

Evolução dos teores de metais pesados em um Latossolo Vermelho distrófico típico pelo uso de um resíduo da indústria de celulose

Evolution of heavy metals levels in a typical dystrophic red latosol by use of cellulose industry residuals

José Alfredo da Fonseca^{1*}, Ana Lúcia Hanisch¹, Rogério Luiz Backes²

Recebido em 18/08/2010; aprovado em 17/08/2011.

RESUMO

Visando avaliar o comportamento do cádmio (Cd), do chumbo (Pb), do níquel (Ni), do mercúrio (Hg) e do cromo (Cr) no solo, após a aplicação de uma mistura de lama de cal, dregs e grits (LCDG) oriundos de uma indústria de celulose, foi implantado um experimento com duração de cinco anos em um Latossolo Vermelho distrófico típico, cultivado com milho. Os tratamentos foram compostos de frações de LCDG, tendo como base a recomendação para elevação do pH a 6,0 pelo índice SMP, calcários dolomítico (CD) e calcítico (CC), e uma mistura da LCDG com o CD, usados como referenciais. O delineamento experimental foi o de blocos casualizados com parcelas subdivididas sobre as quais foram reaplicados os mesmos tratamentos após um ano da aplicação inicial. Nas quantidades testadas, a aplicação da LCDG não alterou os teores totais do Cd, Pb, Ni, Hg e Cr no solo e diminuiu os teores de Pb solúvel com a consequente diminuição de sua disponibilidade.

PALAVRAS-CHAVE: milho, lama de cal, dregs, grits, chumbo solúvel.

SUMMARY

The objective of this study was to evaluate the behavior of the cadmium (Cd), lead (Pb), nickel (Ni), mercury (Hg) and Chromium (Cr) in soil after application of a mixture of lime mud, dregs and grits (LMD+G) resultant from a cellulose industry process, an experiment with five years

time was implemented on a typical Dystrophic Red Latosol according to the Brazilian system of soil classification. Corn was cultivated five years in the experimental area. The treatments were composed of fractions of mixture based on the recommendation to rise pH at 6,0, by SMP indicator; dolomitic and calcitic lime and mixture of dolomitic lime and LMDG were used like a control. Treatments were arranged in a randomized complete blocks split-plots design with three replications. One year after first application, the treatments were reapplied as a split factor. In quantities tested, the use of the LCDG does not change the total levels of Cd, Pb, Hg, Ni, and Cr in soil and decreases the levels of Pb soluble decreasing him availability.

KEY WORDS: corn, lime mud, dregs, grits, soluble lead.

INTRODUÇÃO

A partir de 1980, com a preocupação com o desenvolvimento sustentável, houve necessidade de emergir alternativas para a melhor alocação dos resíduos gerados pelo processo industrial, dentre as quais aquelas ligadas ao uso desses como insumo para o melhoramento dos solos. Nesse sentido, graças as suas características químicas, os resíduos da indústria de celulose se apresentam como uma possibilidade concreta para esse fim.

Um dos resíduos produzidos pela indústria de celulose é composto de uma mistura de lama de cal, dregs e grits (LCDG), derivados do

¹ Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI). Estação Experimental de Canoinhas, C.P. 216, 89460-000, Canoinhas, SC, Brasil. Email: fonseca@epagri.sc.gov.br. *Autor para correspondência.

² Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI). Centro de Pesquisa para Agricultura Familiar (CEPAF), C.P. 791, 89801-970, Chapecó, SC, Brasil.

processo de separação da celulose, no processo de recuperação do álcalis (CPRH, 1998). Nesse processo são utilizados reagentes oxidantes e alcalinos que compõe o chamado licor branco ($\text{NaOH} + \text{NaS}^-$) (COHN e RIBEIRO, 2002). Da reação do licor branco com a madeira originam-se dois subprodutos: a polpa celulósica e o licor negro, que após concentrado a cerca de 72% de sólidos, é queimado na caldeira de recuperação. Nesse processo a matéria orgânica é incinerada enquanto que a matéria inorgânica resulta em um fundido que após dissolução com o licor branco fraco, proveniente da lavagem da lama de cal, forma o chamado licor verde ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S} + \text{Fe}(\text{OH})_2$). O licor verde é então clarificado e o decantado obtido é composto de materiais insolúveis denominados dregs. Quimicamente essas impurezas consistem em compostos de cálcio, alumínio, ferro, sílica, magnésio e carbono não queimado. Da caustificação do licor verde é extraída a lama de cal, formado predominantemente por carbonato de cálcio (CaCO_3). A caustificação ocorre em tanques apagadores com classificadores, que separam materiais que não reagiram, na sua maioria impurezas de cal, gerando o resíduo denominado de grits. Aparentemente os metais pesados presentes na LCDG são aqueles contidos como impurezas nos reagentes químicos utilizados no processo e na madeira. Em que pese o potencial da LCDG como corretivo da acidez e adionadora de vários nutrientes essenciais às plantas, a possível presença de metais pesados em sua constituição é uma preocupação para seu uso em cultivos de plantas destinadas à alimentação.

A maioria dos elementos químicos classificados como metais pesados são de ocorrência natural nos solos, em baixas concentrações (REZENDE et al., 1997). Os principais metais pesados, aqueles que apresentam densidade acima de 5 kg dm^{-3} a 300°K , normalmente associados com toxidez ou poluição, são o arsênio (As), o cádmio (Cd), o cobalto (Co), o cromo (Cr), o cobre (Cu), o chumbo (Pb), o mercúrio (Hg), o níquel (Ni), o selênio (Se) e o zinco (Zn) (NELLESSEN e FLETCHER, 1993). Diversos materiais com potencialidade de uso como fertilizante, naturais ou não, além dos próprios fertilizantes industrializados, contém percentuais variáveis

desses elementos (USEPA, 1999).

No solo, Cd, Pb, Ni e Hg aparecem, predominantemente, como íons metálicos. Tal característica lhes confere alto grau de adsorção aos compostos minerais e orgânicos do solo. Oliveira (2002) encontrou baixos teores de Cd e Pb biodisponíveis em Latossolo, que foi creditado à baixa mobilidade de Cd e Pb, devido à elevação do pH do solo, concomitantemente a grande presença de óxidos de Fe e Al. A retenção do Ni ocorre, exclusivamente, através de mecanismos de adsorção (McLEAN e BLEDSOE, 1992). A adsorção é dependente do pH, aumentando com o aumento deste. Percebe-se que a disponibilização de cargas negativas, pelo aumento do pH do solo, interfere fortemente na dinâmica de imobilização dos cátions discutidos.

As duas formas do Cr mais comuns em solos são o Cr III e o Cr VI (SHUPAK, 1991). Enquanto o Cr III é mais estável, fortemente adsorvido por minerais de argila, matéria orgânica e precipitável como hidróxido, o Cr VI, forte oxidante, é extremamente móvel no solo sob altos valores de pH (McLEAN e BLEDSOE, 1992). Enquanto os complexos de Cr III são comuns em todos os meios naturais, a principal fonte de Cr VI é de caráter antropogênico, sendo importante considerar, que essa forma é de ocorrência natural rara pela sua alta afinidade de reagir com a matéria orgânica e outras substâncias redutoras (BARTLETT e JAMES, 1988). Korte et al. (1976) concluíram que os conteúdos de argila, Fe livre e óxidos de manganês retardam a migração do Cr VI, que solos alcalinos permitem alta mobilidade a esse elemento e que os parâmetros que correlacionam-se com a imobilização do Cr VI no solo são os óxidos de Fe, Mn total e o pH do solo.

De acordo com McLean e Bledsoe (1992), o Hg no solo aparece como Hg^0 (elementar), íons Hg_2^{2+} e íons Hg^{2+} . Os principais agentes condicionantes ao aparecimento das formas de Hg no solo são o pH e o potencial redox, sendo que as formas iônicas são adsorvidas pelos minerais de argila, óxidos e matéria orgânica do solo. Considerando que a adsorção de cátions no solo aumenta com o aumento das cargas negativas, a adsorção dos íons Hg cresce com o aumento do pH. Os íons de Hg também podem ser imobilizados por precipitação com o cloro, os

fosfatos, os carbonatos e os hidróxidos.

Sendo a LCDG um corretor do pH do solo, é de se esperar uma diminuição da disponibilidade de Hg, Cd, Pb, Ni e Cr III com o seu uso. Entretanto, esse mesmo fato, isoladamente, pode contribuir para maior mobilidade do Cr VI, casos possíveis de ocorrerem via reaplicações de corretivos.

A hipótese proposta foi de que a elevação do pH, aumentando a sorção dos cátions e mantendo suas atividades em níveis baixos, compensa o aporte dos mesmos pela aplicação da LCDG, com a consequente manutenção de seus teores dentro das especificações observadas em solos de boa qualidade. O objetivo deste trabalho foi avaliar as interações entre o efeito como corretivo da acidez da LCDG e o comportamento de Cd, Ni, Pb, Hg e Cr no solo.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no período de 2000 a 2005, em Canoinhas, SC, em um Latossolo Vermelho distrófico típico que se encontrava em pousio por quatro anos e apresentava na ocasião da implantação do experimento as seguintes características: argila 560 g kg^{-1} ; pH em água = 4,2; $p_{\text{HSMP}} = 4,4$; $P_{\text{mehlich}} = 2,2 \text{ mg kg}^{-1}$; K = 250 mg kg^{-1} ; MOS = 53 g kg^{-1} ; Al = $4,5 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$; Ca = $1,9 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$; Mg = $0,6 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$; H+Al = $15,1 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$; CTC = $18,3 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$; saturação de bases = 17%; saturação de Al = 24,6%; Ca/Mg = 3,2; S = $6,7 \text{ mg kg}^{-1}$; Zn = $1,4 \text{ mg kg}^{-1}$; Cu = $1,2 \text{ mg kg}^{-1}$; B = $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$; Fe = 2400 mg kg^{-1} ; Mn = 15 mg kg^{-1} ; Co = 12 mg kg^{-1} ; Mo = $<0,004 \text{ mg kg}^{-1}$; Ni = 33 mg kg^{-1} ; Cd = $<1 \text{ mg kg}^{-1}$; Pb = 20 mg kg^{-1} ; Cr = 107 mg kg^{-1} ; Hg = $0,055 \text{ mg kg}^{-1}$. Os teores totais e solúveis de Cd, Pb, Ni e Cr foram obtidos pelas metodologias EPA 3050 (EPA, 1986) e HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (TEDESCO et al., 1995), respectivamente, e o Hg, pelo método EPA 07471 (EPA, 1986). As determinações de Cd, Pb, Ni e Cr foram feitas por espectrometria de absorção atômica com chama, e com vapor frio para o Hg. Para as demais características utilizou-se as metodologias descritas por Tedesco et al. (1995). Em todos os anos, a área foi cultivada com milho no verão e ervilhaca no inverno.

A composição média da LCDG (mistura de lama de cal + dregs + grits) e dos calcários utilizados no experimento, determinados segundo

Tedesco et al. (1995), estão apresentadas na Tabela 1. Na Tabela 2 encontram-se os teores médios de metais pesados e as respectivas quantidades dos mesmos aportadas em cada dose de LCDG.

O delineamento experimental foi o de blocos ao acaso em parcelas subdivididas, com dez tratamentos e três repetições, sendo que a aplicação dos tratamentos foi alocado nas parcelas e as reaplicações dos mesmos nas subparcelas. Os tratamentos foram definidos tendo como referencial a elevação do pH a 6,0, pelo índice SMP (CQFS RS/SC, 1994), sendo: 1) $1,9 \text{ Mg ha}^{-1}$ de LCDG; 2) $3,8 \text{ Mg ha}^{-1}$ de LCDG; 3) $7,6 \text{ Mg ha}^{-1}$ de LCDG; 4) $15,2 \text{ Mg ha}^{-1}$ de LCDG; 5) $22,8 \text{ Mg ha}^{-1}$ de LCDG; 6) $30,4 \text{ Mg ha}^{-1}$ de LCDG; 7) $22,2 \text{ Mg ha}^{-1}$ de calcário dolomítico; 8) $23,6 \text{ Mg ha}^{-1}$ de calcário calcítico; 9) $15,2 \text{ Mg ha}^{-1}$ de LCDG + $11,1 \text{ Mg ha}^{-1}$ de calcário dolomítico; 10) Testemunha (sem aplicação de corretivos de acidez). Nas subparcelas foram reaplicados os tratamentos com as mesmas dosagens, um ano após a aplicação inicial. As quantidades aplicadas foram calculadas em base seca do produto e todos os tratamentos receberam adubação conforme recomendação da CQFS RS/SC (1994).

Os tratamentos foram aplicados três meses antes do primeiro plantio e incorporados a $0,20 \text{ m}$ de profundidade. Cada parcela possuía uma área de 21 m^2 e área útil de 10 m^2 . Anualmente, no mês subsequente a colheita dos experimentos, o solo foi amostrado a profundidade de 0 a $0,20 \text{ m}$ para avaliação dos efeitos dos tratamentos.

Em um primeiro momento os dados foram analisados individualmente para cada ano. Para o primeiro ano realizou-se a análise de variância, para os dez tratamentos, e, quando detectado efeito significativo pelo teste F, as médias foram agrupadas pelo teste Scott e Knott. Nos dados do terceiro e do quinto ano realizou-se a análise de variância considerando o delineamento de parcelas subdivididas, realizando o teste t e o teste Scott e Knott nas médias de reaplicação e de tratamentos, respectivamente. Esses testes foram aplicados às médias gerais quando o teste F indicou a não significância da interação. Em casos contrários os testes foram aplicados após o desdobramento dos fatores. Em todos os testes foi considerado o nível de significância de 5%.

Tabela 1 – Composição média da LCDG e dos calcários utilizados nos experimentos.

	LCDG	Calcário dolomítico	Calcário calcítico
Peneira ABNT nº 10 (2,00mm)	15,70	0,17	0,05
Peneira ABNT nº 20 (0,84 mm)	14,00	3,58	0,08
Peneira ABNT nº 50 (0,297 mm)	62,10	11,41	0,96
Fundo das Peneiras	-	84,90	98,97
Valor de Neutralização %	89,10	102,19	89,71
PRNT	62,20	94,42	88,91
CaO total %	49,70	27,76	44,49
MgO total %	0,80	19,68	4,30
Soma dos Óxidos de Ca e Mg	50,50	47,44	48,79
Teor de água 105°C	26,00	-	-
pH	12,00	-	-
Densidade (kg m ⁻³)	900	-	-
P ₂ O ₅ – g 1000g ⁻¹	0,39	-	-
K ₂ O total – g 1000g ⁻¹	0,38	-	-
Na total – g 1000g ⁻¹	20,00	-	-
Al – cmol _c kg ⁻¹	9,64	-	-

Tabela 2 – Teor médio de metais pesados presentes na LCDG utilizada no experimento e as respectivas quantidades de metais pesados adicionadas ao solo em cada dose.

Metal pesado	mg kg ⁻¹	Doses de LCDG (Mg ha ⁻¹)					
		1,9	3,8	7,6	15,2	22,8	30,4
		Quantidade (g)					
Pb	91	173	346	692	1383	2075	2766
Ni	47	89	179	357	714	1072	1429
Cd	12,5	24	48	95	190	285	380
Cr	18	34	68	137	274	410	547
Hg	0,055	0,10	0,21	0,42	0,83	1,25	1,66

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Tabelas 3 e 4 são apresentados os resultados dos teores totais dos metais pesados encontrados no solo nos anos 2002, 2003 e 2005, que representam 2, 3 e 5 anos após a aplicação e 1, 2 e 4 anos após a reaplicação dos corretivos. Não foram observadas diferenças entre os anos e entre as doses para nenhuma das duas formas de aplicação avaliadas. Os teores se mantiveram em níveis muito próximos àqueles da testemunha e muito próximos entre si, independentemente

das fontes de corretivos, indicando que o poder contaminante da LCDG é praticamente o mesmo dos calcários comumente usados como corretivos de solo.

A comparação entre os teores dos metais pesados dos tratamentos contendo a LCDG e os teores citados como críticos para os solos demonstram haver uma boa margem de segurança quando se pensa em aplicar tal produto como corretivo da acidez do solo. Convém ressaltar que as doses mais altas e a reaplicação, usadas no trabalho, tem o caráter de testar hipóteses, não

Tabela 3 – Teor de metais pesados no solo, considerando o fator aplicação após dois, três e cinco anos da aplicação dos corretivos, comparados a diversas referências de quantidades de metais pesados que podem ser aplicados no solo.

Metal	Teor no solo (mg dm ⁻³)											
	30,4 Mg ha ⁻¹ de LCDG ¹			Calcário dolomítico			Testemunha			Referências		
	Dois Anos	Três Anos	Cinco Anos	Dois Anos	Três Anos	Cinco Anos	Dois Anos	Três Anos	Cinco Anos	Usepa ²	Cetesb ³	RS ⁴
Cr	61,00	43,00	40,7	63,30	43,00	41,30	61,00	41,7	43,0	3000	40	1000
Ni	8,67	10,70	9,67	8,67	8,67	9,00	10,00	9,67	8,67	420	13	70
Pb	21,00	23,30	19,30	20,30	23,30	20,30	20,70	23,30	20,30	300	17	1000
Cd	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	39	<0,5	5
Hg	0,06	0,05	0,07	0,06	0,04	0,06	0,05	0,05	0,06	17	0,05	2

¹maior dose de LCDG aplicada; ²USEPA (1999); ³CETESB (2005); ⁴Rodrigues et al. (1993).

Tabela 4 – Teor de metais pesados no solo, considerando o fator reaplicação após um, dois e quatro anos da reaplicação dos corretivos, comparados a diversas referências de quantidades de metais pesados que podem ser aplicados no solo.

Metal	Teor no solo (mg dm ⁻³)											
	30,4 Mg ha ⁻¹ de LCDG ¹			Calcário dolomítico			Testemunha			Referências		
	Dois Anos	Três Anos	Cinco Anos	Dois Anos	Três Anos	Cinco Anos	Dois Anos	Três Anos	Cinco Anos	Usepa ²	Cetesb ³	RS ⁴
Cr	60	38,0	42,0	63,3	41,0	41,7	62,0	42,7	43,0	3000	40	1000
Ni	8,67	9,67	8,67	9,0	8,67	9,0	11,3	9,33	8,67	420	13	70
Pb	18,3	22,0	20,3	19,0	23,7	19,0	19,0	23,0	20,3	300	17	1000
Cd	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	39	<0,5	5
Hg	0,06	0,05	0,07	0,05	0,05	0,07	0,06	0,11	0,06	17	0,05	2

¹maior dose de LCDG aplicada; ²USEPA (1999); ³CETESB (2005); ⁴Rodrigues et al. (1993).

representando, entretanto, aquelas normalmente utilizadas a campo, pois são exageradas do ponto de vista quantitativo.

Em solos com cargas variáveis, como no caso estudado, a concentração de Cd na solução do solo pode ser reduzida pela calagem, com conseqüente diminuição da fitodisponibilidade e da lixiviação do elemento (NAIDU et al., 1994). Gray et al. (1998) e Filius et al. (1998) relataram que com o aumento do pH abrem-se sítios de alta afinidade que serão ocupados com Cd por adsorção específica. Christensen (1984) demonstrou que a adsorção de Cd, por solos arenosos e francos, aumentou três vezes para

cada unidade de aumento de pH, na faixa de 4 a 7,7. Além disso, observou que o aumento da concentração do cálcio no solo pode inibir a adsorção de Cd.

Pelo exposto observam-se dois aspectos contrastantes. De um lado o corretivo elevando o pH do solo e criando condições de maior sorção do Cd. De outro, o mesmo corretivo que eleva o pH e aporta Ca ao solo, que compete com o Cd pelos sítios de adsorção. Os resultados demonstram, que nos níveis das aplicações feitas, o efeito da elevação do pH foi preponderante sobre a competição do Cd com o Ca, pois os níveis de Cd no solo não se alteraram com a aplicação dos

corretivos testados. É possível que as ligações de alta afinidade do Cd com as partículas do solo possam explicar o estado observado.

Segundo McLean e Bledsoe (1992), o Ni pode ser quase que totalmente removido da solução do solo pela adsorção às argilas, óxidos de Fe, de Mn e pela matéria orgânica. Por outro lado, a formação de complexos orgânicos de alta solubilidade confere alta mobilidade ao Ni no solo, embora, Dère et al. (2007) não verificaram movimento descendente do Ni através do perfil do solo. Fadigas et al. (2006) observaram teor médio de Ni em solos brasileiros variando entre 2,7 e 29,9 mg dm⁻³. O teor inicial de Ni observado no solo foi de 33 mg dm⁻³ e após a aplicação dos tratamentos os teores estabilizaram-se na faixa de 9 mg dm⁻³, afastando-se daqueles considerados críticos para solos de boa qualidade. O incremento das cargas negativas no solo, aumentando a capacidade de adsorção, pode explicar o fato observado.

A elevação do pH, como consequência da aplicação da LCDG, resulta em aumento da retenção e da precipitação do Hg, não tendo, por conseguinte, efeitos agravantes ao sistema solo, nos níveis utilizados nesse trabalho. Os aportes de Hg, através da aplicação da LCDG, tiveram menos influência sobre o comportamento desse cátion no solo, do que aqueles propiciados pela elevação do pH. As alterações observadas nos teores de Hg no solo, após cinco anos da aplicação dos tratamentos, são praticamente nulas e se mantiveram em patamares considerados normais para solos de boa qualidade.

A presença de Cr em solos brasileiros varia entre 7,46 a 148,54 mg dm⁻³ (PEREZ et al., 1997). A preocupação com o Cr no ambiente gira em torno da ocorrência da passagem de Cr III para Cr VI. Entre os fatores que afetam a oxidação do Cr está o pH, sendo que sob pH baixo aumenta a solubilidade do Cr III, o que permite maior contato dele com os agentes oxidantes (BARTLETT, 1991). Assim, o aumento do pH do solo é fator impeditivo à oxidação do Cr III. Existem dificuldades para estabelecer valores para os estudos com o Cr, pois os processos de oxidação e de redução podem ocorrer simultaneamente no solo. Esse fato é natural devido à alta complexidade do sistema solo.

A adição de materiais contendo Cr, agregada

a algumas condições ambientais no solo podem propiciar o aumento da concentração de Cr VI. Nas Tabelas 3 e 4 pode ser verificado que os teores totais de Cr na maior dose de LCDG aplicada não se mostraram significativamente diferentes dos teores totais do CD e da testemunha, o mesmo ocorrendo com os teores solúveis (Tabela 5). Neste trabalho, não foi feita a especiação do Cr, portanto, foi impossível averiguar o percentual de ocorrência das formas de Cr no solo. Entretanto, pelos níveis de pH observados após a aplicação da maior dose de LCDG, e à luz da literatura disponível, pode-se esperar que não haja predominância de Cr VI no solo pela aplicação da LCDG, uma vez que somente em pH acima de 8,5, não ocorrentes em ambientes de solos do Sul do Brasil, é que a solubilidade do Cr aumenta de tal forma que é possível sua lixiviação através do solo, atingindo o lençol freático (CCME, 2001).

Para os teores totais de Pb no solo não houve diferenças entre tratamentos (Tabelas 3 e 4). O Pb associa-se, principalmente, a minerais de argila, oxiidróxidos de Fe, Al e Mn, além da matéria orgânica, e em valores altos de pH precipita-se como hidróxido, fosfato ou carbonato. A calagem também pode promover a formação de complexos do Pb com a matéria orgânica. A localização de maiores concentrações de Pb na superfície, local de maior acúmulo de matéria orgânica no solo, pode indicar que os quelatos formados com a matéria orgânica são de baixa solubilidade (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2000). Perez et al. (1997) encontraram teores totais de Pb, em diversos solos brasileiros, variando entre 0,52 e 36,55 mg dm⁻³. Os resultados observados vão ao encontro das observações dessas referências. Apesar das quantidades de Pb adicionadas pelos corretivos os teores totais deste elemento não se alteraram. A sorção do Pb ao solo, possivelmente, limita a sua potencialidade tóxica.

Com relação às formas solúveis dos metais, detectou-se diferença entre tratamentos apenas para o Pb (Tabela 5). Não foram observados efeitos de interação da aplicação x reaplicação, de forma que os valores apresentados referem-se às médias dos dois efeitos. O agrupamento estatístico demonstrou a tendência de diminuição do teor do Pb solúvel com o aumento das quantidades aplicadas do corretivo. É possível que o aumento de cargas negativas no solo, propiciado pela

Tabela 5 – Médias dos teores de metais pesados solúveis no solo após um ano da aplicação e dois e quatro anos da reaplicação dos corretivos.

Fontes de Corretivos	Pb	Cr	Ni Mg dm ⁻³	Cd	Hg
Ano 2001					
Testemunha	1,03 a*	0,20 ^{ns}	0,30 ^{ns}	<0,04 ^{ns}	<0,002 ^{ns}
LCDG 1,9 Mg ha ⁻¹	0,97 a	0,20	0,40	<0,04	<0,002
LCDG 3,8 Mg ha ⁻¹	0,97 a	0,20	0,30	<0,04	<0,002
LCDG 7,6 Mg ha ⁻¹	0,97 a	0,20	0,30	<0,04	<0,002
LCDG 15,2 Mg ha ⁻¹	0,83 a	0,20	0,40	<0,04	<0,002
LCDG 22,8 Mg ha ⁻¹	0,70 b	0,20	0,40	<0,04	<0,002
LCDG 30,4 Mg ha ⁻¹	0,47 b	0,20	0,40	<0,04	<0,002
CD 1 SMP	0,53 b	0,20	0,30	<0,04	<0,002
CC 1 SMP	0,50 b	0,20	0,40	<0,04	<0,002
CD 0,5 SMP + LCDG 0,5 SMP	0,63 b	0,20	0,40	<0,04	<0,002
C.V. %	17,96	20,09	18,49	-	-
Ano 2003					
Testemunha	2,58 a	0,18 ^{ns}	0,13 ^{ns}	>0,04 ^{ns}	-
LCDG 1,9 Mg ha ⁻¹	2,23 a	0,17	0,13	<0,04	-
LCDG 3,8 Mg ha ⁻¹	2,18 a	0,20	0,12	<0,04	-
LCDG 7,6 Mg ha ⁻¹	2,25 a	0,12	0,10	<0,04	-
LCDG 15,2 Mg ha ⁻¹	2,08 a	0,15	0,10	<0,04	-
LCDG 22,8 Mg ha ⁻¹	1,43 b	0,25	0,10	<0,04	-
LCDG 30,4 Mg ha ⁻¹	1,37 b	0,17	0,13	<0,04	-
CD 1 SMP	1,43 b	0,12	0,13	<0,04	-
CC 1 SMP	1,98 a	0,15	0,12	<0,04	-
CD 0,5 SMP + LCDG 0,5 SMP	1,55 b	0,17	0,12	<0,04	-
C.V. 1 - %	26,76	42,55	27,67	-	-
C.V. 2 - %	26,85	34,85	32,20	-	-
Ano 2005					
Testemunha	2,51 a	0,13 ^{ns}	0,17 ^{ns}	>0,04 ^{ns}	-
LCDG 1,9 Mg ha ⁻¹	2,08 a	0,12	0,18	>0,04	-
LCDG 3,8 Mg ha ⁻¹	1,75 b	0,12	0,15	>0,04	-
LCDG 7,6 Mg ha ⁻¹	1,48 b	0,13	0,18	>0,04	-
LCDG 15,2 Mg ha ⁻¹	1,40 b	0,13	0,13	>0,04	-
LCDG 22,8 Mg ha ⁻¹	1,48 b	0,12	0,12	>0,04	-
LCDG 30,4 Mg ha ⁻¹	1,48 b	0,12	0,17	>0,04	-
CD 1 SMP	1,45 b	0,15	0,13	>0,04	-
CC 1 SMP	1,42 b	0,13	0,13	>0,04	-
CD 0,5 SMP + LCDG 0,5 SMP	1,88 a	0,13	0,13	>0,04	-
C.V. 1 - %	35,89	52,09	41,40	-	-
C.V. 2 - %	19,11	45,17	39,90	-	-

*Médias seguidas da mesma letra na coluna diferem entre si pelo teste de Scott e Knott (5%). As médias referem-se aos fatores aplicação e reaplicação, pois não houve interação entre fatores. ns – não significativo; C.V. – coeficiente de variação.

aplicação da LCDG, tenha permitido o aumento da sorção do Pb com a conseqüente redução do teor solúvel. As tendências demonstraram também, não haver diferenças entre as maiores doses de LCDG, os calcários e a mistura aplicados, o que reforça a hipótese da influência das cargas dependentes de pH sobre a diminuição da disponibilidade do Pb.

Os resultados podem ser corroborados pelas observações de Sheppard e Thibault (1992), que detectaram baixa mobilidade do Pb, com conseqüente acúmulo na superfície de solos

contaminados. As características geoquímicas do Pb lhe permitem, em alguns casos, deslocar K, Ba, Sr e Ca em minerais e sítios de sorção, o que contribui para sua maior imobilidade no solo (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2000).

CONCLUSÕES

Nas quantidades testadas, a aplicação da LCDG não aumenta os teores totais do Cd, Pb, Ni, Hg e Cr no solo.

A aplicação da LCDG diminui a

solubilidade do Pb com a consequente diminuição da disponibilidade do mesmo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARTLETT, R.J. Chromium cycling in soils and water: links, gaps and methods. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park v.92, p.17-24, 1991.
- BARTLETT, R.J.; JAMES, B. Mobility and bioavailability of chromium in soils. In: **Chromium in the natural and human environments**. New York: John Wiley & Sons, 1988. v.20. p.267-306.
- CCME. Canada Council of Ministers of the Environment. **Canadian environmental quality guidelines**. Winnipeg, 2001.
- COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO - CQFS RS/SC. **Manual de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo - Núcleo Regional Sul, 1994, 224p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Decisão de Diretoria Nº 195-2005-E de 23 de novembro de 2005**. Dispõe sobre a aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. São Paulo, 2005.
- CHRISTENSEN, T.H. Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effect of time, water, air & soil pollution. **Water, Air & Soil Pollution**, Dordrecht, v.21, p.105-114, 1984.
- COHN, P.E. & RIBEIRO, R.N. Medição "on line" do alcali total nos licores branco e verde empregando tecnologia FT-NIR. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 25, São Paulo, 2002. **Trabalhos Técnicos...** São Paulo: ABTCP, 2002. p.1-10.
- CPRH. **Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização: indústria de papel e celulose**. Recife: Companhia Pernambucana do Meio Ambiente, 1998.
- DÈRE, C. et al. Long-term fate of exogenous metals in a sandy Luvisol subjected to intensive irrigation with raw wastewater. **Environmental Pollution**, Barking, v.145, p.31-40. 2007.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EPA. **Test methods for evaluating solid waste**. Physical/Chemical methods. 3.ed. Washington: Office of solid waste and emergency response, US Government Printing Office, 1986. Snp. SW-846.
- FADIGAS, F.S. et al. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.10, p.699-705, 2006.
- FILIUS, A. et al. Cadmium adsorption and desorption in limed topsoil as influenced by pH: isotherms and simulated leaching. **Journal of Environment Quality**, Madison, v.27, p.12-18, 1998.
- GRAY, C.W. et al. Sorption of cadmium from some New Zeland soils: effect of pH and contact time. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.36, p.199-216, 1998.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 4.ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. 331p.
- KORTE, N.E. et al. Trace elements movement in soils: influence of soil physical and chemical properties. **Soil Science**, Baltimore, v.122, p.350-359, 1976.
- McLEAN, J.E.; BLEDSOE, B.E. Behavior of metals in soils. In: RUSSEL BOULDING, J. **EPA Environmental assessment sourcebook**. Michigan: Ann Arbor Press, 1992. cap.3. p.19-55.
- NAIDU, R. et al. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soil. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.45, p.419-429, 1994.
- NELLESEN, J.E.; FLETCHER, J.S. Assessment of published literature on the uptake, accumulation and translocation of heavy metals by vascular plants. **Chemosphere**, Oxford, v.27, p.1669-1680, 1993.
- OLIVEIRA, R. C. **Avaliação do movimento do cádmio, chumbo e zinco em solo tratado com resíduo calcário**. 2002. 84 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Lavras, Lavras. 2002.
- PEREZ, D. V. et al. **Geoquímica de alguns solos brasileiros**. Rio de Janeiro: Embrapa - Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 14p. Pesquisa em andamento, n.4.

RESENDE, M. et al. **Pedologia: base para distinção de ambientes**. 2. ed. Viçosa: NEPUT, 1997. 367p.

RODRIGUES, A.L.M. et al. Critérios técnicos para disposição no solo de resíduos sólidos de curtume. In: **Congresso da IULTCS, 22**. Porto Alegre, 1993. 16p.

SHEPPARD, M.I.; THIBAUD, D.H. Desorption and extraction of selected heavy metals from soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.56, p.415-423, 1992.

SHUPACK, S.I. The chemistry of chromium and some resulting analytical problems. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v.92, p.7-11, 1991.

TEDESCO, M. J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre: UFRGS. Departamento de Solos, 1995. 174p.

USEPA. **Soil screening guidance**: technical background document. Washington: EPA. Office of Solid Waste and Emergency Response, 1999.