sup>-1</sup> para Ca e maiores que 5 g kg<sup>-1</sup> para Mg, em plantas de feijoeiro.

Tabela 17 - Teores de K e Na no tecido de aveia preta colhida nos solos LVd, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub> aos 240 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições)

Tratamentos	K			Na		
	LVd	PVd <sub>1</sub>	PVd <sub>2</sub>	LVd	PVd <sub>1</sub>	PVd <sub>2</sub>
	----- g kg <sup>-1</sup> -----					
Test.	23 a	13 b	34 a	0,9 d	0,7 a	0,6a
Padrão	11 b	9 b	24 b	1,2 cd	0,8 a	0,9 a
DG 0,5 SMP	10 b	8 b	25 b	1,7 c	0,8 a	0,9 a
DG 1,0 SMP	10 b	10 b	24 b	3,3 b	0,9 a	1,4 a
DG 2,0 SMP	10 b	8 b	24 b	4,6 a	0,9 a	0,9 a
DG 1,0 SMP SF	12 b	26 a	34 a	2,6 bc	1,4 a	0,7 a

Médias seguidas de mesma letra, nas colunas, não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tuckey (p<0,05).

O teor de K no tecido ficou dentro do intervalo citado por Mengel & Kirby (1987) como adequado para as plantas, entre 10 e 40 g kg<sup>-1</sup>, porém os maiores valores apresentados foram dos tratamentos testemunha e DG 1,0 SF, com maior concentração devido a menor produção de matéria seca. O sódio, por sua vez, teve seus teores aumentados, principalmente no LVd nas maiores doses dos tratamentos com resíduo, porém ainda dentro do intervalo amplo de 1 a 100 g kg<sup>-1</sup> estabelecido por Tisdale et al. (1993), para tecido de plantas (Tabela 17). Os valores determinados para o teor de N nas plantas encontram-se dentro do intervalo normal citado por Mengel & Kirby (1987), entre 10 a 50 g kg<sup>-1</sup>, enquanto que para P os valores determinados na matéria seca das plantas variam entre 1 a 4 g kg<sup>-1</sup> (Tisdale et al., 1993). Tanto para N como para P, os valores obtidos nos tratamentos se encontram dentro dos intervalos citados, não havendo variação significativa entre os mesmos (Tabela 18).

Tabela 18 -Teores de N e P no tecido de aveia preta colhida nos solos LVd, Pvd<sub>1</sub> e Pvd<sub>2</sub> aos 240 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições)

Tratamentos	N			P		
	LVd	Pvd <sub>1</sub>	Pvd <sub>2</sub>	LVd	Pvd <sub>1</sub>	Pvd <sub>2</sub>
	----- g kg <sup>-1</sup> -----					
Testemunha	31,7	28,1	28,1	1,80	2,40	2,00
Padrão	24,1	23,6	23,6	1,80	2,10	2,40
DG 0,5 SMP	22,7	22,4	22,4	1,90	2,10	2,20
DG 1,0 SMP	21,9	25,1	25,1	2,20	2,40	2,30
DG 2,0 SMP	21,6	22,2	22,2	2,00	2,00	2,20
DG 1,0 SMP SF	27,2	37,5	37,5	2,20	1,60	1,50

As médias, na coluna, não se diferenciaram significativamente entre si pelo Teste de Tuckey ( $p < 0,05$ ).

A Tabela 19 apresenta os valores para os metais pesados determinados na matéria seca da aveia, não sendo observadas diferenças significativas entre os tratamentos em relação à presença de contaminantes pela influência dos tratamentos aplicados nesses solos. Mengel & Kirby (1987) estabelecem como valores críticos para os metais pesados em tecidos de plantas (mg kg<sup>-1</sup>): Cr 1-2, Ni 20-30, Pb 10-20, Cd 5-10, Hg 2-5, Zn 15-50 e Cu 6-20.

Tabela 19 - Teores de metais pesados no tecido de plantas de aveia preta colhida nos solos Lvd, Pd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub> aos 240 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições)

Tratamentos	Pb	Cu	Zn	Cd	Ni	Cr
----- mg kg <sup>-1</sup> -----						
Solo Lvd						
Test.	9 a	8 a	25 a	< 1* a	3 a	1 a
Padrão	< 5* a	6 a	20 a	< 1 a	1 a	2 a
DG 0,5 SMP	< 5 a	6 a	22 a	< 1 a	2 a	1 a
DG 1,0 SMP	< 5 a	6 a	22 a	< 1 a	2 a	1 a
DG 2,0 SMP	< 5 a	6 a	21 a	< 1 a	2 a	1 a
DG 1,0 SMP SF	< 5 a	6 a	27 a	< 1 a	2 a	1 a
-----						
Solo PVd <sub>1</sub>						
Test.	9 a	6 a	25 b	< 1 a	4 a	1 a
Padrão	< 5 a	6 a	26 b	< 1 a	3 a	1 a
DG 0,5 SMP	< 5 a	5 a	20 b	< 1 a	3 a	1 a
DG 1,0 SMP	< 5 a	5 a	23 b	< 1 a	2 a	1 a
DG 2,0 SMP	< 5 a	4 a	19 b	< 1 a	2 a	1 a
DG 1,0 SMP SF	< 5 a	7 a	34 a	< 1 a	3 a	2 a
-----						
Solo PVd <sub>2</sub>						
Test.	< 5 a	6 a	34 ab	< 1 a	2 a	1 a
Padrão	< 5 a	6 a	33 ab	< 1 a	2 a	1 a
DG 0,5 SMP	< 5 a	5 a	31 b	< 1 a	3 a	1 a
DG 1,0 SMP	< 5 a	5 a	35 ab	< 1 a	2 a	1 a
DG 2,0 SMP	< 5 a	5 a	39 a	< 1 a	2 a	1 a
DG 1,0 SMP SF	< 5 a	6 a	31 b	< 1 a	2 a	1 a

Médias seguidas de mesma letra , nas colunas, não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tuckey (p<0,05).

\* Limite de detecção pelo método de análise

Os resultados determinados situaram-se dentro dos intervalos propostos por esses autores, sem diferenças entre tratamentos, o que pode ser justificado pelas baixas concentrações de metais existentes no resíduo.

Desta forma, os metais pesados podem ficar retidos em sítios de adsorção específica, não sendo facilmente desorvidos nesta condição (Mclean & Bledsoe, 1995), e, portanto, não estão facilmente disponíveis às plantas. Além disso, o aumento de pH, provocado pela adição dos tratamentos, de

maneira geral, aumenta a adsorção desses elementos pela fração sólida do solo, reduzindo sua disponibilidade.

#### 4.4 Água de percolação

A avaliação da água que percola o perfil do solo pode fornecer indicações sobre as reações envolvendo a interface da fase sólida: fase líquida, a partir da aplicação dos tratamentos ao solo.

Um dos primeiros aspectos observados é a alteração do pH, que interfere diretamente na solubilidade de alguns compostos, que podem determinar maior ou menor risco de poluição na disposição de resíduos no solo.

Os valores de pH da água de percolação no Estudo II, de maneira geral, foram superiores à testemunha, exceção do solo PVD<sub>1</sub>, onde o tratamento DG 1,0 SF, sem fertilizante, apresentou pH menor que a testemunha (Tabela 20). O tratamento padrão, provavelmente em função da granulometria bastante fina, manteve o pH em 6,0 nos 3 solos testados, indicando que pode ter havido arraste da fração fina do material, o que pode justificar, os valores de pH elevados encontrados neste tratamento.

Os valores de pH encontrados no lixiviado por Vetorazzo et al. (2001), em trabalho com lama de cal, foram superiores aos encontrados no presente estudo e cresceram significativamente com o aumento da dose e com o passar dos dias da aplicação de lama de cal, o que pode ser atribuído à granulometria mais fina da lama em relação ao resíduo dregs+grits.

Por outro lado, observaram-se poucas diferenças entre os solos quando comparados os mesmos tratamentos. A água percolada do solo PVD<sub>2</sub> foi a que apresentou o pH mais elevado em todos os tratamentos, podendo ser resultado da combinação de uma dose de corretivo intermediária entre os três solos e uma textura mais arenosa, o que permite arraste de produtos da reação do corretivo no solo, pela água de percolação.

A condutividade elétrica da água de percolação apresentou variações entre os solos estudados, com os tratamentos com resíduo, DG 1,0 e DG 2,0, com valores significativamente mais elevados que o tratamento padrão, o qual, por outro lado, diferenciou-se dos demais juntamente com

Tabela 20 - Valores de pH e condutividade elétrica na água de percolação dos solos LVd, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub> (médias de três épocas e três repetições)

Tratamentos	pH			CE		
	LVd	Pvd <sub>1</sub>	PVd <sub>2</sub>	LVd	Pvd <sub>1</sub>	PVd <sub>2</sub>
				-----mS cm <sup>-1</sup> -----		
Test.	4,0 b B	5,3 abc A	5,0 a A	0,69 bc A	0,94 ab A	0,95 ab A
Padrão	6,0 a A	6,0 ab A	6,0 a A	0,74 b B	1,04 a A	1,19 a A
DG 0,5 SMP	6,0 a A	6,0 ab A	6,0 a A	0,33 c A	0,37 c A	0,30 c A
DG 1,0 SMP	5,0 ab B	5,0 bc B	6,0 a A	1,12 a A	1,14 a A	1,04 ab A
DG 2,0 SMP	5,7 a A	6,3 a A	6,2 a A	1,03 ab A	0,65 bc B	0,81 b A
DG 1,0 SMP SF	5,0 ab B	4,7 c B	6,1 a A	0,97 ab A	0,97 ab A	1,14 ab A

Médias seguidas de mesma letras minúscula, nas colunas e maiúsculas na linha, não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tuckey ( $p < 0,05$ ).

DG 1,0 nos solos PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub>, fato que pode ser associado à maior lixiviação sofrida pelas partículas mais finas do Padrão, por ação da água.

No LVd, a fraca ligação do sódio com a fração sólida, já indicada pela redução da saturação de Na<sup>+</sup> na CTC aos 240 dias, poderia justificar uma maior presença deste elemento na água de percolação e maior condutividade elétrica nos tratamentos com DG (Tabela 20), embora os valores encontrados apresentassem alta variabilidade.

A concentração de cálcio na água percolada aumentou em todos os tratamentos em relação à testemunha. O tratamento padrão, provavelmente pela sua granulometria mais fina e dissolução mais rápida, foi o que apresentou maior teor de Ca no PVd<sub>2</sub>, enquanto nos solos LVd e PVd<sub>1</sub>, o tratamento com DG 1,0 apresentou uma maior concentração (Tabela 21). O tratamento padrão devido ao maior teor de Ca, apresentou maior concentração na água, em todos os solos, à exceção de PVd<sub>2</sub>, onde o DG 1,0 SF teve comportamento semelhante.

Vetorazzo et al. (2001) encontraram as maiores concentrações de Ca, Mg e K no lixiviado durante os primeiros 60 dias após a aplicação da lama de cal, antes do plantio de eucalipto. As concentrações obtidas de Ca e K não

Tabela 21 - Teores de Ca e Mg, na água de percolação dos solos LVd, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub> ( médias de três épocas e três repetições)

Tratamentos	Ca			Mg		
	LVd	PVd <sub>1</sub>	PVd <sub>2</sub>	LVd	PVd <sub>1</sub>	PVd <sub>2</sub>
	-----mg L <sup>-1</sup> -----					
Test.	68,3 e	69,2 e	67,0 f	8,5 a	6,0 a	4,9 b
Padrão	114,5 d	124,3 b	140,6 a	14,3 a	18,5 a	39,3 a
DG 0,5 SMP	43,4 f	68,6 e	115,1 c	4,8 a	8,9 a	24,7 ab
DG 1,0 SMP	137,1 a	157,1 a	86,1e	10,7 a	9,8 a	23,6 ab
DG 2,0 SMP	127,6 b	111,0 d	100,0 d	7,4 a	11,4 a	18,5 ab
DG 1,0 SMP SF	124,9 c	121,8 c	129,9 b	8,1 a	19,7 a	29,4 ab

Médias seguidas de mesma letra, nas colunas, não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tuckey (p<0,05).

mudaram significativamente em todas as taxas de lama de cal aplicadas. O Mg, por outro lado, foi reduzido significativamente nos tratamentos com lama em relação ao controle. Para os mesmos autores, o Mg<sup>2+</sup> é fracamente adsorvido em solos cauliníticos e, por esta razão, é particularmente suscetível à lixiviação. O Ca<sup>2+</sup> também não é fortemente adsorvido pelos colóides inorgânicos e seguidamente é o cátion dominante na água percolada da maioria dos solos. A pequena concentração de Ca encontrada no lixiviado pode ser mais atribuída à baixa solubilidade do carbonato de cálcio presente na lama de cal do que à retenção pelo solo ou remoção pelas plantas.

Os cátions monovalentes normalmente são mais lixiviados por encontrarem-se principalmente na forma iônica, enquanto cátions divalentes e trivalentes sofrem uma série de reações no solo, que diminuem sua mobilidade. As taxas de lixiviação de K são relativamente altas em solos cauliníticos, porque este argilomineral não adsorve K seletivamente. Uma das condições indispensáveis para a lixiviação de cátions no solo é a presença de ânions solúveis, tais como cloreto, nitrato, nitrito, sulfato e bicarbonato (Miyazawa et al., 2000).

O teor de K, no presente estudo (Tabela 22), aparentemente não sofreu influência significativa dos tratamentos, embora tenham sido observadas

Tabela 22 - Teores de K e Na na água de percolação dos solos LVd, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub> (médias de três épocas e três repetições)

Tratamentos	K			Na		
	LVd	PVd <sub>1</sub>	PVd <sub>2</sub>	LVd	PVd <sub>1</sub>	PVd <sub>2</sub>
	----- mg L <sup>-1</sup> -----					
Test.	13,4	29,1	31,5	13,6	15,4	15,8
Padrão	12,7	26,8	24,0	18,0	20,5	16,3
DG 0,5 SMP	7,5	11,1	22,2	7,3	11,9	26,1
DG 1,0 SMP	14,9	18,8	19,7	22,5	22,7	19,2
DG 2,0 SMP	20,1	20,5	18,8	39,6	32,5	35,4
DG 1,0 SMP SF	11,0	16,2	26,1	23,0	22,8	38,6

As médias dos tratamentos não diferiram significativamente entre si pelo Teste de Tuckey ( $p < 0,05$ )

pequenas diferenças, que não configuraram uma tendência de resposta associada às doses aplicadas. Os dados obtidos podem ter sido influenciados pela adição do resíduo, particularmente em DG 2,0, adubação ou mesmo condição original do solo, como no PVd<sub>2</sub>.

A concentração de Na determinada na água de percolação cresceu com o aumento das doses de DG, embora não se diferenciasse significativamente dos demais tratamentos. Vetorazzo et al. (2001) encontraram concentrações de Na no lixiviado significativamente incrementadas com o aumento das doses de aplicação de lama de cal. As menores concentrações de Na foram encontradas com 210 dias da aplicação da lama, seguindo a tendência de uma rápida redução do teor de Na<sup>+</sup> trocável no solo com o passar do tempo. O Na<sup>+</sup> é fracamente adsorvido pela fase sólida e, por esta razão, é particularmente suscetível à lixiviação. Em solos bem drenados, se ocorrerem altas concentrações de Na<sup>+</sup>, este cátion é rapidamente lixiviado, enquanto em baixas concentrações esta taxa é reduzida (Curtin et al., 1994).

Para Mattiazzo-Prezotto & Glória (2000), o sódio não é uma preocupação imediata, ao menos que ocorra em excesso de 10 a 20 % da CTC. Altas concentrações de Ca nos resíduos calcários podem implicar no

deslocamento do  $\text{Na}^+$  dos sítios de troca, que em regiões úmidas tende a ser lixiviado rapidamente do solo, evitando a acumulação de sal.

Em relação ao teor de metais pesados, não foram encontradas diferenças entre os tratamentos e a testemunha (Apêndice 8), assim como entre os três solos estudados, não indicando influência da aplicação dos tratamentos sobre as concentrações determinadas na água de percolação. Entretanto, por se tratar de aplicação de resíduos no solo, devem ser tomadas precauções sobre as condições do material adicionado ( natureza, composição, etc.) assim como em relação as propriedades do solo.

## 5. CONCLUSÕES

Com base no resíduo utilizado, nos resultados obtidos e nas condições de execução do trabalho, pode-se concluir que:

1 – o resíduo dregs+grits é efetivo na correção da acidez do solo e parâmetros relacionados, mesmo quando usadas as frações mais grossas;

2 – o grau de eficiência na correção da acidez varia entre os tipos de solos em função de suas características físico-químicas e diferenças quanto à necessidade de calagem;

3 – o índice PRNT não se mostra adequado para a definição de doses do resíduo a serem aplicados ao solo, subestimando a reatividade das frações granulométricas do material;

4 – a definição das doses deste resíduo a aplicar em solos pode ter como base apenas o seu valor de neutralização;

5 – a concentração de sódio, nos níveis presentes no resíduo, mesmo com a utilização de duas vezes a dose recomendada, não implica efeito adverso em relação à estrutura do solo e fitoxidez às plantas;

6 – o resíduo não apresenta efeitos significativos quanto às concentrações de metais pesados no sistema solo-água-plantas, não havendo, nesta condição, maiores riscos ambientais pela sua aplicação no solo.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ABNT. **NBR 10.004**: Resíduos Sólidos, classificação de resíduos. Rio de Janeiro. 1987. 63 p.

ADAMS, F.; HATCHCOOK, P.J. Aluminum toxicity and calcium deficiency in acid subsoil horizons of two coastal plan soil series. **Soil Sci. Soc. Am. J.** Madison, v. 48, n.6, p.1305-09, 1984.

ALCARDE, J. C. Corretivos da acidez dos solos: características de qualidade. In: SEMINÁRIO SOBRE CORRETIVOS AGRÍCOLAS, 1984, Piracicaba. **Anais...** Campinas: Fundação Cargill, 1985. p. 97-119.

ALCARDE, J.C.; BELLINGIERI, P.A. Eficiência relativa de diferentes frações granulométricas de calcários, na neutralização da acidez dos solos. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DOS SOLOS, 15., 1982, Campinas, **Anais...** Campinas: SBCS, 1982. p. 28.

ALLISON, F.E. Soil aggregation: some facts and fallacies as seen by a microbiologist. **Soil Sci.**, Baltimore, v.106, n.1, p.136-143, 1968.

AMARAL, A. S. **Mecanismos de correção da acidez do solo no sistema plantio direto com aplicação de calcário na superfície.** 2002. 107f. Tese (Doutorado)–Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

ANDERSSON, A. **Trace elements in agricultural soils:** fluxes, balances and background values. Solna: Swedish Environmental Protection Agency, 1989. 40 p.

BARBER, S.A. Liming materials and practices. In: ADAMS, F. (Ed. ) **Soil acidity and liming.** 2.ed. Madison: ASA, 1984. p.171-210.

BERTON, R.S. Riscos de contaminação do agrossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (eds.) **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto.** Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. p 259- 268.

BLACK, A.S.; ABDUL-HAKIM, B.M.S. Soils structure effects and leaching of sodium following sodium chloride fertilizer applications. **New Zeal. J. Agr. Res.**, Wellington, v. 27, n.3, p.399–403, 1984.

BRACELPA. Associação Brasileira de Celulose e Papel. **Estatísticas mensais**. Disponível em: <[www.bracelpa.org.br/mensais.asp](http://www.bracelpa.org.br/mensais.asp)> . Acesso: 20 Out. 2002.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Portaria Nº 3 de 12 de junho de 1986. **Diário Oficial**, Brasília, 16 de junho de 1986. Seção I, p.8, 673. 1986.

BRASIL. Ministério da Educação e Cultura. **Levantamento de reconhecimento dos solos de Santa Catarina**. Santa Maria: UFSM/ Sudesul/ Secretaria da Agricultura SC, 1973. v. I, 248p.

BOHNEN, H. Acidez e calagem. In: GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; TEDESCO, M.J. **Princípios de fertilidade do solo**. Porto Alegre: UFRGS, 1995. p. 47-72.

CAMARGO, A. P. Influência da granulometria de três materiais corretivos na neutralização da acidez do solo. **Bragantia**, Campinas, v. 35, n.2, p.CI-CVI. Nota n.20, 1976.

CARPENEDO, V. **Qualidade e estabilidade de agregados de latossolo roxo submetido a diferentes manejos**. 1985. 120f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1985.

CETESB. **Aplicação de bio sólidos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas: critérios para projeto e operação**: São Paulo, 1999. 33p. (Manual técnico).

COLODETTE, J.L. **Tecnologia de produção de celulose Kraft branqueada e seu impacto ambiental: fundamentos e tendências**. Viçosa (MG). Depto. Eng. Florestal. UFV. 2001. 245p.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO - RS/SC. **Recomendação de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do sul e Santa Catarina**. Passo Fundo: SBCS – Núcleo Regional Sul/EMBRAPA-CNPT, 1995. 128p.

CURTIN, D.; STEPPUHN, H.; SELLES, F. Clay dispersion in relation to sodicity, electrolyte concentration and mechanical effects. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v. 58, n.3, p 955 – 962. 1994.

D'ALMEIDA, M.L.O. **Tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. São Paulo: IPT. SENAI, 1981. v. I, 491 p.

DUDLEY, L.M.; McLEAN, J.E.; FURST, T.H.; JURINACK, J.J. Sorption of Cd and Cu from acid mine waste extract by two calcareous soils: column studies. **Soil Sci.**, Baltimore, v. 151, n.2, p. 121-135. 1991.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisas de Solos, 1997. 212 p.

EPA. **Biosolids applied to land: advancing standards and practices.** Washington: National Research Council-USA, 2002. p. 44–165.

EPA Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges and soils. In: **TEST methods for evaluating solid waste.** Washington: Report SW - 846., 1996. USEPA. Revision 2, 12p.

EPA. **Standards for use and disposal of sewage sludge.** Code of Federal Regulations 40 CFR part 503. Washington: EPA, 1993. 144p.

FERNANDES, F.F. **Fatores relacionados à acidez de solos e sua influência no desenvolvimento e absorção de cálcio, magnésio, manganês e alumínio por feijão e milho.** 1989. 131f. Dissertação (Mestrado)-Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1989.

FONSECA, J.F.; GISLON, I. **Utilização de resíduo de caldeira da indústria de celulose como corretivo de solos agrícolas.** Canoinhas: Convênio Epagri/Rigesa, 2001. Relatório safra 2000/2001. 16 p.

FONTONA, E.C.; ARGENTON J.; ALBUQUERQUE, J. A; COSTA, F.S.; RECH, T.D. **Caracterização física e química de dois solos incubados com resíduo de indústria de celulose e papel .** Lages: UDESC-CAV, 2001. 4p.

FOY, C.D. Effects os aluminum on plant growth . In: CARSON, E.W.(ed.), **The plant root and its environment.** Charlottesville: University Press of Virginia, 1974. p. 601–642.

GAIVIZZO, L.H.B. **Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em colunas de solo com descarte de lodo industrial.** 2001. 122f. Tese (Doutorado)-Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

GALO, J.R.; CATANI, R.A.; GARGANTINI, H. Efeitos de três tipos de calcário na reação e no desenvolvimento da soja. **Bragantia**, Campinas, v.15, n.12 p. 122-30, 1956.

GARGANTINI, H. Efeitos da granulometria, formas e quantidades de materiais corretivos na acidez do solo. **Bragantia**, Campinas, v. 33, n. 9, p. 87-96, 1974.

GRACE, T. M. Overview of kraft recovery. In: GRACE, T.M.; MALCOM, E.W. (eds.) **Pulp and paper manufacture: alkaline pulping.** Montreal: Appleton, 1989, v.5, p. 473-476.

HACTH, C.J.; PEPIN, R.G. Recycling mill wastes for agricultural use. **Tappi J.**, Atlanta, v. 68, p.70–73. 1985.

KABATA–PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** Boca Raton: Florida, 1984. 315 p.

KAMINSKI, J. Acidez do solo e a fisiologia das plantas. In: II SEMINÁRIO SOBRE CORRETIVOS DA ACIDEZ DO SOLO, 2., 1989, Santa Maria. **Anais...** Santa Maria: UFSM, 1989. p. 39–61.

KAMPRATH, E.J. Lime in relation to Al toxicity in tropical soils. In: ANDREW, C.E.; KAMPRATH, E.J. (eds.). **Mineral nutrition of legumes in tropical and subtropical soils**. Melbourne: CSIRO, 1978. p. 233–263.

KEMPER, W.D.; CHEPIL, W.S. Size distribution of aggregation. In: BLACK, C.A. (ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy. 1965. v. 1, p. 499-510.

LEVY, G.J. Sodicity. In: SUMNER, M.E.(ed.). **Handbook of soil science**. Boca Raton: Flórida, 2000. p. G27-G63.

MALTZ,R.; TEIXEIRA, J.R.; MORAES, S.P. **Destinação final dos resíduos sólidos da Riocell S.A.** Guaíba: Vida Desenvolvimento Ecológico, 1999. 85 p.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. Orlando: Academic Press, 1986. 673 p.

MATTIAZZO, M. E.; ANDRADE, C.E. Aplicabilidade do biosólido em plantações florestais: IV. Lixiviação de N inorgânico e toxicidade de metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa, 2000. p. 203–208.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E.; GLÓRIA, N. A. **LCE-502: Uso de resíduos na agricultura**. Piracicaba: ESALQ, 2000. 35 p.

McBRIDE, M. **Environmental chemistry of soils: soil acidity**. New York: Oxford University Press, 1994. p. 169-206.

McLEAN, J.E.; BLEDSOE, B.E. Behavior of metals in soils. **Groundwater Issue**. Oklahoma: EPA, 1992.25 p.

MENGEL, K.; KIRBY, E.A. **Principles of plant nutrition**. Bern: International Potash Institute. 1978. 653 p.

MIYAZAWA, M. ; PAVAN, M.A. ; FRANCHINI, J.C.. Neutralização da acidez do perfil do solo por resíduos vegetais. In: INFORMAÇÕES agrônômicas. Londrina: Potafos, 2000. 8 p. (Encarte técnico).

MUSE, J.K.; MITCHELL, C.C. Paper mill boiler ash and lime by-products as soil liming materials. **Agron. J.**, Madison, v.87, n. 3, p. 432-438, 1995.

NATALE, W.; COUTINHO, E.L.M. Avaliação da eficiência agrônômica de frações granulométricas de um calcário dolomítico. **R. Bras. Ci. Solo**, Campinas, v.18, n.1, p 55-62, 1994

NATIONAL COUNCIL FOR AIR STREAM AND IMPROVEMENT. Land application studies of solid waste residuals at great southern paper company. In:

PROC. Natl. Council of the Paper Industry for Air and Improvement. Atlanta: TAPPI - Southern Regional Meeting, 1988. p. 219–223.

OLIVEIRA, E.L.; PAVAN, M.A. **Avaliação do resíduo da indústria de celulose como corretivo de solo.** Relatório Final. Londrina: IAPAR, 1998. 11p.

PANDOLFO, C.M. **Efetividade de frações granulométricas de calcário na correção da acidez do solo.** 1988. 92p. Dissertação (Mestrado)-Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1988.

PAVAN, M.A. Alumínio em solos do Paraná: relação entre o alumínio não trocável, trocável e solúvel, com o pH, CTC, percentagem de saturação de Al e matéria orgânica. **R. Bras. Ci. Solo**, Campinas, v.7, n.1, p. 39–46, 1983.

PEPIN, R.G.; COLMEN, P. Paper mill sludge and ash as soil conditioner. **BioCycle**, Colorado, v.25, p.52-55, 1984.

RAIJ, B. van. Estudo de materiais calcários usados como corretivos do solo no Estado de São Paulo. IV - O poder relativo de neutralização total. **Bragantia**, Campinas, v.36, n.12, p. 139-145, 1977.

RAIJ, B van. Acidez e calagem. In: SEMINÁRIO SOBRE CORRETIVOS DA ACIDEZ DO SOLO, 2., 1989. Santa Maria. **Anais...** Santa Maria: UFSM, 1989. p.74-100.

RECH, T.D.; NUERNBERG, N.J. Utilização de resíduo alcalino (dregs) da indústria de celulose e papel no melhoramento de campo nativo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 28., 2001. Londrina, **Anais...** Londrina: SBCS, 2001. p 205.

RHYNER, C.R.; SCHWARTZ L.J; WENGER, R.B.; KOHRELL, M.G. **Waste mangement and resource recovery.** Green Bay: University of Wisconsin, 1995. 524p.

ROCCA, A.C.C.et al. **Resíduos sólidos industriais.** São Paulo: CETESB, 1993. 253 p.

RODRIGUES, A.L.M.; ANGHINONI, M.C.M.; TEDESCO, M.J. et al. Critérios técnicos para a disposição no solo de resíduos sólidos de curtume. In: CONGRESSO DA UNIÃO INTERNACIONAL DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO, 22., 1993, Porto Alegre. **Boletim.** Porto Alegre: FEPAM, 1993. 14p.

SANEPAR - Companhia de Saneamento do Paraná. **Manual Técnico para utilização agrícola de lodo de esgoto no Paraná.** Curitiba: Sanepar, 1997. 96p.

SEGATTO, M.P. **Efeitos da aplicação de resíduos industriais no solo e nas plantas.** 2001. 127f. Dissertação (Mestrado)-Programa de Pós Graduação em

Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

SIMON, Z.; TEDESCO, M.J. **Uma abordagem ampla sobre tratamentos de resíduos semilíquidos em solos agricultáveis.** I – Discussão sobre os critérios de controle ambiental. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 17., 1993, Natal. **Anais...Natal:** ABES, 1993, 28 p.

SIMSON, C.R.; KELLING, K.A.; LIEGEL, E.A. Papermill lime-sludge as an alternative liming material. **Agron. J.**, Madison, v.73, n.6, p. 1003-1008, 1981.

SOMMERS, L.E.; BARBARICK, K.A. Constraints to land application of sewage sludge. In: BROWN, K.W. (coord). Utilization, treatment and disposal of waste on land. **Soil Sci. Soc. Am. J.** Madison, p. 193–216, 1986.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry.** Newark: University of Delaware. 1995. 267 p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils.** New York: Oxford. 1989. 277 p.

STEVENS, J.J.; BLANCHARD, R.W. Soil pH gradients near calcite and dolomite particles. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v. 56, n.3, p. 967-972, 1992.

STEWART, B.A.; MEEK, B.D. Soluble salt considerations with waste applications In: ELLIOTT, L.F.; STEVENSON, F.J.(eds.) **Soils for management of organic wastes and waste waters.** Madison: Wisconsin, 1977. p. 218 - 232.

STRECK, E.V.; KAMPF, N.; DALMOLIN, R.S.D., KLAMT, E.; NASCIMENTO, P.C.; SCHENEIDER, P. **Solos do Rio Grande do Sul.** Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2002. 107 p.

TEDESCO, M.J. ; GIANELLO, C. Escolha do corretivo de acidez do solo. In: KAMINSKI, J. (coord.) **Uso de corretivos de acidez do solo no plantio direto.** Pelotas: Núcleo Sul Brasileiro SBCS, 2000. p. 95-113.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. **Análise de solo, plantas e outros materiais.**, 2.ed. Porto Alegre: Depto de Solos da UFRGS. 1995. 174p. (Boletim Técnico nº 5).

TEDESCO, M.J.; ZANOTTO, D. L. Utilização de resíduo alcalino da indústria de celulose na correção da acidez do solo. **Agronomia sulriograndense**, Porto Alegre, v.14, n.2, p. 329-336, 1978.

THOMAS, G.W.; HARDGROVE, W.L. The chemistry of soil acidity. In: ADAMS, F. **Soil acidity and liming.** 2. ed. Madison: ASA, 1984. p.3-56.

TISDALE, S.L.; NELSON, W.L.; BEATON, J.D.; HAVLIN, J.L. **Soil fertility and fertilizers.** 5. ed. New York: Macmillan, 1993. p. 364-404.

VETORAZZO, S.C.; AMARAL, F.C.S.; CHITOLINA, J.C. Potencial de lixiviação de nutrientes em um solo argiloso ácido após a aplicação de lama de cal proveniente de indústria de papel. **R. Bras. Ci. Solo**, Campinas, v.25, n.3, p. 755-763, 2001.

VOLKWEISS, S.J.; TEDESCO, M.J. **A calagem dos solos ácidos: Práticas e benefícios**. Porto Alegre: Depto Solos da UFRGS, 1984. 28p. (Boletim Técnico nº1).

VOLKWEISS, S.J.. Química da acidez dos solos. In: SEMINÁRIO SOBRE CORRETIVOS DA ACIDEZ DO SOLO, 2., 1989., Santa Maria. **Anais...**Santa Maria: UFSM, 1989. p 7-38.

ZANCANARO, L. **Reatividade de partículas de cálcio e influência das composições granulométricas na neutralização da acidez do solo**. 1996. 127f. Dissertação (Mestrado)-Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

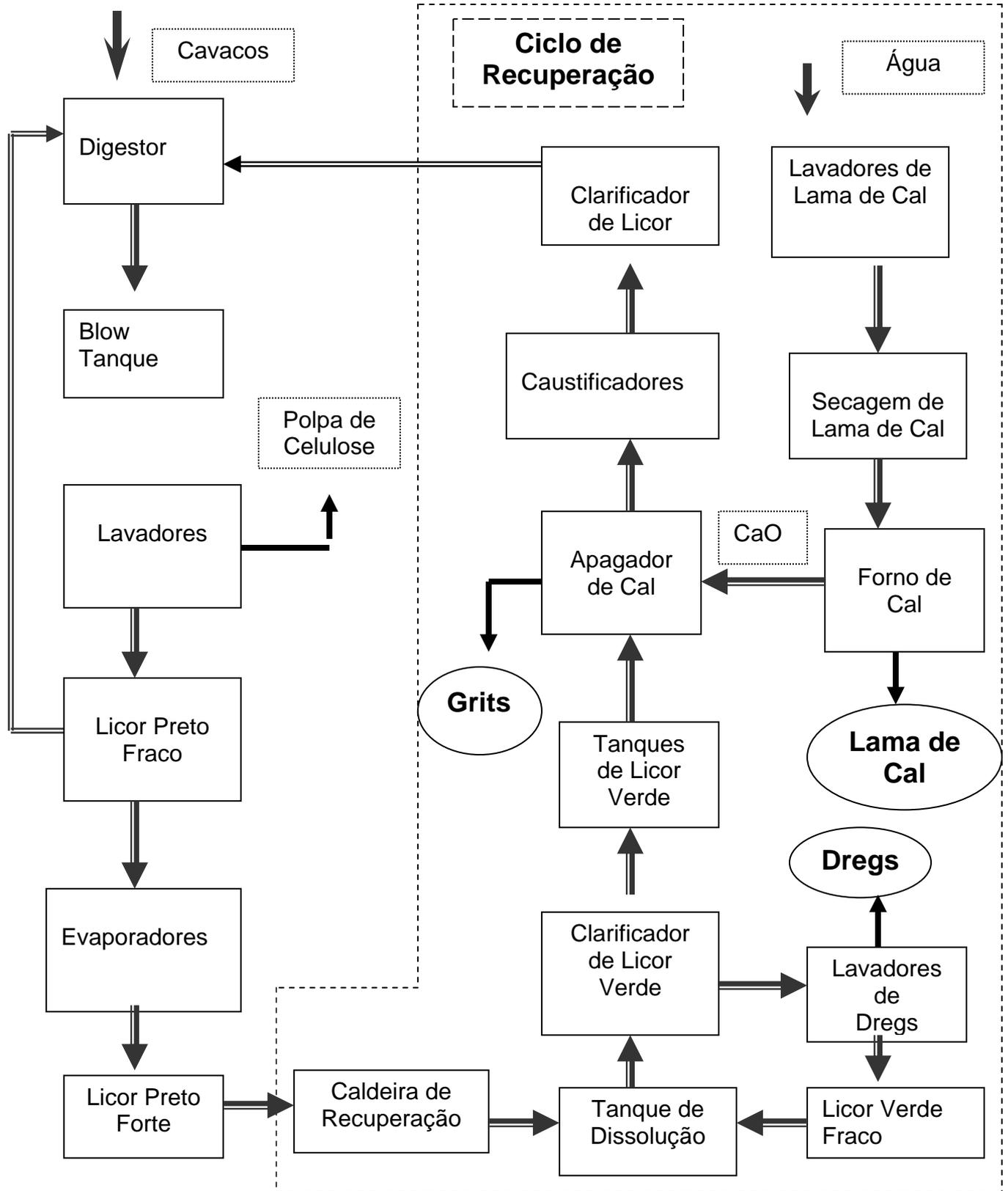
YODER, R.E. A direct method of aggregate analysis of soils and a study of the physical nature of erosion losses. **J. of the Am. Soc. Agron.**, Oxford, v. 28, n.5, p 337- 35, 1936.

WOLT, J.D. **Soil solution chemistry: applications to environmental science and agriculture**. New York: John Wiley & Sons, 1994. 345p.

WRIGHT, R.J.; BALIGAR, V.C.; WRIGHT, S.F. Estimation of phytotoxic aluminum using three spectrophotometric methods. **Soil Sci.**, Baltimore, v.144, n.3, p.224-32, 1987.

## **7. APÊNDICES**

Apêndice 1 – Fluxograma de Produção de Celulose e geração de resíduos (Grace, 1989)



Apêndice 2 - Teores de P e K e H+Al no solo LVd aos 50 dias da adição dos tratamentos (médias de três repetições)

Tratamentos	P	K	H+Al
	-----mg dm <sup>-3</sup> -----		---- cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----
Testemunha	17 c	112 d	13,8 a
Padrão	13 c	169 a	2,1 c
DG VN	23 b	170 a	3,6 b
DG < 0,30	16 c	135 b	1,7 c
DG 0,30-0,84	21 b	146 b	3,0 bc
DG 2,0-0,84	27 b	121 c	4,3 ab
DG > 2	13 c	119 c	4,7 ab
DG PRNT	33 a	122 c	1,7 c

Médias seguidas de mesma letra, nas colunas, não diferem significativamente entre si, pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ )

Apêndice 3 - Teor de magnésio trocável na camada de 20-50 cm dos solos LVd, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub>, ao longo do período experimental (médias de três repetições)

Tratamentos	Inicial	240 dias
-----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----		
Solo LVd		
Testemunha	0,3	0,1 b
Padrão	0,3	1,3 a
DG 0,5 SMP	0,3	0,1 b
DG 1,0 SMP	0,3	0,2 b
DG2,0 SMP	0,3	0,2 b
DG 1,0 SMP SF	0,3	0,1 b
-----		
Solo PVd <sub>1</sub>		
Testemunha	0,2	0,1 a
Padrão	0,2	0,2 a
DG 0,5 SMP	0,2	0,1 a
DG 1,0 SMP	0,2	0,1 a
DG2,0 SMP	0,2	0,1 a
DG 1,0 SMP SF	0,2	0,1 a
-----		
Solo PVd <sub>2</sub>		
Testemunha	0,7	0,3 b
Padrão	0,7	1,0 a
DG 0,5 SMP	0,7	0,5 b
DG 1,0 SMP	0,7	0,5 b
DG2,0 SMP	0,7	0,3 b
DG 1,0 SMP SF	0,7	0,2 b

Médias seguidas de mesma letra, nas colunas, não diferem significativamente entre si, pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ )

Apêndice 4 – Valores de saturação por bases na camada de 20–50 cm dos solos LVd, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub> ao final período experimental (médias de três repetições)

Tratamentos	240 dias
	.....%.....
Solo LVd	
Test.	3,4
Padrão	55,0
DG,5 SMP	40,1
DG 1,0 SMP	61,8
DG 2,0 SMP	82,7
DG 1,0 SMP SF	57,5
-----	
Solo PVd <sub>1</sub>	
Test.	8,0
Padrão	24,6
DG 0,5 SMP	17,1
DG 1,0 SMP	22,6
DG 2,0 SMP	39,1
DG 1,0 SMP SF	17,7
-----	
Solo PVd <sub>2</sub>	
Test.	14,3
Padrão	57,6
DG 0,5 SMP	48,3
DG 1,0 SMP	60,5
DG 2,0 SMP	71,6
DG 1,0 SMP SF	75,8

Médias seguidas de mesma letra, nas colunas, não diferem significativamente entre si, pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ )

Apêndice 5 – Teores de P e K extraíveis (Mehlich-1) da camada de 0–20 cm dos solos LVd, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub> durante o período experimental (médias três de repetições)

Tratamentos	P				K			
	30	60	120	240	30	60	120	240
-----mg dm <sup>-3</sup> -----								
Solo LVd								
Test	7,0 a	2,7 a	4,4a	5,1a	50 bc	65 bc	49ab	27 a
Padrão	2,2 a	6,7 a	14,8a	11,0a	46 c	62 c	42 b	22 b
DG 0,5 SMP	10,1 a	6,7 a	7,6a	11,5a	46 c	65 bc	52 a	24 b
DG 1,0 SMP	17,9 a	13,3a	24,7a	14,6a	66 b	87 ab	47ab	22 b
DG 2,0 SMP	20,6 a	14,0a	18,2a	18,1a	85 a	90 a	42 b	23 b
DG 1,0 SMP SF	17,0 a	11,0a	9,2a	6,6a	40 c	50 c	34 c	21 b
-----								
Solo PVd1								
Test.	22,3a	10,3a	13,4a	17,7a	34 b	26 a	25 a	13 b
Padrão	16,7a	24,0a	10,0a	15,6a	41 a	24 a	30 a	11 c
DG 0,5 SMP	9,4a	8,3a	10,3a	14,5a	26bc	26 a	16 b	11 c
DG 1,0 SMP	23,1a	9,0a	19,7a	21,5a	36 b	27 a	19 b	17 a
DG 2,0 SMP	12,5a	16,3a	20,2a	21,3a	40 a	34 a	15 b	12 bc
DG 1,0 SMP SF	2,7a	4,0a	4,2a	2,7a	19 c	17 a	12 c	11 c
-----								
Solo PVd2								
Test.	10,2a	7,7a	13,6a	8,9a	92 c	112 a	65 a	44 a
Padrão	11,7a	12,3a	18,9a	17,3a	113b	109 a	43 b	39 b
DG 0,5 SMP	9,1a	7,7a	8,3a	7,7a	140b	86 b	59 ab	39 b
DG 1,0 SMP	24,3a	9,7a	24,2a	12,7a	114b	93 ab	58 ab	38 b
DG 2,0 SMP	29,5a	10,3a	13,8a	17,0a	123 ab	113 a	62 a	45 a
DG 1,0 SMP SF	3,8a	7,3a	4,9a	2,6a	104bc	108 ab	42 b	46 a

Médias seguidas de mesma letra, nas colunas, não diferem significativamente entre si, pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ )

Apêndice 6 - Teores de P e K extraíveis (Mehlich-1) na camada de 20–50 cm aos 0 e 240 dias nos solos LVd, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub> (médias de três repetições)

Tratamentos	P		K	
	0 dias	240 dias	0	240 dias
	----- mg dm <sup>-3</sup> -----			
Solo LVd				
Testemunha	2,2	4,5 b	9,0	15,0 b
Padrão	2,2	3,8 b	9,0	12,0 bc
DG 0,5 SMP	2,2	6,7 ab	9,0	21,0 a
DG 1,0 SMP	2,2	7,6 a	9,0	9,3 c
DG2,0 SMP	2,2	4,2 b	9,0	12,3 bc
DG 1,0 SMP SF	2,2	6,7 ab	9,0	11,0 bc
-----				
Solo PVd <sub>1</sub>				
Testemunha	1,1	1,7 a	9,0	11,0 b
Padrão	1,1	1,7 a	9,0	15,0 a
DG 0,5 SMP	1,1	1,9 a	9,0	11,6 b
DG 1,0 SMP	1,1	1,6 a	9,0	10,0 b
DG2,0 SMP	1,1	1,5 a	9,0	12,3 ab
DG 1,0 SMP SF	1,1	1,4 a	9,0	13,0 ab
-----				
Solo PVd <sub>2</sub>				
Testemunha	3,4	1,3 b	128	30,6 b
Padrão	3,4	1,4 b	128	32,3 ab
DG 0,5 SMP	3,4	1,8 ab	128	41,6 a
DG 1,0 SMP	3,4	1,9 ab	128	29,7 b
DG2,0 SMP	3,4	2,3 a	128	40,0 a
DG 1,0 SMP SF	3,4	1,6 b	128	35,3 ab

Médias seguidas de mesma letra, nas colunas, não diferem significativamente entre si, pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ )

Apêndice 7 - Teor de manganês trocável na camada de 0-20 cm dos solos LVd, PVD<sub>1</sub> e PVD<sub>2</sub>, ao longo do período experimental (médias de três repetições)

Tratamentos	Inicial	30 dias	120 dias	240 dias
-----mg dm <sup>-3</sup> -----				
Solo LVd				
Test.	3,6	17 a A	18 a A	12 a B
Padrão	3,6	1 b A	1 c A	3 b A
DG 0,5 SMP	3,6	15 a A	9 b B	8 a B
DG 1,0 SMP	3,6	4 b A	2 c A	2 b A
DG 2,0 SMP	3,6	3 b A	2 c A	1 b A
DG 1,0 SMP SF	3,6	6 b A	1 c A	3 b A
-----				
Solo PVD <sub>1</sub>				
Test.	4,4	8 a A	6 a A	5 a A
Padrão	4,4	5 a A	4 a A	7 a A
DG 0,5 SMP	4,4	7 a A	6 a A	9 a A
DG 1,0 SMP	4,4	6 a A	7 a A	5 a A
DG 2,0 SMP	4,4	5 a A	3 a A	5 a A
DG 1,0 SMP SF	4,4	6 a A	3 a A	5 a A
-----				
Solo PVD <sub>2</sub>				
Test.	4,5	10 a A	10 a A	12 a A
Padrão	4,5	7 ab AB	4 c B	8 bc A
DG 0,5 SMP	4,5	10 a A	8 b AB	8 bc A
DG 1,0 SMP	4,5	9 a A	4 c B	7 bc A
DG 2,0 SMP	4,5	4 c AB	2 d C	6 c A
DG 1,0 SMP SF	4,5	7 ab AB	5 c B	10 ab A

Médias dos tratamentos seguidas de mesma letra, minúscula nas colunas, e maiúscula nas linhas, não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tukey (p <0,05).

Apêndice 8 – Teores de metais pesados na água de percolação dos solos LVd, PVd<sub>1</sub> e PVd<sub>2</sub> (médias de três épocas e três repetições)

Tratamentos	Pb	Cu	Zn	Cd	Ni	Cr
-----µg L <sup>-1</sup> -----						
Solo LVd						
Test.	< 20	< 9	50	< 3	< 10	< 6
Padrão	< 20	< 9	60	< 3	< 10	< 6
DG 0,5 SMP	< 20	< 9	50	< 3	< 10	< 6
DG 1,0 SMP	< 20	< 9	60	< 3	< 10	< 6
DG 2,0 SMP	< 20	< 9	60	< 3	< 10	< 6
DG 1,0 SMP SF	< 20	< 9	70	< 3	< 10	< 6
-----						
Solo PVd <sub>1</sub>						
Test.	< 20	14	90	< 3	< 10	< 6
Padrão	< 20	11	100	< 3	< 10	< 6
DG 0,5 SMP	< 20	< 9	40	< 3	< 10	< 6
DG 1,0 SMP	< 20	15	60	< 3	< 10	< 6
DG 2,0 SMP	< 20	12	70	< 3	< 10	< 6
DG 1,0 SMP SF	< 20	18	70	< 3	< 10	< 6
-----						
Solo PVd <sub>2</sub>						
Test.	< 20	< 9	50	< 3	< 10	< 6
Padrão	< 20	34	70	< 3	< 10	9
DG 0,5 SMP	< 20	< 9	50	< 3	< 10	< 6
DG 1,0 SMP	< 20	< 9	100	< 3	< 10	< 6
DG 2,0 SMP	< 20	< 9	50	< 3	< 10	< 6
DG 1,0 SMP SF	< 20	< 9	60	< 3	< 10	< 6

As médias não diferiram significativamente entre si pelo Teste de Tuckey (p<0,05)



Apêndice 9 – Concentração máxima de metais pesados permitida em solos com adição de lodo de esgoto.

País/ estado	Ano	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Hg
		-----mg kg <sup>-1</sup> -----						
Com. Européia	1986	1,3	50-140	100-150	30-75	50-300	150-300	1-1,5
Alemanha <sup>1</sup>	1992	1,5	60	100	50	100	200	1
Dinamarca	1990	0,5	40	30	15	40	100	0,5
Espanha		1	50	100	30	50	150	1
Estados Unidos	1993	20	750	3000	210	150	1400	8
Finlândia	1995	0,5	40	30	15	40	100	0,5
França	1988	2	100	150	50	100	300	1
Itália	1990	3	100	150	50	100	300	-
Noruega		1	50	100	30	50	150	0,2
N.Zelândia	1992	3	140	600	35	550	280	1
Reino Unido <sup>2</sup>	1989	3	135	400	75	300	300	1
Suecia		0,5	40	30	15	40	100	0,5
Brasil (RS)	1993	2,5	140	500	35	500	280	-

<sup>1</sup> Os valores são para pH > 6; para pH 5 a 6, os limites para Cd e Zn são 1 e 150, respectivamente.

<sup>2</sup> Os valores são para pH 6-7

Fonte: Gaivizzo (2001) e Rodrigues (1993)

