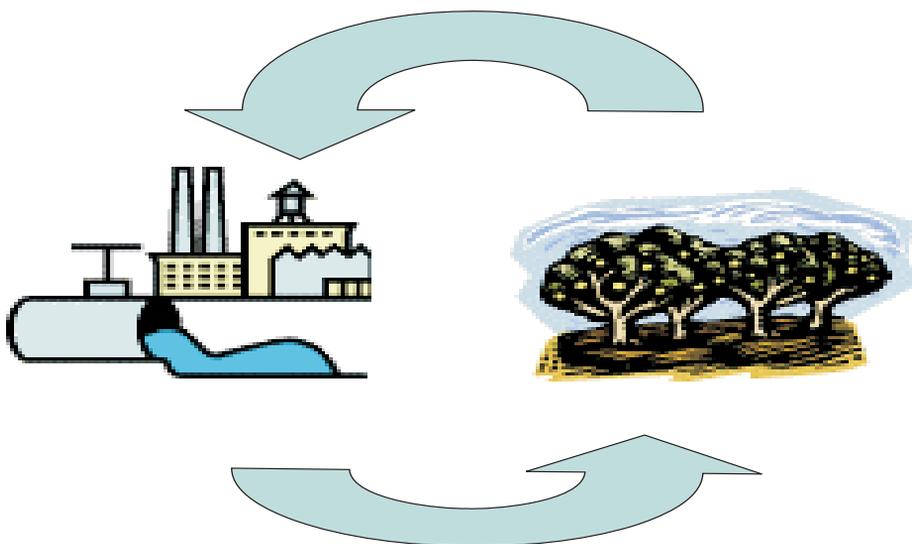


Especiação iônica da solução percolada de um solo tratado com lama de cal





ISSN 1678-0892

Dezembro, 2005

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Centro Nacional de Pesquisa de Solos
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 70

Especiação Iônica da Solução Percolada de um Solo Tratado com Lama de Cal

*Fernando César Saraiva do Amaral
Sílvia Cristina Vettorazzo*

Rio de Janeiro, RJ
2005

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Solos

Rua Jardim Botânico, 1.024 Jardim Botânico. Rio de Janeiro, RJ

Fone:(21) 2179.4500

Fax: (21) 2274.5291

Home page: www.cnps.embrapa.br

E-mail (sac): sac@cnps.embrapa.br

Supervisor editorial: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Normalização bibliográfica: *Marcelo Machado de Moraes*

Revisão de texto: *André Luiz da Silva Lopes*

Editoração eletrônica: *Pedro Coelho Mendes Jardim*

1ª edição

1ª impressão (2005): online

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Amaral, Fernando César Saraiva do.

Especiação iônica da solução percolada de um solo tratado com lama de cal [recurso eletrônico] / Fernando César Saraiva do Amaral, Sílvia Cristina Vettorazzo – Dados eletrônicos. – Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2005.

(Boletim de pesquisa e desenvolvimento / Embrapa Solos, ISSN 1678-1892 ; 70)

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de Acesso: <<http://www.cnps.embrapa.br>>

Título da página da Web (Acesso em: 15 dez. 2005).

1. Eucalipto. 2. Eucalyptus grandis. 3. Eucalyptus urophylla. 4. Geochem-PC. 5. Resíduos – Aproveitamento. 6. Solução Percolada. I Vettorazzo, Sílvia Cristina. II. Embrapa Solos. III. Título. IV. Série.

CDD (21. ed.) 631.41

© Embrapa 2005

Sumário

Resumo	5
Abstract	7
Introdução	9
Material e Métodos	10
Resultados e Discussão	11
Conclusões	18
Referências Bibliográficas	18

Especiação iônica da solução percolada de um solo tratado com lama de cal

*Fernando César Saraiva do Amaral*¹

*Sílvia Cristina Vettorazzo*²

Resumo

Em um experimento de casa de vegetação, realizou-se a especiação iônica da solução percolada de um Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado com eucalipto e tratado com lama de cal, um resíduo da indústria de celulose e papel. O experimento foi conduzido durante 210 dias, tendo sido feita aplicação superficial no solo de doses de lama de cal em quantidades equivalentes a 0 (testemunha), 2, 4 e 6 t ha⁻¹. Este trabalho objetivou, a partir da especiação iônica, analisar as formas em que se apresentam os constituintes da solução percolada do solo. Apesar das elevadas doses de sódio fornecidas pela lama de cal, o tamponamento do solo evitou aumento relevante do pH. A maioria dos cátions (Ca, Mg, K, Na, Cu, Mn, Zn, Ni e Pb), do nitrato e do sulfato na solução percolada ocorreu na forma de íons livres. Cr, Al, Fe e fosfato foram os íons com maiores índices de pareamento em termos percentuais. A especiação indicou que, com aplicação de lama de cal, a maior parte do Al (68%-88%) formou complexos com fosfato e sulfato, sugerindo a diminuição do efeito fitotóxico desse metal.

Termos para indexação: Geochem-PC, eucalipto, *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urophylla*, solução percolada e aproveitamento de resíduos.

¹ Embrapa Solos. Rua Jardim Botânico, 1024. CEP 22460-000 Rio de Janeiro, RJ. E-mail: fernando@cnpq.embrapa.br

² Praça Santos Dumont, 22/302. CEP 22470-060 Rio de Janeiro, RJ. E-mail: scvetor@ig.com.br

Ionic speciation in the percolated solution of a soil amended with lime sludge

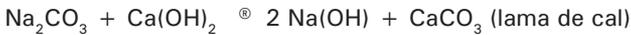
Abstract

The ionic speciation in the soil percolated solution was evaluated in a greenhouse experiment using an acidic soil (Latosolo Vermelho-Amarelo) cultivated with eucalypt and amended with lime sludge, a by-product of pulp production. The experiment, conducted during 210 days, had the treatments of surface soil applied of lime sludge corresponding to 0 (control), 2, 4, and 6 t ha⁻¹. The objective of this study was, through the ionic speciation, to evaluate the forms of the ions present in the soil percolated solution. Despite the high levels of sodium in lime sludge, the soil buffering prevented considerable increase of pH. Most of cations (Ca, Mg, K, Na, Cu, Mn, Zn, Ni, and Pb), phosphate and sulfate in the percolated solution had been found in the free forms. The Cr, Al, Fe, and the phosphate were the most paired. The aluminum speciation showed that, with the lime sludge application, most of the Al (68%-88%) was in complexes with phosphate and sulfate, suggesting that the fitotoxic Al form was reduced.

Index terms: Geochem-PC, paper mill residue, *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urophylla*.

Introdução

O ciclo de produção da indústria de celulose e papel gera diversos resíduos que são depositados em aterros ou empilhados nas proximidades dos locais de produção, constituindo-se em possível fonte de problemas ambientais. O uso desses materiais em solos agrícolas (Bellamy *et al.*, 1995), sob floresta (Guerrini & Villas Bôas, 1996) e em áreas degradadas (Kost *et al.*, 1997) pode ser uma alternativa para a diminuição de gastos com fertilizantes e corretivos, além de ser uma forma economicamente viável de disposição final de resíduos industriais. Um desses materiais é a lama de cal, que se origina da etapa de caustificação, no processo de recuperação do licor de cozimento, onde é utilizada a cal hidratada. Esporadicamente, o forno de cal necessita de manutenção e sofre um descarte desse produto, caracterizado por ser sólido e de coloração cinza claro, homogêneo e sem odor característico (Bergamin *et al.*, 1994). Segundo Benedetti (1994), a lama de cal é produzida conforme a seguinte reação, expressa pelos produtos químicos predominantes:



Estudos utilizando a lama de cal têm demonstrado o potencial desse material como corretivo agrícola, recomendando sua utilização no solo para a elevação do pH, redução do teor de Al trocável e aumento do teor de cálcio (Simson *et al.*, 1981; Stappe & Balloni, 1988; Lourenço, 1997; Vettorazzo *et al.*, 2001). A presença de elevadas concentrações de sódio nos resíduos da indústria de papel e celulose é potencialmente um fator limitante do seu uso, uma vez que pode acarretar problemas de dispersão de argila e redução da permeabilidade, especialmente em solos argilosos e conseqüentemente, prejudicar o desenvolvimento do sistema radicular das plantas. Entretanto, as elevadas concentrações de cálcio, nas formas solúveis em água e trocáveis, têm se mostrado importantes na diminuição dos potenciais efeitos negativos do sódio (Bellamy *et al.*, 1995), uma vez que o cálcio tem maior afinidade pelos sítios de troca das partículas do solo. A utilização dos resíduos da indústria de papel e celulose tem revelado benefícios físicos, químicos e biológicos, sem qualquer prejuízo quantificado para o solo, lençol freático e plantas (Gonçalves & Moro, 1995; Guerrini & Villas Bôas, 1996; Vettorazzo *et al.*, 2001; Albuquerque *et al.*, 2002). Entretanto, falta detalhar melhor as interações e dinâmica dos componentes da solução do solo que recebeu esses materiais.

Este trabalho objetivou analisar a solução percolada de um solo tratado com lama de cal e as relações entre seus constituintes por meio da avaliação da especiação iônica proporcionada pelo software Geochem-PC.

Material e Métodos

Foram utilizadas amostras de solo das camadas de 0-0,20 m e 0,20-0,40 m de uma plantação comercial de eucalipto, em Mogi Guaçu, Estado de São Paulo. As amostras de solo classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) foram secas ao ar, destorroadas e acondicionadas em vasos plásticos de 30 cm de altura por 24 cm de diâmetro. Cada vaso (unidade experimental) foi preenchido com 15 kg de solo (7,5 kg da camada de 0,20-0,40 m, sobrepostos por 7,5 kg da camada de 0-0,20 m). Análises químicas (Raij et al., 1987) e granulométricas (EMBRAPA, 1997) do solo revelaram os seguintes resultados na camada de 0-0,20 m: pH (CaCl_2 0,01 mol L⁻¹) 3,7; 47 g dm⁻³ de matéria orgânica; 4 mg dm⁻³ de P (resina); 2 mmol_c dm⁻³ de Ca²⁺; 1 mmol_c dm⁻³ de Mg²⁺; 0,6 mmol_c dm⁻³ de K⁺; 0,20 mmol_c dm⁻³ de Na⁺; 17 mmol_c dm⁻³ de Al³⁺; 88 mmol_c dm⁻³ de H + Al e teores de argila, silte e areia, respectivamente, de 432, 479 e 89 g kg⁻¹ e, na camada de 0,20-0,40m: pH (CaCl_2 0,01 mol L⁻¹) 3,8; 32 g dm⁻³ de matéria orgânica; 2 mg dm⁻³ de P (resina); 1 mmol_c dm⁻³ de Ca²⁺; 1 mmol_c dm⁻³ de Mg²⁺; 0,6 mmol_c dm⁻³ de K⁺; 0,11 mmol_c dm⁻³ de Na⁺; 13 mmol_c dm⁻³ de Al³⁺; 80 mmol_c dm⁻³ de H + Al e teores de argila, silte e areia de 427, 474 e 99 g kg⁻¹, respectivamente. A lama de cal utilizada foi coletada na mesma empresa florestal, sendo separadas subamostras, secas ao ar e peneiradas com malha de 2 mm, para determinações químicas, conforme Kiehl (1985). A lama de cal apresentou as seguintes características: pH (CaCl_2 0,01 mol L⁻¹) 9,7; 0,70 g kg⁻¹ de N total; 1,22 g kg⁻¹ de P total; 1,33 g kg⁻¹ de K total; 320,9 g kg⁻¹ de Ca total; 2,50 g kg⁻¹ de Mg total; 7,10 g kg⁻¹ de S total; 38,9 g kg⁻¹ de Na total; 3 mg kg⁻¹ de Cu total; 2615 mg kg⁻¹ de Fe total; 415 mg kg⁻¹ de Mn total e 62 mg kg⁻¹ de Zn total.

O experimento foi conduzido em casa de vegetação durante 210 dias, entre fevereiro e agosto de 1998. Doses de lama de cal em quantidades equivalentes a 0 (testemunha), 2, 4 e 6 t ha⁻¹ base seca, foram adicionadas e misturadas nos primeiros 3 cm de solo das unidades experimentais, com 4 repetições. Após 60 dias da incubação, foi plantado no centro de cada vaso uma muda de híbrido jovem (cerca de 90 dias) de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla*. A umidade do solo foi mantida entre 60 e 70% da "capacidade de campo", com a adição periódica de água destilada. Nos tempos de incubação de 2, 60, 120 e 210 dias, o solo foi saturado até gerarem o volume de solução percolada desejada (250 ml), equivalentes a 0,3; 1,0; 2,0 e 4,0 vezes o volume total de poros do solo (Vettorazzo et al., 2001). As soluções foram armazenadas em potes plásticos e mantidas a 4°C. Das quatro amostras de solução percolada por dose de lama de cal foi retirada uma alíquota média e nesta determina-

dos o pH, o nitrato pelo método micro-Kjeldahl, fosfato por colorimetria e as concentrações de Ca, Mg, K, Na, Al, Cu, Fe, Mn, Zn, Cr, Ni e Pb por meio de espectrofotometria de absorção atômica. O sulfato foi determinado por turbidimetria (Vitti, 1989) e o boro por colorimetria da azometina H.

Com base nos dados obtidos foi realizada a especiação iônica pela metodologia baseada na termodinâmica química, aplicando-se o programa de computador Geochem-PC (Parker *et al.*, 1995). Os cálculos envolveram 13 metais e 5 ligantes, sem possibilidade de formação de fase sólida por se tratar de solução percolada do solo. Os valores da força iônica (I) calculados pelo Geochem-PC para todos os quatro tratamentos foram iguais a $3,0^{-3}$, sendo permitido ao programa computar a real força iônica de acordo com a natureza e quantidade das espécies presentes na solução. O pH fornecido ao software foi o medido na própria solução percolada, sendo o número máximo de interações fixado em 30.

Resultados e Discussão

Embora tenha sido adicionada grande quantidade de sódio, equivalente a 223,2 kg ha⁻¹ (Vettorazzo *et al.*, 2001), o tamponamento do solo não permitiu uma elevação substancial do pH da solução percolada, sendo de apenas 1,06 a diferença entre a testemunha e o tratamento com maior quantidade de lama de cal (6 t ha⁻¹). Os valores calculados da força iônica foram discrepantes apenas para a testemunha, uma vez que eram esperados valores menores para esse tratamento já que deveria ser menor a concentração eletrolítica da solução percolada do solo (Tabela 1).

Tabela 1. Valores de pH e força iônica na solução percolada do solo cultivado com eucalipto.

Parâmetro	Dose de lama de cal			
	0	2	4	6
	t ha ⁻¹			
pH	3,53	3,84	4,22	4,59
Força iônica calculada	2,363 ⁻³	1,071 ⁻³	1,961 ⁻³	2,169 ⁻³

Na tabela 2, encontram-se as espécies químicas analisadas e suas concentrações, não significando que haja ausência de outras espécies inorgânicas, bem como a presença de ácidos orgânicos de baixo peso molecular não analisados. Podemos observar que na média das soluções, houve um decréscimo marcante na concentração dos elementos Al, Mg, Mn e Zn e um acréscimo de Na, Ni, fosfato, sulfato

e hidroxila, enquanto os outros apresentaram comportamento sem tendência definida ou com menor variação.

Tabela 2. Constante de equilíbrio (pK) dos cátions e ligantes das soluções percoladas em função da dose de lama de cal.

Dose t ha ⁻¹	pK																
	Ca	Mg	K	Na	Al	Cu	Fe	Mn	Zn	Cr	Ni	Pb	NO ₃	PO ₄	SO ₄	B	OH
0	5,36	4,44	5,17	5,10	3,59	7,50	6,84	6,62	6,56	7,71	7,29	7,41	2,71	6,49	4,92	5,22	10,47
2	5,71	5,16	5,36	3,81	5,04	7,80	7,44	7,43	6,91	7,71	7,29	8,01	2,85	3,64	4,48	5,17	10,16
4	5,39	5,49	5,33	3,14	5,24	7,80	6,19	7,43	7,03	7,71	7,16	7,71	2,74	3,64	3,58	5,16	9,78
6	5,97	5,57	5,31	2,96	5,38	7,80	6,07	7,43	7,33	7,71	6,16	8,01	2,85	3,64	3,41	5,12	9,41

Os prováveis pares iônicos a serem formados nas condições analisadas, de acordo com o Geochem-PC, são apresentados nas tabelas 3 e 4. Merece destaque a constatação de diferenças marcantes nos percentuais para um mesmo par iônico analisado. Isto pode ser atribuído às quantidades diferentes de cada espécie na solução. Por exemplo, no tratamento com 6 t ha⁻¹ de lama de cal, 99,9 % da quantidade de Cr III total foram complexadas com fosfato, enquanto que somente uma pequena percentagem desse ligante (0,02%) estava complexada com esse cátion. Pela análise da tabela 1, observa-se que a concentração do ligante supera a do metal por uma ordem de grandeza próxima de 10⁴.

- **Cálcio** – Mesmo com o aumento dos valores de pH da solução percolada pela aplicação de lama de cal (Tabela 1), houve pouca alteração nas formas de Ca na solução (Tabela 3). A quantidade pareada com fosfato não sofreu alteração relevante (variando em torno de 0,5%) e a maior percentagem do Ca total (94,7%-99,9%), ocorreu como Ca²⁺ livre na solução, provavelmente pareado com outros ligantes (ácidos orgânicos de baixo peso molecular) não analisados nesse estudo. A maior variação percentual ocorreu com a formação do par iônico CaSO₄⁰, que passou de 0,1% na testemunha para 4,8% no tratamento de maior adição de lama de cal, evidenciando sua mais alta mobilidade.

- **Magnésio** – Apresentou comportamento semelhante ao do Ca, predominando a forma de Mg²⁺ livre na solução (> 96%), seguida de uma pequena percentagem complexada com o íon sulfato (0,1%-3,9%), sendo esse complexo MgSO₄⁰ aumentado com o aumento da dose de lama de cal aplicada no solo.

Tabela 3. Distribuição primária de alguns metais presentes na solução percolada, em função da dose de lama de cal.

Dose t ha ⁻¹	Forma	Metal											
		Ca	Mg	K	Na	Al	Cu	Fe III	Mn II	Zn	Cr III	Ni	Pb
0	Livre	99,89	99,91	99,99	100,00	96,00	100,00	2,93	99,89	99,49	74,59	99,50	97,33
	Complexado com NO ₃	-	-	-	-	-	-	0,04	-	0,40	-	0,40	2,45
	Complexado com PO ₄ ³⁻	-	-	-	-	0,06	-	4,97	-	-	5,32	-	-
	Complexado com SO ₄ ²⁻	0,11	0,09	0,01	-	1,33	-	0,20	0,11	0,11	0,52	0,10	0,21
	Complexado com OH	-	-	-	-	2,56	-	91,83	-	-	19,58	-	-
	Complexado com B(OH) ₃	-	-	-	-	0,04	-	0,02	-	-	-	-	-
2	Livre	98,98	99,61	99,98	99,99	30,35	100,00	0,02	99,52	98,36	0,28	98,55	96,51
	Complexado com NO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	0,30	-	0,31	1,89
	Complexado com PO ₄ ³⁻	0,54	-	-	-	65,76	-	98,26	-	0,85	99,54	0,67	0,66
	Complexado com SO ₄ ²⁻	0,48	0,38	0,02	0,01	2,01	-	-	0,48	0,47	-	0,47	0,92
	Complexado com OH	-	-	-	-	1,85	-	1,72	-	0,01	0,17	-	0,01
	Complexado com B(OH) ₃	-	-	-	-	0,03	-	-	-	-	-	-	-
4	Livre	96,13	97,27	99,83	99,89	16,79	100,00	-	96,61	95,46	0,09	95,66	90,86
	Complexado com NO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	0,35	-	0,36	2,14
	Complexado com PO ₄ ³⁻	0,50	0,02	-	-	73,13	-	96,65	-	0,81	99,77	0,63	0,61
	Complexado com SO ₄ ²⁻	3,37	2,71	0,17	0,11	7,64	-	0,02	3,39	3,35	0,02	3,35	6,38
	Complexado com OH	-	-	-	-	2,40	-	3,33	-	0,03	0,12	-	0,03
	Complexado com B(OH) ₃	-	-	-	-	0,04	-	-	-	-	-	-	-
6	Livre	94,68	96,08	99,75	99,84	8,35	100,00	-	95,16	94,03	0,02	94,29	88,67
	Complexado com NO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27	-	0,27	1,62
	Complexado com PO ₄ ³⁻	0,51	0,04	-	-	82,89	-	93,27	-	0,85	99,90	0,64	0,62
	Complexado com SO ₄ ²⁻	4,81	3,88	0,25	0,16	5,53	-	0,01	4,84	4,79	-	4,80	9,03
	Complexado com OH	-	-	-	-	3,18	-	6,72	-	0,06	0,07	-	0,06
	Complexado com B(OH) ₃	-	-	-	-	0,05	-	-	-	-	-	-	-

• **Potássio e sódio** – Essas espécies monovalentes com elevada constante de dissociação apresentaram-se predominantemente na forma de íons livres (>99,8%), evidenciando serem cátions com muito baixa tendência à complexação.

• **Alumínio** – Na testemunha, 96% da quantidade total desse metal se encontravam como espécie livre (forma de maior fitotoxicidade). Com o incremento do pH pela aplicação de doses do resíduo, verificou-se que a percentagem de Al³⁺ foi diminuindo na solução percolada até atingir 8,3% no tratamento com 6 t ha⁻¹. Com exceção do íon nitrato, todos os ligantes aumentaram as quantidades dos pares iônicos com Al, destacando-se o fosfato, com pareamento praticamente inexistente na testemunha e alcançando, até mais de 82% no tratamento com maior quantidade de lama de cal (Tabela 4). Essa elevada participação das espécies de Al com as de P seria rivalizada, caso fossem computadas as presenças de outros ligantes como o flúor (maior afinidade entre todos os ligantes inorgânicos) ou ácidos

orgânicos de baixo peso molecular (destacadamente os ácidos cítrico e oxálico), uma vez que o ácido húmico é pouco solúvel, já que a afinidade (capacidade de formar ligações estáveis - alta energia) de Al, Fe, Ca, Cu, Zn e Mn por ligantes orgânicos é muito alta. O flúor (dependendo do seu teor no solo), uma vez presente como componente das formulações de adubos (por exemplo, o super simples), pode assumir papel importante marcante na complexação do Al e, conseqüentemente, na diminuição de sua fitotoxicidade em solos ácidos (Lindsay, 1979; Amaral *et al.*, 1998).

Tabela 4. Distribuição primária de alguns ligantes presentes na solução percolada, em função da dose de lama de cal.

Dose t ha ⁻¹	Forma	Ligante			
		NO ₃	PO ₄	SO ₄	B(OH) ₄
0	Livre	100,00	-	69,47	-
	Complexado com Ca	-	-	0,04	-
	Complexado com Mg	-	-	0,26	-
	Complexado com Na	-	-	-	-
	Complexado com Al	-	51,44	28,46	1,59
	Complexado com H ⁺	-	46,01	1,76	98,41
	Complexado com Fe III	-	2,22	-	-
	Complexado com Cr III	-	0,32	-	-
2	Livre	100,00	-	97,99	-
	Complexado com Ca	-	-	0,03	-
	Complexado com Mg	-	-	0,08	-
	Complexado com Na	-	-	0,07	-
	Complexado com Al	-	2,62	0,55	0,04
	Complexado com H ⁺	-	97,35	1,28	99,96
	Complexado com Fe III	-	0,02	-	-
	Complexado com Cr III	-	0,01	-	-
4	Livre	100,00	-	98,94	-
	Complexado com Ca	-	-	0,05	-
	Complexado com Mg	-	-	0,03	-
	Complexado com Na	-	-	0,29	-
	Complexado com Al	-	1,84	0,17	0,03
	Complexado com H ⁺	-	97,87	0,51	99,97
	Complexado com Fe III	-	0,27	-	-
	Complexado com Cr III	-	0,01	-	-
6	Livre	100,00	-	99,23	-
	Complexado com Ca	-	-	0,01	-
	Complexado com Mg	-	-	0,03	-
	Complexado com Na	-	-	0,44	-
	Complexado com Al	-	1,51	0,06	0,03
	Complexado com H ⁺	-	98,13	0,22	99,97
	Complexado com Fe III	-	0,35	-	-
	Complexado com Cr III	-	0,02	-	-

- **Cobre** – A totalidade do Cu ocorreu na forma de íon livre na solução percolada, independentemente da dose de lama de cal. No entanto, as formas mais comuns registradas para o Cu na solução do solo são os complexos com a matéria orgânica do solo (não analisados), destacando-se os compostos formados com o ácido fúlvico, que podem ser importantes formas solúveis desse elemento (Kabata-Pendias & Pendias, 1985, Adriano, 1986).

- **Ferro** – O teor de Fe solúvel é muito pequeno em comparação com o total, sendo que muitas reações estão envolvidas na solubilidade desse cátion no solo, mas acredita-se que as espécies hidrolizadas e complexadas sejam as mais importantes (Lindsay, 1979; Kabata-Pendias & Pendias, 1985).

Pela análise da tabela 3, verificou-se que na testemunha, a maior percentagem de Fe total (91,8%) foi complexada com hidroxila, enquanto no tratamento com maior dose de lama de cal (6 t ha⁻¹), esse percentual caiu para 6,7%. Com relação à formação dos complexos Fe-PO₄, pôde-se constatar que na testemunha, somente cerca de 5% do percentual de Fe total foram complexados com fosfato, já no tratamento com 6 t ha⁻¹, essa quantidade foi superior a 93%. Da mesma forma que para os outros metais, o fosfato, por ser o ligante com maior eletronegatividade, assumiu o papel de principal pareador dos cátions. Esses resultados indicam que para o Fe houve uma clara troca de ligantes, em função do aumento do pH.

- **Manganês** – O Mn²⁺ (95,2%-99,9%) foi a principal espécie de Mn em solução, com comportamento semelhante ao observado para o Ca. Com o aumento da dose de lama de cal aplicada no solo, houve um ligeiro aumento na formação do par iônico MnSO₄⁰, que passou de 0,1% na testemunha para 4,8% no tratamento com 6 t ha⁻¹ (Tabela 3).

- **Zinco** – O Zn²⁺ (>94%) foi a espécie predominante desse cátion na solução, mostrando um comportamento semelhante ao do Ca (Tabela 3). Segundo Lindsay (1991), abaixo de pH 7,7, o Zn ocorre principalmente na forma livre. O par iônico ZnSO₄⁰ foi o complexo de Zn preponderante nos tratamentos com as maiores doses de lama de cal, passando de 0,1% na testemunha para 4,8% no tratamento com 6 t ha⁻¹. Uma pequena percentagem de Zn formou complexos com nitrato (0,3-0,4%) e fosfato (0-0,85%).

- **Crômio** – De modo geral, apenas uma fração muito pequena e variável do Cr total é “disponível” ou extraível com as soluções usadas convencionalmente, entre

estas a água destilada (Adriano, 1986). O comportamento do Cr no solo depende de diversos fatores, entre estes: o estado de oxidação, pH, minerais de argila, íons competidores e agentes complexantes (Kabata-Pendias & Pendias, 1985; Adriano, 1986). A tabela 3 mostra que o percentual de Cr total passou de cerca de 75% como Cr^{3+} livre na solução percolada da testemunha para praticamente zero no tratamento com maior dose de lama de cal, em função do aumento do pH. Cabe destacar que o Cr no estado trivalente é considerado de baixa mobilidade em sistemas naturais (Losi et al., 1994). Na testemunha, apenas uma pequena percentagem do Cr total foi complexada com fosfato (5,3%), porém nos tratamentos com lama de cal, a maioria do Cr (99,5%-99,9%) ocorreu na forma de complexo Cr-PO_4 . Uma percentagem menor de Cr total (19,6%) foi complexada com hidroxila na testemunha, mas a participação desse complexo foi fortemente reduzida com a aplicação de lama de cal (0,1%-0,2%).

- **Níquel** – O Ni^{2+} livre (94,3%-99,5%) foi a principal espécie de Ni em solução, com comportamento semelhante ao observado para o Ca (Tabela 3). Apenas uma pequena percentagem (0,5%-5,7%) do Ni total ocorreu na forma complexada com os íons nitrato, fosfato e sulfato. Segundo Adriano (1986), somente quantidades muito pequenas de Ni total estão na forma solúvel em água, enquanto que as formas adsorvidas e complexadas podem ter frações significativas.

- **Chumbo** – A maior percentagem do Pb total (88,7%-97,3%) ocorreu como Pb^{2+} livre na solução, semelhante ao Ca (Tabela 3). Com a aplicação de lama de cal, verificou-se um aumento na percentagem de Pb complexado com sulfato, que foi de 0,2% na testemunha para 9% no tratamento com 6 t ha^{-1} . Uma percentagem muito baixa (2,3%-2,8%) de Pb total ocorreu formando complexos com nitrato, fosfato e hidroxila.

- **Nitrato** – Esse ânion ocorreu 100% na forma de íon NO_3^- (Tabela 4), confirmando essa tendência de ligante de baixa afinidade (Parfitt, 1978).

- **Fosfato** – Na solução do solo, o fosfato é um dos principais ligantes com forte capacidade complexante (semelhante ao fluoreto, ácidos cítrico e fúlvico, entre outros), formando complexos do tipo esfera interna (ausência de moléculas bipolares de água entre os núcleos do complexo), ou seja, complexos de alta estabilidade. O fosfato foi o íon que teve o maior acréscimo relativo de concentração à medida em que se aumentava as doses de lama de cal (Vettorazzo et al., 2001). Segundo

Lindsay (1979), as espécies de fosfato em solução variam em função do pH: entre 3,5 e 7, predomina o H_2PO_4^- ; abaixo de pH 4, os complexos entre Fe e fosfato aumentam rapidamente e acima de pH 8, predominam os complexos com Ca e Mg. Verificou-se que com o aumento do pH em função da aplicação de lama de cal, as maiores percentagens do Al total (66%-83%), Fe total (93%-98%) e Cr total (99,5%-99,9%) foram complexadas com o fosfato (Tabela 3). No entanto, em função da relativamente alta concentração de fosfato na solução percolada, a quantidade restante desse ânion ocorreu pareada pelo hidrogênio, tendo esse percentual passado de 46% na testemunha para 97%-98% nos tratamentos com lama de cal (Tabela 4), ainda que parte dessas espécies (HPO_4^{2-} e H_2PO_4^-) continuem apresentando efeito complexante sobre os cátions.

- **Sulfato** – Considerado um ligante intermediário por poder formar complexos de esfera interna ou de esfera externa (Sposito, 1989), o sulfato teve participação secundária na complexação dos metais Ca, Mg, Al, Mn e Zn, já que as maiores percentagens desses cátions na solução ocorreram na forma iônica livre (Tabela 3). Apesar do sulfato formar ligações de baixa estabilidade com Al, essa participação não deve ser descartada, pois mesmo com ligações fracas, os complexos Al-SO_4 formados na solução, considerados não fitotóxicos (Kinraide, 1991), podem reduzir em parte a atividade do Al fitotóxico (hexahidratado) ou mesmo, dependendo do pH, precipitá-lo na forma de jurbanita ($\text{AlOHSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ou alunita [$\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$], conforme relatado por Raij (1988).

- **Boro** – O B está provavelmente presente na solução do solo como ácido bórico, H_3BO_3 , um ácido monobásico fraco, que atua não como um doador de prótons, mas como um ácido de Lewis que aceita OH (Parfitt, 1978). O íon borato é formado pela seguinte reação:



com uma constante de equilíbrio igual a $5,8 \times 10^{-10}$ ($\log K = 9,23$). Dessa forma, a espécie $\text{B}(\text{OH})_4^-$ não é significativa em soluções do solo, até que o valor de pH aproxime-se de 9 (Sposito, 1989). Como o pH das soluções percoladas variou de 3,53 a 4,59 com o aumento das doses de lama de cal, a principal espécie contendo $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ocorreu pareada com H^+ , isto é, estava na forma de $\text{H}_3\text{BO}_3^\circ$ (Tabela 4). Os óxidos de Fe e Al estão relacionados com as reações de equilíbrio do B através da adsorção de ácido bórico (Parfitt, 1978). Verificou-se que apenas uma pequena percentagem de B total (0,03%-1,59%) ocorreu complexada com Al, tendo esse complexo diminuído com a aplicação de lama de cal (Tabela 4).

Conclusões

1. A especiação iônica das espécies inorgânicas presentes na solução percolada mostrou que as maiores percentagens dos cátions Ca, Mg, K, Na, Cu, Mn, Zn, Ni e Pb, do nitrato e do sulfato estavam na forma de íons livres.
2. Na testemunha, 96% da quantidade total de Al estão presentes como íons Al^{3+} livres na solução. Entretanto, com o aumento do pH pela aplicação de lama de cal, a maior percentagem do Al (68%-88%) complexou-se com fosfato e com sulfato, espécies de menor efeito fitotóxico.
3. A maior percentagem de Fe total (91,8%) na solução percolada da testemunha estava complexada com OH^- , mas com a aplicação de lama de cal, as maiores quantidades desse metal (93%-98%) complexaram-se com fosfato, evidenciando uma clara troca de ligantes.
4. Cr, Al, Fe e o fosfato foram percentualmente os íons com maiores índices de pareamento.

Referências Bibliográficas

- ADRIANO, D. C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer-Verlag, 1986. 533 p.
- ALBUQUERQUE, J. A.; ARGENTON, J.; FONTANA, E. C.; COSTA, F. C.; RECH, T. D. Propriedades físicas e químicas de solos incubados com resíduo alcalino da indústria de celulose. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.26, n. 4, p. 1065-1073, out/dez. 2002.
- AMARAL, F. C. S.; VETTORAZZO, S. C.; CHITOLINA, J. C. Efeito do fluoreto de cálcio e do carbonato de cálcio na composição química da solução percolada de um solo ácido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.22, n. 3, p. 379-385, jul./set. 1998.
- BENEDETTI, V. Utilização de resíduos industriais na RIPASA S/A celulose e papel como insumos na produção florestal. In: SEMINÁRIO SOBRE USO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS E URBANOS EM FLORESTAS, 1., 1994, Botucatu. **Anais...** Botucatu: Fundação de Estudos e Pesquisas Agrícolas e Florestais, 1994. p. 141-154.

BERGAMIN, F. N.; ZINI, C. A.; GONZAGA, J. V.; BORTOLAS, E. Resíduo de fábrica de celulose e papel: lixo ou produto? In: SEMINÁRIO SOBRE USO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS E URBANOS EM FLORESTAS, 1., 1994, Botucatu. **Anais...** Botucatu: Fundação de Estudos e Pesquisas Agrícolas e Florestais, 1994. p. 97-120.

BELLAMY, K. L.; CHONG, C.; CLINE, R. A. Paper sludge in agriculture and container nursery culture. **Journal of Environmental Quality**, Madison. v.24, n.6, p. 1074-1082, Nov./Dec. 1995.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro, 1997. p. 27-28.

GONÇALVES, J. L. M.; MORO, L. Uso da "cinza" de biomassa florestal como fonte de nutrientes em povoamentos puros de *Eucalyptus grandis*. **IPEF**, Piracicaba, n.48/49, p. 28-37, jun/dez. 1995.

GUERRINI, I. A.; VILLAS BÔAS, R. L. Uso de resíduos industriais em florestas. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DO SOLO, 13., 1996, Águas de Lindóia. **Anais...** Piracicaba: SBCS: SLCS, 1996. Seção pôsteres. 1 CD-ROM.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3.ed. Boca Raton: CRC Press, 1985. 315 p.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba: Agronômica Ceres, 1985. 492 p.

KINRAIDE, T. B. Identity of the rhizotoxic aluminium species. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.134, n. 1, p. 167-178, July (1) 1991.

KOST, D. A.; BOUTELLE, D. A.; LARSON, M. M.; SMITH, W. D.; VIMMERSTEDT, J. P. Papermill sludge amendments, tree protection, and tree establishment on an abandoned coal minesoil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 5, p. 1409-1416, 1997.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York: John Wiley & Sons, 1979. 449 p.

LINDSAY, W. L. Inorganic equilibria affecting micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J. J.; COX, F. R.; SHUMAN, L. M.; WELCH, R. M. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p. 89-144.

LOSI, M. E.; AMRHEIN, C.; FRANKENBERGER, W. T. Environmental biochemistry of chromium. **Review of Environmental Toxicology**, Heidelberg, v. 136, n. 136, p. 91-121, 1994.

LOURENÇO, R. S. Curvas de neutralização de solo com lama de cal, comparada com CaCO_3 p. a. e calcário. **Boletim de Pesquisa Florestal**, Curitiba, n. 35, p. 49-57, 1997.

PARKER, D. R.; NORWELL, W. A.; CHANEY, R. L. Geochem-PC: a chemical speciation program for IBM and compatible personal computers. In: LOEPPERT, R. H.; SCHWAB, A. P.; GOLDBERG, S. (Ed.). **Chemical equilibrium and reaction models**. Madison: Soil Science Society of America, 1995. p. 253-269. (Special publication, 42).

PARFITT, R. L. Anion adsorption by soils and soil materials. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 30, n. 30, p. 1-50, 1978.

RAIJ, B. van. **Gesso agrícola na melhoria do ambiente radicular do solo**. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas, 1988. 88 p.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M. E.; LOPES, A. S.; BATAGLIA, O. C. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargill, 1987. 170 p.

SIMSON, C. R.; KELLING, K. A.; LIEGEL, E. A. Papermill lime-sludge as an alternative liming material. **Agronomy Journal**, v. 73, n. 6, p. 1003-1008, Nov./Dec. 1981.

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

STAPPE, J. L.; BALLONI, E. A. O uso de resíduos da indústria de celulose como insumos na produção florestal. **IPEF**, Piracicaba, n. 40, p. 33-37, 1988.

VETTORAZZO, S. C.; AMARAL, F. C. S. ; CHITOLINA, J. C. Nutrient leaching potential following application of papermill lime-sludge to an acidic clay soil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 25, n. 3, p. 755-763, jul./set. 2001.

VITTI, G. C. **Avaliação e interpretação do enxofre no solo e na planta**. Jaboticabal: FUNEP, 1989. 37 p. (Boletim Técnico).