

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS – CAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS
MESTRADO EM MANEJO DO SOLO**

SABRINA BORNHAUSEN BRANCO

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE RESÍDUO SÓLIDO ALCALINO DA
INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE (*DREGS*) NOS ATRIBUTOS
QUÍMICOS DO SOLO E NA LIXIVIAÇÃO DE COMPOSTOS
FENÓLICOS**

LAGES, SC

2011

SABRINA BORNHAUSEN BRANCO

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE RESÍDUO SÓLIDO ALCALINO DA
INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE (*DREGS*) NOS ATRIBUTOS
QUÍMICOS DO SOLO E NA LIXIVIAÇÃO DE COMPOSTOS
FENÓLICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de mestre no Curso de
Pós-Graduação em Manejo do Solo da
Universidade do Estado de Santa Catarina –
UDESC.

Orientador: Dr. Cristian Berto da Silveira

Co-orientador: Dr. Mari Lúcia Campos

Co-orientador: Dr. Luciano Colpo Gattiboni

LAGES, SC

2011

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária
Renata Weingärtner Rosa – CRB 228/14^a Região
(Biblioteca Setorial do CAV/UDESC)

Branco, Sabrina Bornhausen
Influência da adição de resíduo sólido alcalino da indústria de papel e celulose (*dregs*) nos atributos químicos do solo e na lixiviação de compostos fenólicos. / Sabrina Bornhausen Branco; orientador: Cristian Berto da Silveira. – Lages, 2011. 56f.

Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Agroveterinárias / UDESC

1. Resíduo. 2. *Dregs*. 3. Compostos Fenólicos. 4. Cambissolo Húmico. 5. Neossolo Quartzarênico. I. Título.

CDD – 634.9

SABRINA BORNHAUSEN BRANCO

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE RESÍDUO SÓLIDO ALCALINO DA
INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE (*DREGS*) NOS ATRIBUTOS
QUÍMICOS DO SOLO E NA LIXIVIAÇÃO DE COMPOSTOS
FENÓLICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre no Curso de Pós-Graduação em Manejo do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC.

Aprovada em: ____/____/____

Homologada em: ____/____/____

Banca Examinadora:

Orientador/presidente: Dr. Cristian Berto
da Silveira (UDESC/Lages – SC)

Dr. Luciano Colpo Gatiboni
Coordenador Técnico do Curso de Mestrado
em Manejo do Solo – UDESC/Lages-SC

Co-orientador/membro: Dr^a. Mari Lúcia
Campos (UDESC/Lages – SC)

Dr. Leo Rufato
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
em Ciências Agrárias – UDESC/Lages – SC

Membro: Dr^a. Dilma Budziak
(UFSC/Curitibanos-SC)

Dr. Cleimon Eduardo do Amaral Dias
Diretor Geral do Centro de Ciências
Agroveterinárias – UDESC/Lages - SC

Lages, Santa Catarina, 2011

*Não faz mal que seja pouco,
o que importa é que o avanço de hoje
seja maior que o de ontem.
Que nossos passos de amanhã
sejam mais largos que os de hoje
(Daisaku Ikeda)*

AGRADECIMENTOS

A UDESC pela oportunidade de ensino e ao CNPq pela bolsa concedida.

Ao PPG em Ciências Agrárias, pela oportunidade de aprendizado e condições de trabalho.

Ao Prof. Cristin Berto da Silveira pela orientação e ensinamentos.

A Profa. Mari Lucia Campos pela co-orientação, pelas dicas, conversas e auxílios neste trabalho

Aos Professores Luciano Colpo Gatiboni e David Jose Migueluti, pela colaboração neste trabalho.

A meus pais, Orilde e Neiva pelas oportunidades oferecidas, pelo estudo, pela compreensão, pela confiança, por toda a ajuda que sempre tive e continuo tendo.

As minhas irmãs, Cecília e Gabriela, por me ouvirem sempre que precisei.

Ao meu amado filho Henrique Vicenzo, obrigado pela paciência e por fazer a minha vida mais feliz.

A todos os colegas de mestrado e professores do curso de Pós-Graduação em Manejo do Solo pelos ensinamentos, pela amizade, pelas conversas, pelas risadas, pelas distrações. Estefânia, Patricia, Catiline, Ney, Luiz, Ariane, Luciane, Andréia... obrigada por fazerem parte da minha vida.

Ao funcionário Henrique pela cooperação.

As Professoras Cristiane Pacheco e Carla Finkler, pela amizade e inserção na pesquisa

A Tatiana Arruda pela amizade e pelo “empurrão” na decisão de fazer o Mestrado.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho.

Muito obrigada.

RESUMO

BRANCO, Sabrina Bornhausen. **Influência da adição de resíduo sólido da indústria de papel e celulose (*dregs*) nos atributos químicos do solo e na lixiviação de compostos fenólicos.** 2011. 56f. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias, Lages, SC. 2011.

A utilização de resíduos alcalinos da indústria de papel e celulose (*dregs*) na agricultura como corretivo de acidez do solo, vem sendo amplamente difundido e estudado como alternativa de descarte no solo, de forma a reduzir o impacto ambiental. O objetivo deste trabalho foi determinar a influência da aplicação do *dregs*, rejeito da indústria de papel e celulose, nos atributos químicos do solo e na lixiviação de compostos fenólicos. As unidades experimentais foram constituídas por colunas de lixiviação preenchidas com solo incorporado com *dregs* nas doses de 0,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g kg⁻¹. Foram realizadas análises químicas nos solos estudados um Cambissolo Húmico e um Neossolo Quartzarênico, testes de solubilização dos compostos fenólicos e ensaios de lixiviação para determinar os teores totais de compostos fenólicos lixiviados. O uso do *dregs* modifica os atributos químicos do Cambissolo Húmico e do Neossolo Quartzarênico. O lote *dregs* estudado apresentou uma concentração média de compostos fenólicos, determinado pelo teste de solubilização, de 2,43 mg L⁻¹. Os resultados do teste de lixiviação demonstraram que a aplicação do *dregs* levou ao incremento de compostos fenólicos no lixiviado do Neossolo Quartzarênico

Palavras-chave: Resíduo. *Dregs*. Compostos Fenólicos Cambissolo Húmico Neossolo Quartzarênico

ABSTRACT

BRANCO, Sabrina Bornhausen Branco. **Influence of the addition of solid waste from pulp and paper industry (*dregs*) in soil chemical properties and leaching of phenolic compounds.** 2011. 56f. Dissertation (Mestrado em Manejo do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias, Lages, SC. 2011.

The use of alkaline residues from pulp and paper industry (*dregs*) in agriculture as corrective of soil acidity, and has been widely studied as an alternative to disposal into the soil, to reduce environmental impact. The objective of this study was to determine the influence of application of *dregs*, waste from pulp and paper industry, the chemical attributes of soil and leaching of phenolic compounds. The experimental units consisted of leaching columns filled with soil embedded with *dregs* at doses of 0.0, 2.5, 5.0 and 10.0 g kg⁻¹. Chemical analysis were performed in a Humic Cambisol and a Typic Quartzipsamment soils, solubilization tests of phenolic compounds and leaching tests to determine the total content of phenolic compounds leached. The use of the *dregs* modifies the chemical attributes and the Humic Cambisol and Typic Quartzipsamment.. The lot of *dregs* studied showed an average concentration of phenolic compounds, determined by the solubility test of 2.43 mg L⁻¹. The leaching test results showed that the application of the *dregs* led to an increase in phenolic compounds leached from Typic Quartzipsamment

Keywords: Residue. *Dregs*. Phenolic compounds Humic Cambisol Typic Quartzipsamment

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIATURAS.....	13
1 INTRODUÇÃO GERAL	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Resíduos na agricultura.....	16
2.2 Resíduo sólido alcalino da indústria de papel e celulose.....	18
2.3 Compostos fenólicos	19
2.4 Efeito no ambiente e na saúde humana.....	21
3 OBJETIVOS	23
3.1 Objetivos Gerais	23
3.2 Objetivos Específicos	23
4 METODOLOGIA	24
4.1 Determinação da composição química do <i>dregs</i>	24
4.2 Teste de solubilidade	24
4.3 Lixiviações.....	25
4.4 Análise do solo.....	27
4.5 Determinação do teor de compostos fenólicos	27
4.6 Análise estatística.....	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1 Determinação da composição química do <i>dregs</i>	29
5.2 Determinação dos compostos fenólicos em água.....	30
5.3 Influência da aplicação de <i>dregs</i> nos atributos químicos de um Cambissolo Húmico e seus efeitos na lixiviação de compostos fenólicos.....	31

5.3.1	Atributos químicos	31
5.3.2	Lixiviação de compostos fenólicos	36
5.4	Influência da aplicação de <i>dregs</i> nos atributos químicos de um Neossolo Quartzarênico e seus efeitos na lixiviação de compostos fenólicos	39
5.4.1	Atributos químicos	39
5.4.2	Lixiviação de compostos fenólicos	44
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	47
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48
8	ANEXOS	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura química do fenol.....	19
Figura 2	Alguns compostos fenólicos considerados poluentes prioritários pela USEPA	20
Figura 3	Colunas de lixiviação	26
Figura 4	Regressão para curva de calibração	27
Figura 5	Regressões para pH em água (a) e acidez potencial (b) de um Cambissolo Húmico incorporados com doses (x) de <i>dregs</i>	32
Figura 6	Regressões para Na ⁺ de um Cambissolo Húmico incorporados com doses (x) de <i>dregs</i>	33
Figura 7	Regressões para Ca ⁺² (a) Mg ⁺² (b) e Ca/Mg (c) de um Cambissolo Húmico incorporados com doses (x) de <i>dregs</i>	34
Figura 8	Regressões para K ⁺ (a) e V (b) de um Cambissolo Húmico (a) incorporados com doses (x) de <i>dregs</i>	35
Figura 9	Regressões para CTC _{efetiva} (a) e CTC _{pH7} (b) de um Cambissolo Húmico incorporados com doses (x) de <i>dregs</i>	36
Figura 10	Ajuste de regressões para a concentração de compostos fenólicos de um Cambissolo Húmico com doses (x) crescentes de <i>dregs</i>	37
Figura 11	Regressões para pH em água (a) e acidez potencial (H+Al) (b) de um Neossolo Quartzarênico incorporados com doses (x) de <i>dregs</i>	40

Figura 12	Regressões para Na^+ de um Neossolo Quartzarênico incorporados com doses (x) de <i>dregs</i>	41
Figura 13	Regressões Ca^{+2} (a), Mg^{+2} (b) e Ca/Mg (c) de um Neossolo Quartzarênico incorporados com doses (x) de <i>dregs</i>	42
Figura 14	Regressões para K^+ (a) e V (b) de um Neossolo Quartzarênico incorporados com doses (x) de <i>dregs</i>	43
Figura 15	Regressões para $\text{CTC}_{\text{efetiva}}$ (a) e CTC pH7 (b) de um Neossolo Quartzarênico incorporados com doses (x) de <i>dregs</i>	44
Figura 16	Ajuste de regressões para a concentração de compostos fenólicos de um Neossolo Quartzarênico com doses (x) crescentes de <i>dregs</i>	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Análise química do <i>dregs</i> , realizada pelo Laboratório de Análises de Solo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.....	29
Tabela 2	Média do pH do solo das colunas de lixiviação, para cada dose de <i>dregs</i> (g/kg), aplicado ao Cambissolo Húmico	38
Tabela 3	Média do pH do solo das colunas de lixiviação, para cada dose de <i>dregs</i> (g/kg), aplicado ao Neossolo Quartzarênico.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS

CH	Cambissolo Húmico
NQ	Neossolo Quartzarênico
MO	Matéria Orgânica
CTC:	Capacidade de Troca Catiônica
V	Saturação por bases
$(H + Al^{+3})$	Acidez potencial
pH	Potencial hidrogeniônico
MS	Matéria seca

1 INTRODUÇÃO

Atualmente muitas empresas utilizam o solo como uma alternativa para o descarte de resíduos domésticos e industriais visando à redução do custo, quanto a disposição em aterro sanitário. O mais preocupante é a aplicação destes resíduos na agricultura, no qual, muitas vezes são comercializados como uma alternativa na correção da acidez do solo ou como fonte de micro e macro-nutrientes para as plantas. Preocupados com esta prática, muitos pesquisadores têm concentrados seus estudos nesta problemática.

A utilização segura de resíduos sólidos como corretivo da acidez do solo ou fertilizante, deve ter caracterização adequada tanto dos aspectos físico-químicos quanto a influência de contaminantes ou compostos com efeitos negativos sobre determinada características do solo e de corpos hídricos (TEXEIRA, 2003).

O descarte inadequado de rejeitos industriais e agropecuários, principalmente os que apresentam compostos químicos solúveis em água como os fenóis, e o manejo inadequado do solo, na qual, aumenta as perdas dos fertilizantes por erosão hídrica vem contribuindo para o aumento da poluição ambiental. Desta forma, faz-se necessário uma avaliação minuciosa dos tipos de rejeitos que, muitas vezes são comercializados, para determinar as concentrações destes possíveis agentes poluidores incorporados ao solo em cada aplicação.

Muitos estudos têm sido realizados para minimizar, ou neutralizar emissões de contaminantes orgânicos e inorgânicos (ACHILLI et al, 1995). A emissão de contaminantes orgânicos no ambiente vem aumentando com o aumento das atividades humanas. Estima-se que cerca de 90 a 100 mil compostos químicos (orgânicos e inorgânicos) estejam em uso diariamente. Grande parte dos compostos orgânicos é biodegradável, ou seja, são decompostos pela ação microbiana. Porém, muitos compostos orgânicos são sintetizados e/ou gerados como resíduo pela indústria, e acabam sendo biologicamente resistentes. Esta resistência à deterioração pode interferir no equilíbrio biológico e pode levar a mortalidade de insetos, organismos aquáticos podendo alterar toda a cadeia trófica (ACHILLI et al, 1995; CAMPOS et al, 2002).

Os fenóis e derivados são substâncias muito estudadas, pois são freqüentemente encontrados em águas superficiais. Descargas de efluentes industriais, resíduos da indústria de polpa e papel, aplicação de pesticidas, etc. são as principais fontes destes compostos (LACORTE et al, 1999). O resíduo sólido da indústria de papel e celulose (*dregs*) vem sendo

estudado como corretivo da acidez do solo. A maioria dos estudos com o *dregs*, baseia-se em análises químicas inorgânica, sendo poucos os estudos afim de identificar os compostos orgânicos que podem estar presentes nesse resíduo.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da adição de um resíduo sólido alcalino (*dregs*) nos atributos químicos do solo e na lixiviação de compostos fenólicos em meio aquoso.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduos na agricultura

A utilização de resíduos industriais como adubos e/ou corretivo da acidez do solo, estão sendo cada vez mais estudados, pela utilização indiscriminada e a crescente preocupação com a possível contaminação ambiental. Segundo, Medeiros et al (2009), o aproveitamento desses resíduos na agricultura depende de suas características químicas, relacionadas aos processos industriais de produção e aos atributos do solo, como pH, quantidade de argila, teores de carbono orgânico, capacidade de troca de carga, ente outros.

Resíduos industriais como vinhaça (produto de calda na destilação do licor de fermentação do álcool de cana-de-açúcar), devido ao seu alto valor fertilizante (SILVA et al, 2007), biossólido de indústria de fibras e resinas PET (como fertilizante) (TRANNIN et al, 2005), lodo de curtume (aumento da matéria orgânica) (PASSIONOTO et al, 2001), estão sendo utilizados na agricultura, assim como os resíduos das indústrias de papel e celulose.

A indústria de papel e celulose gera uma grande quantidade de resíduos, cerca de 48t de resíduos para cada 100t de celulose produzida (BELLOTE et al, 1998). Os principais resíduos sólidos gerados no processo de fabricação são: lenhosos (casca de madeira e serragem); lodos primário e biológico; sólidos alcalinos (*dregs*, grits e lama de cal); rejeitos de celulose; e cinzas das caldeiras de biomassa (BELLOTE et al., 1998; GUERRA, 2007).

Porém, para a utilização desses resíduos é essencial a análise química para verificação de possíveis contaminantes. De acordo com Bellote et al (1998), o solo por suas características físicas, químicas e biológicas é um atraente meio de depuração de resíduos, porém ainda faltam estudos sobre dosagens economicamente viáveis e sobre o possível efeito desses resíduos no perfil do solo e no lençol freático. A dosagem aplicada dever estar relacionada ao tipo e condições do solo local, conteúdo de matéria orgânica, classe textural, influencia sobre a CTC (Capacidade de Troca Catiônica) e capacidade de armazenamento e infiltração de água no solo (SILVA et al, 2007).

Neste contexto têm surgido diversos trabalhos de investigação no sentido de procurar soluções, alternativas para a utilização de resíduos, que permitam o seu aproveitamento e a diminuição do impacto ambiental (GUERRA, 2007).

Os principais resíduos sólidos alcalinos da indústria de papel e celulose, *dregs*, *grits* e lama de cal, vêm sendo amplamente estudados como alternativo na correção da acidez do solo ou como fontes de nutrientes para as plantas. De acordo com Silva et al (2009), a lama de cal, o *dregs*, o *grits* e a cinza, contém nutrientes e podem ter poder corretivo da acidez como CaO, CaOH, CaSiO₃, NaOH, além de CaCO₃ e MgCO₃. De acordo com Almeida et al (2007), o *dregs* é composto por carbonatos e sulfatos, teores de Ca, Mg, Na, K e alguns micronutrientes e com um pH de aproximadamente 10,7. Por apresentar essa composição química inorgânica, o *dregs* pode ser usado na correção da acidez de solos agrícolas e também como fonte de cálcio e alguns micronutrientes para as plantas, sem risco de contaminação a curto e médio prazo (ALMEIDA et al, 2007).

Porém os compostos orgânicos, principalmente os compostos fenólicos, são poucos estudados nos resíduos sólidos industriais. Estudos com efluentes das indústrias de papel e celulose têm encontrado compostos fenólicos. Singh et al (2008), numa análise físico-química do efluente da indústria de papel e celulose encontraram em torno de 1440 mg.L⁻¹ de fenol total. Peralta-Zamora et al (1997) encontraram altas concentrações de compostos organoclorados (cloroligninas e clorofenóis) para o efluente derivado da primeira extração alcalina. Judd et al (1995), encontrou concentrações de clorofenóis e pentaclorofenóis em amostras de sedimentos em pontos de descarga de uma fábrica de papel. Lacorte et al (2003), aponta que onde a água é descarregada há efeitos consideráveis sobre a vida aquática, especialmente a partir de efluentes químicos de polpação.

Alguns poluentes são encontrados naturalmente na madeira e outros são formados no processo de polpação e fabricação do papel, como os fenóis (NETO, 2002; ALI & SREEKRISHNAN, 2001). A indústria de papel e celulose é uma das que mais contribui ao processo de contaminação do meio ambiente por compostos organoclorados, principalmente com uma grande gama de compostos originados nos processos de branqueamento da polpa, entre eles, fragmentos de cloroligninas, 2,3,4,6-tetraclorofenol, tetracloroguaiacol e 2, 4 – diclorofenol (FREIRE et al, 2000). Os compostos fenólicos são suficientemente resistentes à degradação microbiológica e são transportados a longas distâncias pela água (CUNHA, 2005). A presença de compostos fenólicos nos efluentes da indústria de papel e celulose pode ser um indicativo da presença destes compostos também nos resíduos sólidos alcalinos, uma vez que são gerados através do processo de polpação.

2.2 Resíduo Sólido Alcalino da Indústria de Papel e Celulose

A indústria de papel e celulose descarta grande quantidade de resíduos, dentre os materiais descartados com o processo “kraft”, estão os resíduos alcalinos denominados *dregs*, *grits* e lama de cal, gerados no processo de recuperação dos produtos químicos usados na digestão da madeira para obtenção da celulose (TEIXEIRA, 2003).

O objetivo do processo de produção de celulose kraft branqueada é separar a celulose da lignina e dos extrativos presentes na madeira, removendo os materiais indesejáveis e promovendo seu tratamento posterior para se obter um produto adequado à fabricação de papel (MORAIS, 2006).

O processo kraft é o mais empregado para a produção de polpa em todo o mundo, ele também é conhecido como processo “sulfato” devido a reposição das perdas ser feita com sulfato de sódio (PIOTTO, 2003). Nesse processo os cavacos de madeira são aquecidos em um vaso de pressão (digestor) juntamente com o licor de cozimento (licor branco), solução aquosa constituída de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, que sob efeito de pressão e temperaturas entre 160 e 180°C levam à despolimerização e dissolução das moléculas de lignina (MORAIS, 2006).

O processo de polpação kraft, produz um efluente de alta carga orgânica denominado “licor negro”, com caráter alcalino (pH aproximadamente 12), que apresenta alta concentração de espécies fenólicas (PERALTA-ZANORA et al, 1997). O licor negro é queimado para combustão da matéria orgânica e recuperação de produtos químicos, gerando um fundido na caldeira chamando “*smelt*”, que é dissolvido em água, produzindo o licor verde (TEIXEIRA, 2003). A clarificação do licor verde, por ocasião da remoção de impurezas (carbono, partículas de lama, hidróxidos e sulfetos de metais, além de outros elementos), forma um resíduo acinzentado denominado *dregs* (ALMEIDA et al, 2007; BARRETTO, 2008), constituído por carbonatos, hidróxidos e sulfetos, sobretudo de Na e de Ca (ALMEIDA et al, 2008). Apresenta cor escura, com odor característico (BARRETTO, 2008). O *dregs* vem sendo estudado como alternativo para a correção de acidez do solo, por possuir caráter básico, fontes de cálcio e alguns micronutrientes.

2.3 Compostos Fenólicos

O Fenol é um composto orgânico, caracterizado por um grupo hidroxila ligado a um anel aromático (Figura 1). Apresenta a fórmula química C_6H_6O .

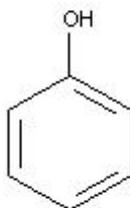
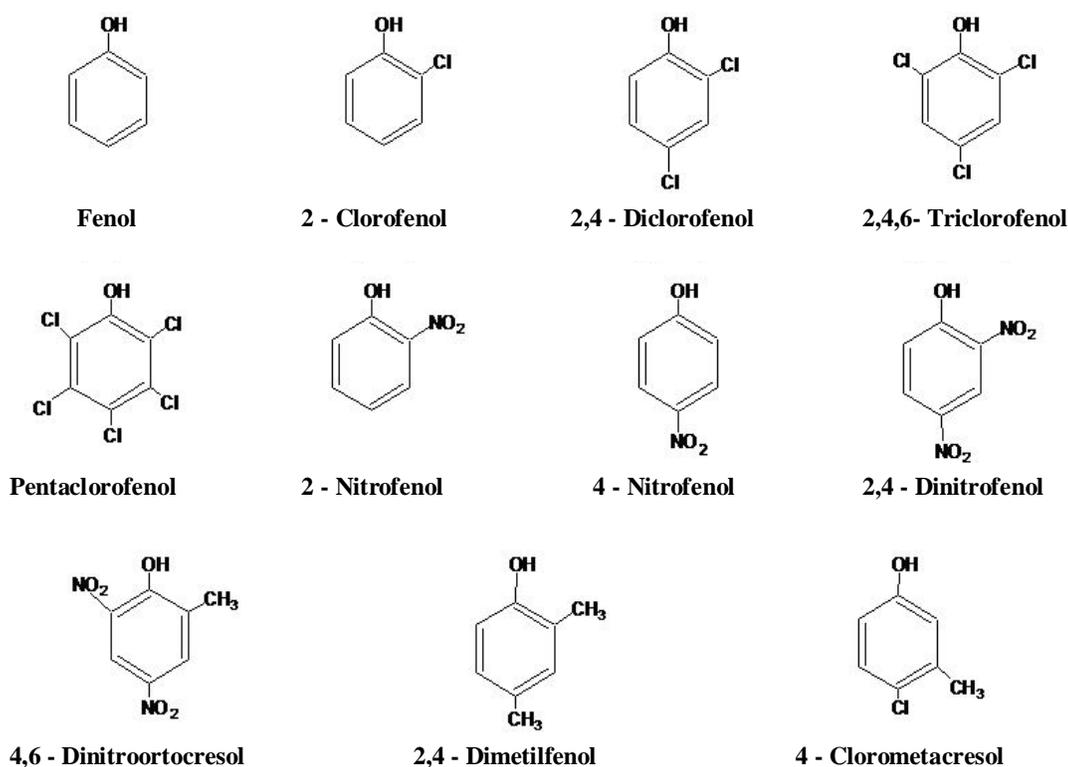


Figura 1: Estrutura química do fenol

Os fenóis mais simples são líquidos ou sólidos com baixo ponto de fusão e alto ponto de ebulição, são incolores, a não ser que na estrutura molecular exista algum grupo susceptível de produzir cor por oxidação (SHIBATA, 2007). Quimicamente, o composto é um ácido fraco, com pH de soluções aquosas em torno de 6.0 e reage prontamente com agentes oxidantes, possui um pka de 10,0 a 25⁰C (WHO, 1994). Os fenóis podem ser convertidos em seus respectivos sais, por soluções aquosas de hidróxidos, estes sais são conhecidos como fenóxidos ou fenolatos (FERNANDES, 2005). Na presença de soluções concentradas de uma base forte, como o NaOH, o hidrogênio do grupo OH é perdido na forma de H⁺ e é produzido o aniôn fenóxido (BAIRD, 2002). Os fenóis podem ser divididos em quatro grupos principais, além do próprio fenol: clorofenóis; metilfenóis (cresóis), nitrofenóis e outros fenóis que apresentam mais de um substituinte no anel aromático (RODRIGUES, 2010). Devido à sua alta toxicidade e persistência no ambiente, tanto a Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos EUA quanto a União Europeia tem incluído alguns compostos fenólicos como poluentes prioritários (SANTANA, 2009; BAJAJ, 2008) (Figura 2). A Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR), lista 275 substâncias tóxicas como poluentes prioritários, organizadas por toxicidade, dentre elas são encontrados o pentaclorofenol; 2,4,6-triclorofenol; 2,4-dinitrofenol; tetraclorofenol; fenol; 2,4-dimetilfenol; 2,4-diclorofenol; 2,4,5-triclorofenol; 2-clorofenol; 4-nitrofenol (ATSDR, 2007).



Fonte: Santana, 2009

Figura 2: Alguns compostos fenólicos considerados poluentes prioritários pela USEPA.

Com o aumento da quantidade de resíduos domésticos e industriais gerados, a legislação ambiental torna-se mais restritiva. A Resolução do CONAMA nº 397/08, estabelece que efluentes de qualquer fonte poluidora somente possam ser lançados nos corpos de água, direta ou indiretamente, desde que obedeçam as condições de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina). De acordo com a Norma Brasileira (NBR) 10004, que classifica os resíduos sólidos, em seus anexos (Anexo E e C, 2004), o fenol é classificado como substância tóxica e que confere periculosidade aos resíduos. Em Santa Catarina a legislação ambiental impõe os limites máximos de compostos fenólicos presentes em águas naturais para os corpos d'água, classe 1 e 2 que são destinadas ao abastecimento doméstico, em $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ e, para despejos industriais, em $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ (DECRETO nº 14.250 de 1981, FATMA). Os valores orientados de compostos fenólicos não clorados para solo são de 5 mg.Kg^{-1} de peso seco, para solos agrícolas, 10 mg.Kg^{-1} de peso seco, para solos

residenciais e 15 mg.Kg^{-1} de peso seco, para solos industriais e de $140 \mu\text{g L}^{-1}$ para águas subterrâneas (CETESB, 2005). Os limites máximos estabelecidos pelos órgãos internacionais também são restritivos. O Instituto Nacional Norte-Americano para Saúde e Segurança Ocupacional, estabeleceu como limite de exposição à concentração de 5 mg L^{-1} para fenol e, por exemplo, $2,3 \text{ mg L}^{-1}$ para isômeros de cresol (ROSATTO et al, 2001).

2.4 Efeitos no Ambiente e Saúde Humana

Contaminantes orgânicos persistente dependem de diversos fatores como, concentração, persistência no meio ambiente, capacidade de entrar na cadeia alimentar e a toxicidade aos seres vivos (GUERRA, 2007).

Os compostos fenólicos são encontrados naturalmente na natureza como componentes da madeira (NETO, 2002) e são introduzidos no ambiente por uma variedade de maneiras, como resíduos na fabricação de papel (ALI & SREEKRISHNAN, 2001), agricultura, indústria petroquímica, processamento do carvão, resíduos urbanos e muitos outros (ADAMSK, 2010).

Os compostos fenólicos são importantes contaminantes de águas subterrâneas e superficiais, devido à sua toxicidade e persistência no ambiente são considerados poluentes prioritários (ADAMSK, 2010). Níveis de 1 mg L^{-1} de compostos fenólicos em águas são tóxicos e devem ser controlados (TORTAJADA-GENARO, 2003, ALONSO et al, 1998, GALLEGRO et al, 2003). Fenóis e clorofenóis são tóxicos e potencialmente cancerígenos, e podem afetar o sabor e odor da água potável em baixas concentrações (SANTANA et al, 2009). Em concentrações mais elevadas os compostos fenólicos causam efeito destrutivo sobre a flora e fauna aquática devido ao seu potencial tóxico e também à alta demanda de oxigênio (CUNHA, 2005). A remoção do fenol, juntamente com outros poluentes das águas residuais industriais antes de sua descarga em águas receptoras é obrigatória, pois é um composto recalcitrante, que exerce toxicidade para microorganismos durante o tratamento biológico, levando a falha de todo o sistema de tratamento de esgoto, se a flora microbiana não está adaptada ao fenol (BAJAJ, 2008).

Os efeitos mais importantes em animais são neurotoxicidade, danos no fígado e nos rins e efeitos respiratórios (INDER, 1997). São conhecidos como compostos destrutivos

endócrinos (ECD's) que são substâncias químicas sintéticas que podem imitar ou antagonizar o funcionamento normal do sistema endócrino podendo causar problemas no sistema imunológico e reprodutivo (SOUZA, 2008). Os efeitos na pele humana se manifestam por edema, escaras esbranquiçadas, queimação e após anestesia de região, pode ocorrer necrose cutânea, podendo originar ainda eczema ou dermatite de contato, a ingestão provoca violenta gastroenterite com dores, vômitos e diarreias, além de forte odor característico (FERNANDES, 2005; INDER, 1994).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar a influência da aplicação do resíduo sólido alcalino da indústria de papel e celulose (*dregs*) nos atributos químicos de um Cambissolo Húmico (CH) e um Neossolo Quartzarênico (NQ), bem como, identificar a presença de compostos fenólicos liberados pelo *dregs* durante o processo de lixiviação.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar o efeito da aplicação do *dregs* nas propriedades químicas de um Cambissolo Húmico e um Neossolo Quartzarênico.

Determinar o teor de compostos fenólicos no *dregs*

Determinar a influência por meio da lixiviação na percolação de compostos fenólicos após aplicação de *dregs* no solo.

4 METODOLOGIA

O experimento foi realizado no laboratório de Levantamento e Análise Ambiental, no Centro de Ciências Agroveterinárias (CAV) da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), em Lages, SC. Foi utilizada uma amostra de *dregs* produzida por uma indústria de papel e celulose da região da Serra Catarinense.

4.1 Determinação da composição química do *dregs*

Os lotes de *dregs* comercializados não apresentam a descrição das propriedades físico-químicas do resíduo, desta forma, uma amostra do lote adquirido junto à empresa de papel e celulose da região de Lages, utilizado neste experimento, foi enviada para análises químicas e os resultados destas análises encontram-se descritos na Tabela 1.

As análises do *dregs* foram realizadas pelo Laboratório de Análise do Solo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Para as análises de nitrogênio, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, cobre, zinco, sódio, cádmio, cromo e chumbo, as amostras foram secas a 65°C, com exceção do pH, da densidade e da condutividade elétrica.

A metodologia aplicada para determinar a umidade, o pH e o nitrogênio foi a gravimetria, a potenciometria e a Kjeldahl, respectivamente. Para o potássio, cálcio, magnésio, enxofre, cobre, zinco, sódio, cádmio, cromo e chumbo foram utilizados a digestão úmida nítrico-perclórica/ICP-OES.

4.2 Teste de solubilidade

Com o objetivo de determinar o teor de compostos fenólicos solúvel em água presentes do *dregs*, foi utilizada a metodologia descrita na NBR 10006/04, com algumas modificações. Segundo a metodologia, foram pesados 250g de *dregs* (resíduo úmido) e acrescentado água ultra-pura (Milli-Q) até atingir 1000 mL. As amostras foram agitadas por 5

minutos em baixa velocidade e deixada em repouso durante sete dias. Após esse período as amostras foram filtradas com auxílio de uma membrana 0,45 μ m e obtido o extrato solubilizado. Os teores de compostos fenólicos foram determinados por espectrofotometria de UV/Vis (Spekol). A faixa de comprimento de onda de 280nm.

4.3 Lixiviações

Para o teste de lixiviação foram coletados dois solos, um Cambissolo Húmico (CH), de textura franco-argilosa, coletadas em Lages, SC e um Neossolo Quartzarênico (NQ), de textura areia franca, coletadas em Tubarão/SC. Após a coleta, os solos foram secos em estufa a 60°C e passados em peneira com malhas de 2 mm. Os tratamentos consistiram de quatro doses do resíduo sólido alcalino (*dregs*), com quatro repetições e dois solos. Os experimentos para cada solo foram analisados individualmente. As unidades experimentais foram constituídas por colunas de lixiviação preenchidas com 500g de solo seco incorporados com *dregs*. As doses de *dregs* para o CH, corresponderam a recomendação indicada pelo método SMP, visando atingir pH igual a 6,0 na camada de 0-10 cm (CQFS RS-SC, 2004). As doses de *dregs* incorporadas ao solo foram determinadas a partir do índice SMP inicial do CH (4,0). Os tratamentos foram: 0,0 (sem aplicação do resíduo), 2,5g (1/2 SMP), 5,0 g (1 SMP) e 10,0 g (2 SMP). Para o NQ as doses de *dregs* incorporadas ao solo foram às mesmas usadas para o CH. Do ponto de vista agrônômico o NQ não necessitaria de correção da acidez, pois o pH do solo sem corretivo era 6,3. Diante disso, os resultados dos atributos químicos e da lixiviação dos compostos fenólicos do CH e do NQ foram analisados separadamente. Pois, os dois solos utilizados no experimento apresentam propriedades mineralógicas, físicas e químicas diferentes.

Como o *dregs* utilizado no estudo era úmido e para facilitar a sua homogeneização ao solo, este foi dissolvido em 106 mL e 61 mL de água destilada para o CH e NQ, respectivamente. Esses valores foram determinados conforme capacidade de campo determinado em laboratório.

Para determinar a quantidade de água necessária para atingir capacidade de campo dos solos em laboratório (CCL), utilizou-se um tubo de garrafa pet cortada, com aproximadamente 3 cm de diâmetro. O tubo foi fixado em um béquer com aproximadamente

2 cm de solo. O tubo foi preenchido com solo e umedecido com um pouco de água destilada, e esperado até que o umedecimento estabiliza-se; após foi colocado mais água e aguardado, foi repetido à operação até que a água umedecesse todo o solo do tubo e começasse a drenar até o fundo do béquer. Após esse procedimento, foi deixado em repouso por 24 h. Após esse período o solo foi retirado do tubo, pesado e levado para estufa a 105° C por mais 24 h. Em seguida foi novamente pesado. O peso do solo úmido e do solo seco foi utilizado para o cálculo da CCL. O resultado da CCL é expresso pelo valor da porcentagem de umidade encontrado na amostra retirada do tubo (CANDURO & RAMOS, 1971).

As colunas foram confeccionadas a partir de canos de PVC, com 25 cm de altura e 5 cm de diâmetro. A base das colunas foi vedada com uma tampa de PVC, com um orifício na parte central para permitir a drenagem da solução percolada, sobre o qual, internamente, foi colocado papel filtro a fim de evitar a passagem e perda de solo durante a lixiviação. A solução percolada foi coletada em frascos plásticos colocados abaixo de cada coluna conforme Figura 3.



Figura 3: Colunas de lixiviação

Foi utilizada água destilada para realizar as lixiviações. As amostras foram analisadas após 7; 9; 34; 65 e 99 dias de percolação para o CH e aos 27; 33; 47; 65 e 69 dias de percolação para o NQ. O adensamento do solo nas colunas pode ter dificultado a percolação da água, principalmente para o CH, por esse motivo as coletas foram realizadas em períodos diferentes. O volume total de água nas lixiviações foram 530 mL para o CH e 305 mL para o NQ.

4.4 Análise de solo

Após 99 dias para o CH e 69 dias para o NQ as amostras foram retiradas das colunas e secas ao sol e passadas em peneiras de 2 mm. As análises dos solos das colunas foram realizadas pelo Laboratório de Análise do Solo, do Centro de Ciências Agroveterinária – CAV- UDESC. As características químicas analisadas foram: pH-H₂O; Na⁺(mg/dm³); K⁺(mg/dm³); Ca⁺²(cmolc/dm³); Mg⁺²(cmolc/dm³); Al⁺³(cmolc/dm³); H + Al (cmolc/dm³); CTC efetiva (cmolc/dm³) e CTC pH 7,0 (cmolc/dm³); P Mehlich (mg/dm³); Relação Ca/Mg; apresentadas no anexo 1.

4.5 Determinação do teor de compostos fenólicos

As concentrações dos compostos fenólicos nas amostras foram determinadas através de um espectrofotômetro UV-Vis (Spekol). A faixa de comprimento de onda empregado para a determinação dos compostos fenólicos foi de 280 nm.

Para a preparação da curva de calibração foi utilizado o padrão EPA 625 Phenol Mix (Supelco) com as concentrações de 0,0 mg L⁻¹; 0,05 mg L⁻¹; 0,1 mg L⁻¹ e 1,25 mg L⁻¹. Na Figura 4 encontra-se representado a regressão da curva de calibração.

Para as amostras em que as leituras foram superiores ao último ponto da curva (1,25mg L⁻¹), foi utilizado o Fator de diluição (Fd).

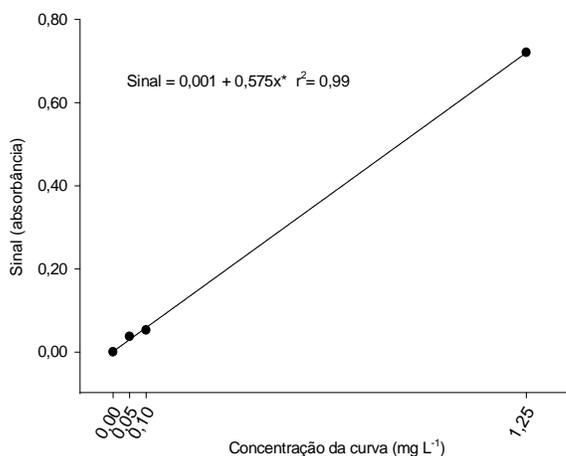


Figura 4: Regressão para curva de calibração (*, ** e ns: P<0,05; P<0,001 e não significativo, respectivamente)

4.6 Análise Estatística

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, as significativas sofreram ajuste de regressão. Para dados da análise química o ajuste foi pelo programa SAS 9.1.3 (2007) e para dados da lixiviação pelo método dos mínimos quadrados ordinários.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Determinação da composição química do *dregs*

Quando compara-se os resultados das análises químicas, do lote de *dregs* empregando neste experimento, com os resultados estudados por outros autores, como Almeida et al (2007) e Lunardi Neto et al (2008), percebe-se que cada lote de resíduo comercializado apresenta uma composição química diferente. Aplicações sucessivas deste resíduo pode gerar um desequilíbrio nutricional, haja vista que concentrações diferentes são encontradas para elementos, tais como Nitrogênio, Potássio, Magnésio, Zinco e Sódio.

Tabela 1: Análise química do *dregs*, realizada pelo Laboratório de Análises de Solo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Determinações	Resultado ¹	Metodologia aplicada	Limite de detecção
Umidade - % (m/m)	50	gravimetria	-
pH	12,0	Potenciometria	-
Densidade úmida- kg/m ³	1149	-	-
Nitrogênio (TKN) - % (m/m)	0,01	Kjeldahl	0,01 %
Potássio total - % (m/m)	0,64	digestão úmida nítrico-perclórica/ ICP-OES	0,01 %
Cálcio total - % (m/m)	23	digestão úmida nítrico-perclórica/ ICP-OES	0,01 %
Magnésio total - % (m/m)	1,3	digestão úmida nítrico-perclórica/ ICP-OES	0,01 %
Enxofre total - % (m/m)	1,5	digestão úmida nítrico-perclórica/ ICP-OES	0,01 %
Cobre total - mg/kg	123	digestão úmida nítrico-perclórica/ ICP-OES	0,6 mg/kg
Zinco total - mg/kg	256	digestão úmida nítrico-perclórica/ ICP-OES	2 mg/kg
Sódio total - % (m/m)	6,7	digestão úmida nítrico-perclórica/ ICP-OES	10 mg/kg
Cádmio total - mg/kg	0,5	digestão úmida nítrico-perclórica/ ICP-OES	0,2 mg/kg
Cromo total - % (m/m)	0,18	digestão úmida nítrico-perclórica/ ICP-OES	0,4 mg/kg
Chumbo total - mg/kg	< 2	digestão úmida nítrico-perclórica/ ICP-OES	2 mg/kg

¹ Resultados expressos na amostra seca a 65°C, com exceção do pH, densidade e cond. Elétrica

5.2 Determinação dos compostos fenólicos em água

O valor encontrado nesse experimento de derivados fenólicos totais liberados pelo *dregs*, foi de aproximadamente $2,43 \text{ mg L}^{-1}$. O valor determinado neste experimento mostra que os compostos fenólicos encontrados no resíduo da indústria de papel e celulose (*dregs*), solúveis em água, estão muito acima do permitido pelas resoluções NBR 10004/04 e CONAMA 397/08. A NBR 1004/04 prevê que o máximo de fenol total em água é de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ e na Resolução CONAMA n° 397/08 o máximo permitido é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Este pode ser um indicativo da periculosidade do uso do *dregs* na agricultura, como corretivo da acidez do solo.

Muitos pesquisadores têm investigado a presença de compostos fenólicos nos mais diversos resíduos. Piluski & Hotza (2008) ao determinar o teor de fenol na bauxita impregnada com óleo mineral isolante encontram valores de $0,41 \text{ mg L}^{-1}$ de fenol total, classificando este resíduo como classe I (resíduo perigoso). Marques et al (2005) ao estudar o lodo gerado pela produção de coque também encontram concentração de fenol acima do limite máximo permitido, tanto no lodo químico ($1,02 - 2,77 \text{ mg/g MS}$), quanto no misto ($0,36 - 0,66 \text{ mg/g MS}$). Esses dois resíduos também foram classificados como perigosos. Cunha (2005), num estudo com resíduos de areia de fundição, ASHELL, SHELL e AVERDE, verificou a presença de fenol total, em concentração de $155 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $74 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $83 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, ultrapassando os parâmetros estabelecidos pela NBR 1004/04. Maeda et al (2011), encontram no lodo celulósico concentração de fenol total de $5,35 \text{ mg kg}^{-1}$.

Souza (2008) classificou o *dregs* como resíduo classe II A, não perigoso e não inerte. Porém a autora só analisou parâmetros inorgânicos (fluoretos, cloretos, nitrato, sódio e sulfato). Num estudo com resíduos sólidos industriais, Sisino (2003) encontrou concentrações de fenol acima do permitido. Esta pesquisadora chama a atenção para a periculosidade do fenol, uma das principais substâncias toxicológicas para a saúde humana e ambiental, uma vez que pode alterar a qualidade das águas subterrâneas.

Em geral os resíduos provenientes da fabricação de papel contêm alguns compostos orgânicos clorados, fibras, agentes patogênicos e grandes quantidades de cinzas e traços de metais pesados (MONTE et al, 2009). A presença destes compostos no *dregs* pode ser atribuída a degradação química da lignina que produz compostos fenólicos (WAHYUDIONO & MOTONOBU, 2008). De acordo com Jegers & Klein (1985), que estudaram a pirólise da

lignina Kraft a 300 – 500°C, quantificaram 34 produtos, sendo destes 19 compostos fenólicos. As ligninas Kraft são subprodutos do licor negro (WALLBERG et al, 2005), produzido na polpação Kraft, e sofrem hidrólise parcial de grupos OH fenólicos, isso provoca um aumento dos valores médios de absorvância relativa de grupos hidroxila e apresentam um elevado teor de grupos OH fenólicos e baixo OCH₃ (NADA et al, 1997). Bertazzoli & Pelegrini (2002) relatam que 90% da macromolécula de lignina é removida até a formação da polpa escura, sendo eliminados através do licor negro, geralmente aproveitado como combustível, os 10% restantes têm que ser eliminados nos processos de branqueamento, que normalmente são realizados com cloro, hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio, conforme os estágios de branqueamento empregados. No processo de branqueamento de polpa Kraft, podem usar compostos clorados, como o dióxido de cloro, que leva a formação de vários compostos orgânico clorados, que reagem com a lignina remanescente na polpa podendo ser de baixa massa molar ou alta, dependendo do grau de fragmentação da lignina (MORAIS, 2006).

5.3 Influência da aplicação de *dregs* nos atributos químicos de um Cambissolo Húmico e seus efeitos na lixiviação de compostos fenólicos

5.3.1 Atributos químicos

A baixa acidez do solo é um dos grandes problemas encontrados na agricultura em solos subtropicais. A busca por técnicas eficientes na correção do pH do solo, associada com um baixo custo, tem sido um grande desafio para os pesquisadores. Uma alternativa encontrada é a aplicação de resíduos derivados das indústrias.

Nas Figuras 5a e 5b estão representados os gráficos que mostram a influencia do *dregs* no pH e na acidez potencial. Como pode ser observado, com o aumento das doses de *dregs*, 0,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g.kg⁻¹, o valor do pH aumentou linearmente (Figura 5a) e a acidez potencial diminuiu quadraticamente (Figura 5b) para o Cambissolo Húmico. Este comportamento era esperado, haja vista que o *dregs* é um resíduo alcalino.

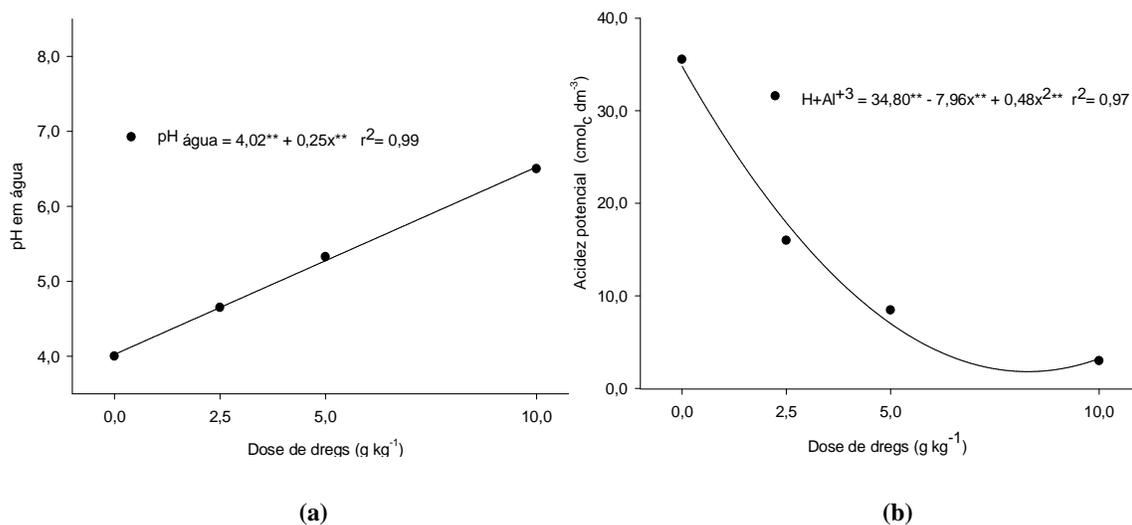


Figura 5: Regressões para pH em água (a) e acidez potencial (b) de um Cambissolo Húmico incorporados com doses (x) de *dregs* (*, ** e ns: P<0,05; P< 0,001 e não significativo, respectivamente)

O aumento da dose de *dregs* diminuiu consideravelmente o teor de Al^{+3} trocável para o Cambissolo Húmico (Anexo 1), passando de $5,25 \text{ cmol}_c \cdot \text{dm}^{-3}$, na dose $0,0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, para $0,0 \text{ cmol}_c \cdot \text{dm}^{-3}$ na maior dose ($10,0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$). Os resultados encontrados para o aumento do pH do solo, conseqüentemente a diminuição da acidez potencial, corroboram com outros trabalhos utilizando o *dregs*, como corretivo da acidez do solo (MEDEIROS et al, 2009; AIMEIDA et al, 2008; TEIXEIRA, 2003). O aumento do pH do solo pode ser atribuído a elevada quantidade de carbonatos e hidroxidos que são responsáveis pelo alto valor de neutralização do resíduo (ALMEIDA et al, 2007). Este é um forte indicativo para a utilização deste resíduo no solo.

Quando foi avaliada a influência da aplicação de *dregs* no teor de Na^+ trocável, percebe-se um aumento linear neste valor com o aumento da dose de *dregs* para o Cambissolo Húmico (Figura 6). O íon Na^+ apresenta um elevado raio hidratado e possui dificuldade de se aproximar das partículas sólidas do solo carregado negativamente. Desta forma, teores muito elevado de Na^+ no solo pode diminuir a permeabilidade a água e ao ar, prejudicando algumas propriedades do solo, dispersando os colóides que afetam a parte física do solo (MEDEIROS et al 2009, ALMEIDA et al 2007), o que pode ter influenciado na percolação da água nas colunas contendo o Cambissolo Húmico, dificultado o processo de lixiviação. A concentração de Na^+ no *dregs*, $67 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Tabela 1), encontrada neste experimento, foi superior ao encontrado por Almeida et al (2007) $10,2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ e Lunardi Neto et al (2008), $34 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. As

deficiências nos processos de lavagem e remoção dos produtos químicos do *dregs*, assim como falhas no sistema de filtração, podem acarretar no descarte de material com alto teor de sódio, criando problemas para sua aplicação na agricultura (TEIXEIRA, 2003).

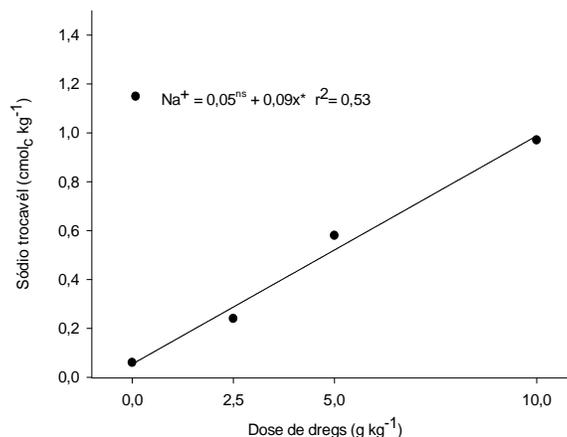


Figura 6: Regressões para Na⁺ de um Cambissolo Húmico incorporados com doses (x) de *dregs* (*, ** e ns: P<0,05; P<0,001 e não significativo, respectivamente)

As concentrações de Ca⁺² e Mg⁺² trocáveis aumentaram quadraticamente para o Cambissolo Húmico, como observado da Figura 7a e 7b, respectivamente. O aumento do Ca⁺² está diretamente relacionado a composição química do *dregs*, que é composto principalmente por carbonatos (ALMEIDA et al, 2007), e possui alto teor de Ca⁺² 230 g.kg-1 (Tabela 1).

O teor de Ca⁺² passou de 0,20 cmolc.dm3 para 16,35 cmolc.dm3 na maior dose (10,0 g kg-1). Apesar de ter elevado a concentração de Mg⁺² (Figura 7b), com o aumento das doses de *dregs*, este valor está abaixo do nível crítico, que é de 0,5 cmolc.kg-1 (CQFS-RS/SC, 2004), podendo causar a deficiência de Mg⁺², sendo necessário aplicar Mg⁺² em solos com baixo teor desse nutriente.

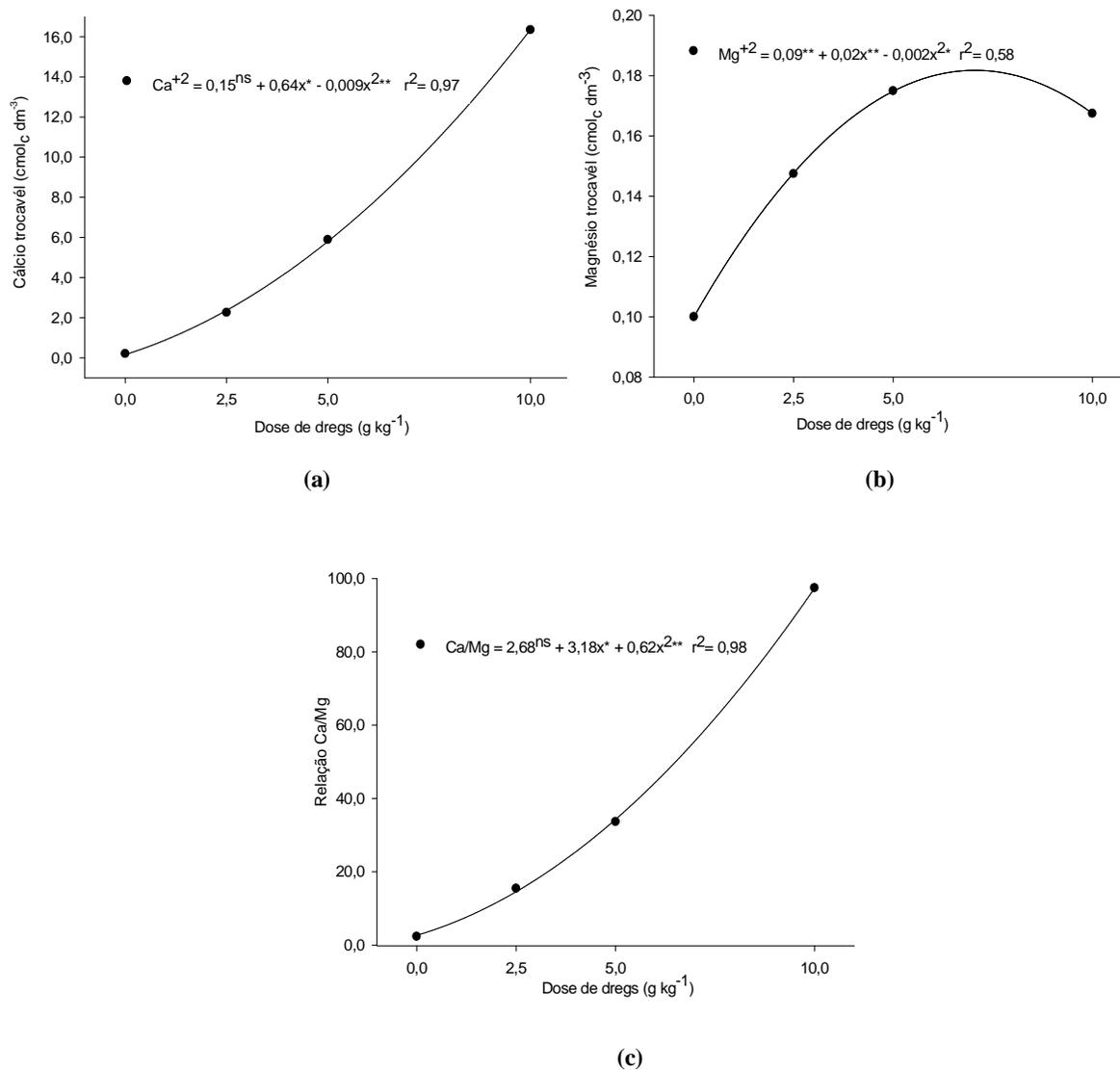


Figura 7: Regressões para Mg⁺² (a), Ca⁺² (b) e Ca/Mg (c) de um Cambissolo Húmico incorporados com doses (x) de *dregs*. (*, ** e ns: P<0,05; P< 0,001 e não significativo, respectivamente).

Para a relação Ca/Mg houve um aumentando quadrático como observado na Figura 7c. As alterações nas quantidades e proporções de Ca⁺² e Mg⁺² trocáveis modificam a concentração desses cátions na solução do solo. Com isso, cria-se diferentes relações Ca:Mg, e a magnitude das alterações variam entre vários tipos de solo, da dose aplicada e da quantidade de cátions existente no solo (MIOTTO, 2009). O autor ainda ressalta, que a elevada relação Ca/Mg do solo com *dregs* é uma limitação ao uso isolado deste resíduo em solos com baixos níveis de Mg⁺².

A concentração de K^+ e a saturação por bases (V) aumentaram linearmente para o Cambissolo Húmico, conforme Figura 8a e 8b, respectivamente. O aumento do K^+ pode ser devido a criação de cargas no solo pela elevação do pH e, conseqüentemente adsorção do K^+ a essas cargas. O aumento da saturação por base (V) se deve pelo aumento dos teores de Ca^{+2} e Mg^{+2} e diminuição do Al^{+3} , provocados pela aplicação do *dregs* ao solo. Para o Cambissolo Húmico na maior dose a saturação por base (V) alcançou uma média de 85% (Figura 8b).

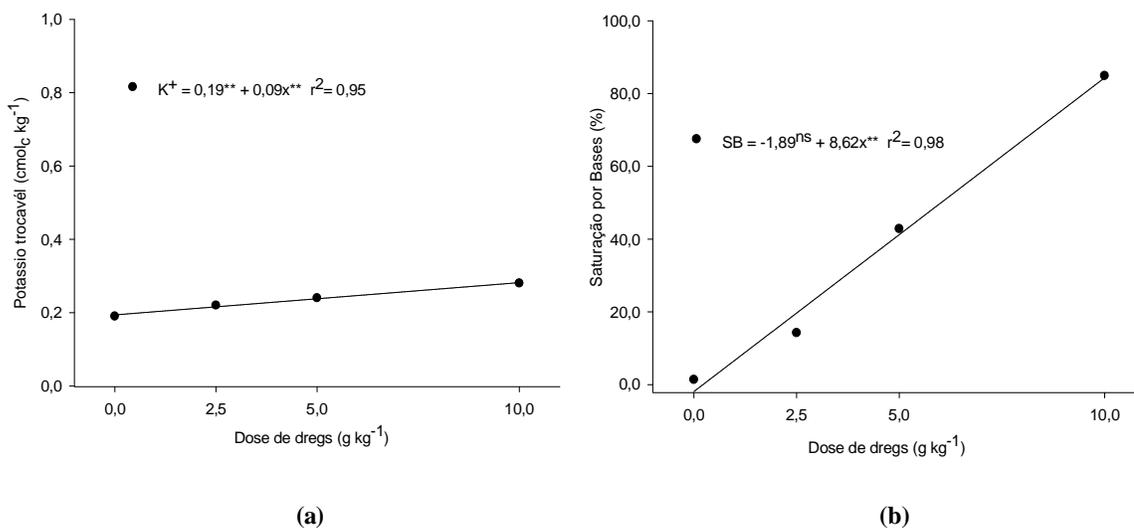


Figura 8: Regressões para K^+ (a) e V (b) de um Cambissolo Húmico incorporados com doses (x) de *dregs* (*, ** e ns: $P < 0,05$; $P < 0,001$ e não significativo, respectivamente).

A determinação da $CTC_{efetiva}$ é realizada pela soma dos cátions trocáveis (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , Al^{+3}) (Albuquerque et al, 2002). Com o aumento das doses de *dregs*, este valor aumentou quadraticamente, passando de $5,76 \text{ cmolc dm}^{-3}$ para $16,79 \text{ cmolc dm}^{-3}$, conforme pode ser observado na Figura 9a. A calagem (uso de corretivos para corrigir a acidez de solos ácidos), aumenta a $CTC_{efetiva}$ em solos ácidos com predomínio de carga variável (ALBUQUERQUE et al., 2000). Conforme o pH do solo aumenta ocorre a precipitação do Al^{+3} e dissociação do hidrogênio, deixando vagos sítios de troca de cátions, que são imediatamente ocupados por Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ e Na^+ , alterando dessa forma a relação de cargas negativas (CTC) (CAMARGO et al, 1997). A CTC_{pH7} diminuiu quadraticamente (Figura 9b), passando de $36,02 \text{ cmolc.dm}^{-3}$ para $19,77 \text{ cmolc.dm}^{-3}$. Refletindo no balanço entre o aumento das bases trocáveis (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ e K^+) e diminuição da acidez potencial ($H + Al$), utilizados no cálculo da CTC_{pH7} .

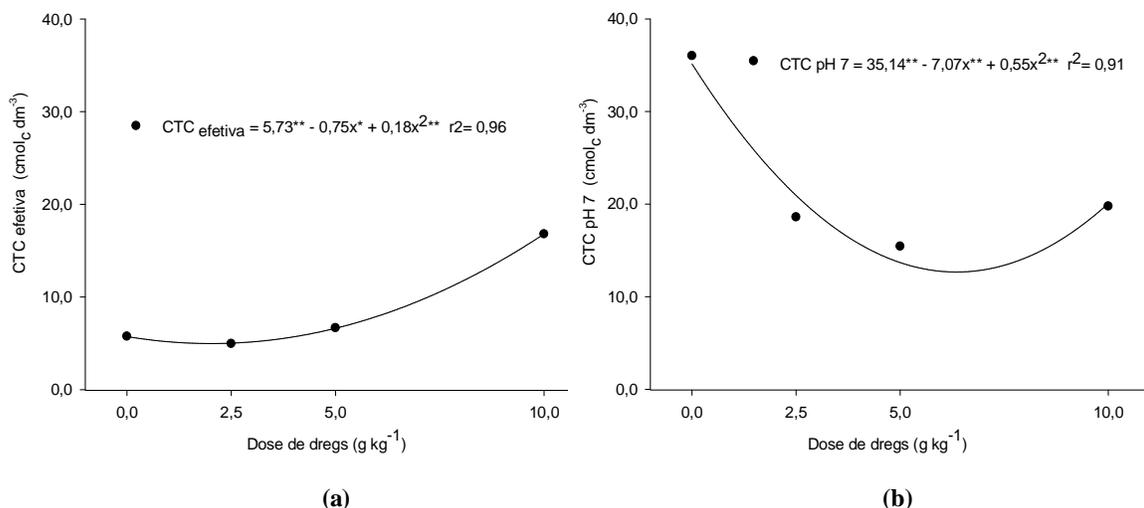


Figura 9: Regressões para $CTC_{efetiva}$ (a) e CTC_{pH7} (b) de um Cambissolo Húmico incorporados com doses (x) de *dregs* (*, ** e ns: $P < 0,05$; $P < 0,001$ e não significativo, respectivamente).

5.3.2 Lixiviação de compostos fenólicos

Na Figura 10 apresenta o gráfico com as regressões para as doses de *dregs* aplicadas no Cambissolo Húmico em função das concentrações de compostos fenólicos lixiviados. Percebe-se um aumento linear na concentração de compostos fenólicos, com o aumento das doses de *dregs* incorporados ao solo. Esse aumento na concentração de compostos fenólicos pode ser atribuído a quantidade de lignina kraft remanecente do licor negro, que apresenta compostos fenólicos em sua composição, e que pode estar presente na composição do *dregs*, que quando somado ao encontrado naturalmente no solo contribui para o aumento destes compostos no lixiviado.

Costa et al (2009), num estudo com lodo da estação de tratamento de uma fábrica de papel reciclado, encontrou na água de percolação concentrações de fenóis acima do permitido, para dois solos (Cambissolo e Neossolo), sendo o efeito significativo apenas entre os dois tipos de solos, não sendo comprovada diferença estatística para as doses crescentes e a interação das doses com os tipos de solos. Os resultados encontrados neste experimento mostram que houve aumento significativo das concentrações de compostos fenólicos com o aumento das doses crescentes de *dregs* aplicadas ao solo. Porém quando comparada as lixiviações L1, L2, L3, L4 e L5, não há diferença estatística entre elas, conforme a Figura 10.

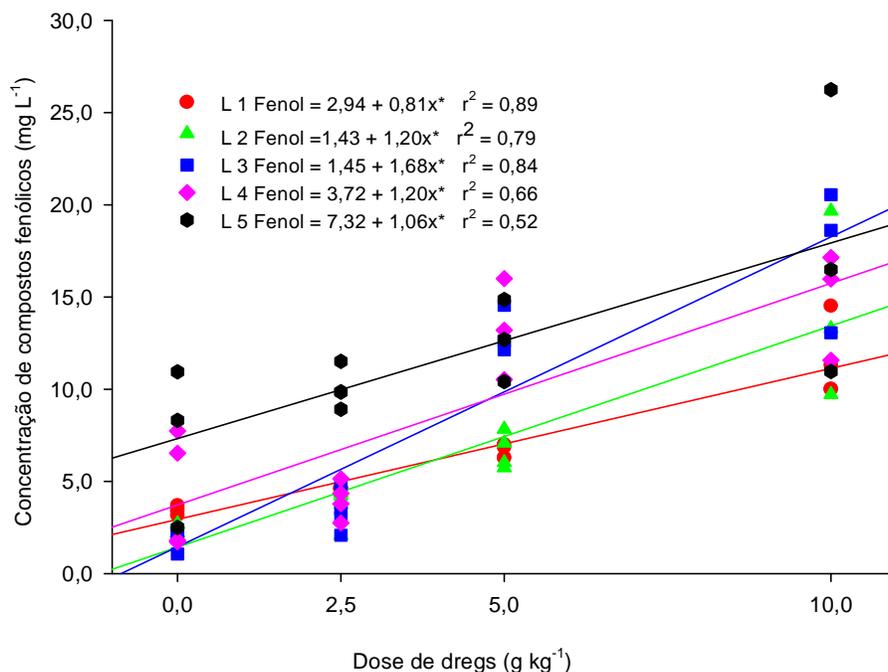


Figura 10: Ajuste de regressões para a concentração de compostos fenólicos de um Cambissolo Húmico com doses (x) crescentes de *dregs*. (* e ns: significativo a 5% e não significativo, respectivamente). As doses de *dregs* aplicadas foram 0,0; 2,5; 5,0 e 10 g kg^{-1} , sendo que L1, L2, L3, L4 e L5 representam cada uma das lixiviações realizadas.

A presença de compostos fenólicos na amostra sem aplicação do resíduo (dose 0,0), pode ser atribuído à decomposição da matéria orgânica presente no solo. As substâncias fenólicas fazem parte da formação de ácidos húmicos, de modo que ao introduzir grupos hidroxilas na porção benzênica promove a ruptura dos anéis podendo ser polimerizados de modo oxidativo e integrados às moléculas de humos (TAUK, 1990).

Na lixiviação 5 o incremento de compostos fenólicos foi de 2 vezes em relação à lixiviação 1, mesmo não sendo estatisticamente diferente. Esse incremento pode ser atribuído a geração de cargas negativas, com o aumento do pH do solo pela aplicação do *dregs* (Tabela 2). De acordo com Trigueiro (2006), a medida que se elevou as doses de *dregs* e *grits* aumentaram os teores no solo de Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} e pH. Ainda segundo o autor, o teor de matéria orgânica (MO) diminuiu com a aplicação dos resíduos, o que pode ser atribuído a decomposição da MO remanescente, influenciada pelo aumento do pH. A degradação de ácidos húmicos por amálgama de sódio produz aproximadamente de 15% a 35% de material éter solúvel e grande variedade de substâncias fenólicas simples (TAUK, 1990). Além disso, a

adição de elementos inorgânicos ao solo pode competir pelos sítios de adsorção. Os íons em solução interagem com a fase sólida do solo, formando diferentes complexos que afetam sua adsorção e/ou mobilidade (LUCHESE et al, 2007).

Tabela 2: Média do pH do solo das colunas de lixiviação, para cada dose de *dregs* (g/kg), aplicado ao Cambissolo Húmico e ao Neossolo Quartzarênico.

Dose de <i>Dregs</i> (g/kg)	pH
Cambissolo Húmico	
0	4,0
2,5	4,7
5,0	5,3
10,0	6,5

Outro fator que pode estar contribuindo para o aumento da concentração dos compostos fenólicos é a repulsão do íon fenolato. Como o pKa do fenol é de 10,0, ou seja, 50% fenol e 50% fenolato, a pH 6,5 (maior dose de *dregs* 10,0g kg⁻¹), existe uma concentração do íon fenolato em solução, que sofre repulsão por estar na sua forma aniônica, devido ao CH apresentar cargas negativas, repelindo esses compostos. Enquanto que as espécies de fenol que não estão na sua forma aniônica, devem ter sido adsorvidas pelas argilas. Segundo Cavalcanti et al (2009), o decréscimo do pH favoreceu ligeiramente a adsorção do fenol em argilas organofílicas, deslocando naturalmente o equilíbrio para a adsorção, favorecendo a interação superficial argila/fenol.

Apesar de haver aumento da concentração dos compostos fenólicos com aplicação do *dregs*, não há diferença estatística entre as lixiviações do Cambissolo Húmico (Figura 10). Esse comportamento pode ser atribuído a percolação preferencial da água pelas paredes das colunas de lixiviação e dispersão das argilas. Ensaio conduzidos em colunas de lixiviação podem apresentar fluxo preferencial de água e compostos pelas paredes das colunas, induzidos pela formação desses caminhos durante a montagem da coluna (RAMOS et al, 2006; MARIOT et al, 2009). A dispersão das argilas, pode ser promovida pelo aumento do pH e pela alta concentração de Na⁺ presentes no *dregs*, levando ao adensamento do solo e dificultado a percolação da água. Além disso, na montagem do experimento a estrutura natural do Cambissolo Húmico foi destruída pelo processo de moagem, o que facilitou a dispersão das argilas, afetando as lixiviações e fazendo com que o tempo de percolação da água fosse maior.

A capacidade de sorção de fenóis pode ser atribuída ao elevado conteúdo de matéria orgânica, propiciando a decomposição dos fenóis em enzimas e polímeros que entram na formação das moléculas de ácidos húmicos e fúlvicos (JUNIOR et al, 2005). O Cambissolo Húmico apresenta uma quantidade de MO 4,98%, desta forma, o que pode também ter influenciado na adsorção desses compostos, bem como, na lixiviação dos mesmos.

5.4. Influência da aplicação de *dregs* nos atributos químicos de um Neossolo Quartzarênico e seus efeitos na lixiviação de compostos fenólicos

5.4.1 Atributos químicos

Com o objetivo de verificar a influência da aplicação do *dregs* nas propriedades químicas de um Neossolo Quartzarênico (NQ), as doses utilizadas neste solo foram as mesmas doses usadas para o Cambissolo Húmico (CH), mesmo o NQ apresentando um pH 6,3 nas amostras sem aplicação do resíduo.

Nas Figuras 11a e 11b são observados os efeitos da aplicação de *dregs* no pH e na acidez potencial (H+Al) para o Neossolo Quartzarênico. Com o aumento das doses de *dregs* de 0,0 para 10,0 g.kg⁻¹, o pH aumentou quadraticamente (Figura 11a) e a acidez potencial (H+Al) diminuiu quadraticamente (Figura 11b). Este comportamento era esperado, uma vez que o *dregs* é um resíduo alcalino. De acordo com Trigueiro (2006) o aumento do pH está relacionado com a diminuição da acidez potencial proporcionada pelo aumento da dose do resíduo. Resíduos alcalinos possuem maior eficiência na correção da acidez do solo em função da quantidade de NaOH e CaOH em sua composição, os quais liberam hidroxilas (OH⁻), possuindo maior solubilidade que o calcário (CORRÊA et al (2007).

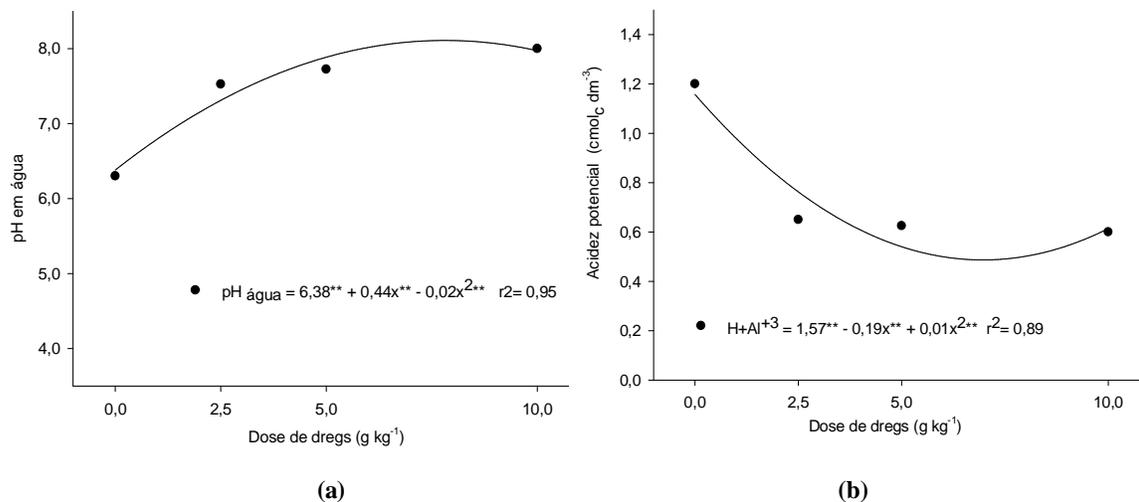


Figura 11: Regressões para pH em água (a) e acidez potencial (H+Al) (b) de um Neossolo Quartzarênico incorporados com doses (x) de *dregs* (*, ** e ns: P<0,05; P<0,001 e não significativo, respectivamente).

Com a aplicação das doses crescentes de *dregs* ao solo, observou um aumento linear do teor de Na⁺ trocável, conforme observado na Figura 12. A adição de quantidades moderadas a altas de sódio não é recomendada, pois pode prejudicar algumas propriedades importantes do solo do ponto de vista agrônômico, como dispersão das argilas e substâncias orgânicas (ALMEIDA et al, 2007). Lunardi Neto (2008) e Almeida et al (2007) encontram em torno de 3,4% e 1% de Na⁺ no *dregs*, respectivamente, valores inferiores ao encontrado no *dregs* utilizado neste estudo de 6,7%. A adição ao solo de materiais com alta concentração de Na⁺ pode provocar efeitos adversos e indiretos (TEIXERIA, 2003), afetando o processo de agregação do solo e formação de selo superficial quando o solo é utilizado para descarte de resíduos (ALBUQUERQUE et al, 2002). Resíduos com altos teores de sódio e cálcio, como o *dregs* e *grits*, aplicados em solos com textura arenosa, são mais suscetíveis a lixiviação do sódio no perfil do solo podendo contaminar as águas subterrâneas (TRIGUEIRO, 2006). O uso de resíduos em solos arenosos deve ser feito com cuidados adicionais, pois a fração biodisponível dos metais as plantas e aos microorganismos pode ser maior do que em solos argilosos (CQFS-RS/SC, 2004).

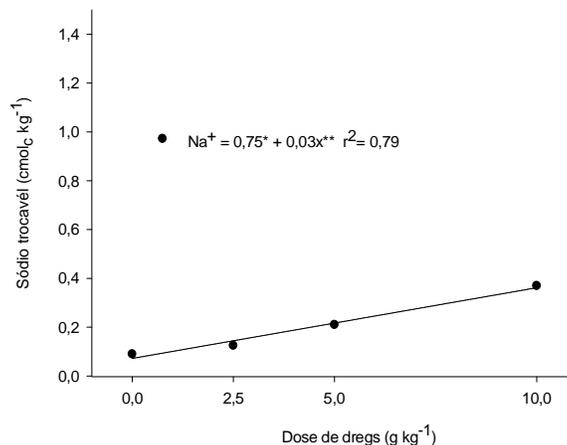


Figura 12: Regressões para Na⁺ de um Neossolo Quartzarênico incorporados com doses (x) de *dregs*. (*, ** e ns: P<0,05; P< 0,001 e não significativo, respectivamente).

A concentração de Ca⁺² trocável aumentou quadraticamente para o Neossolo Quartzarênico (Figura 13a) e o teor de Mg⁺² não teve efeito significativo (Figura 13b). Altos teores de Ca⁺² no solo em comparação ao Mg⁺², promovem maior adsorção do Ca⁺² ao solo, forçando o deslocamento do Mg⁺² (CORRÊA et al, 2007), além da formação de pares iônicos com outros elementos contidos no resíduo (MEDEIROS et al, 2009), podendo causar deficiência de Mg⁺². Para a relação Ca/Mg o efeito não foi significativo (Figura 13c), devido às características deste solo, como baixa CTC, baixo teor de argila e baixo teor de MO..

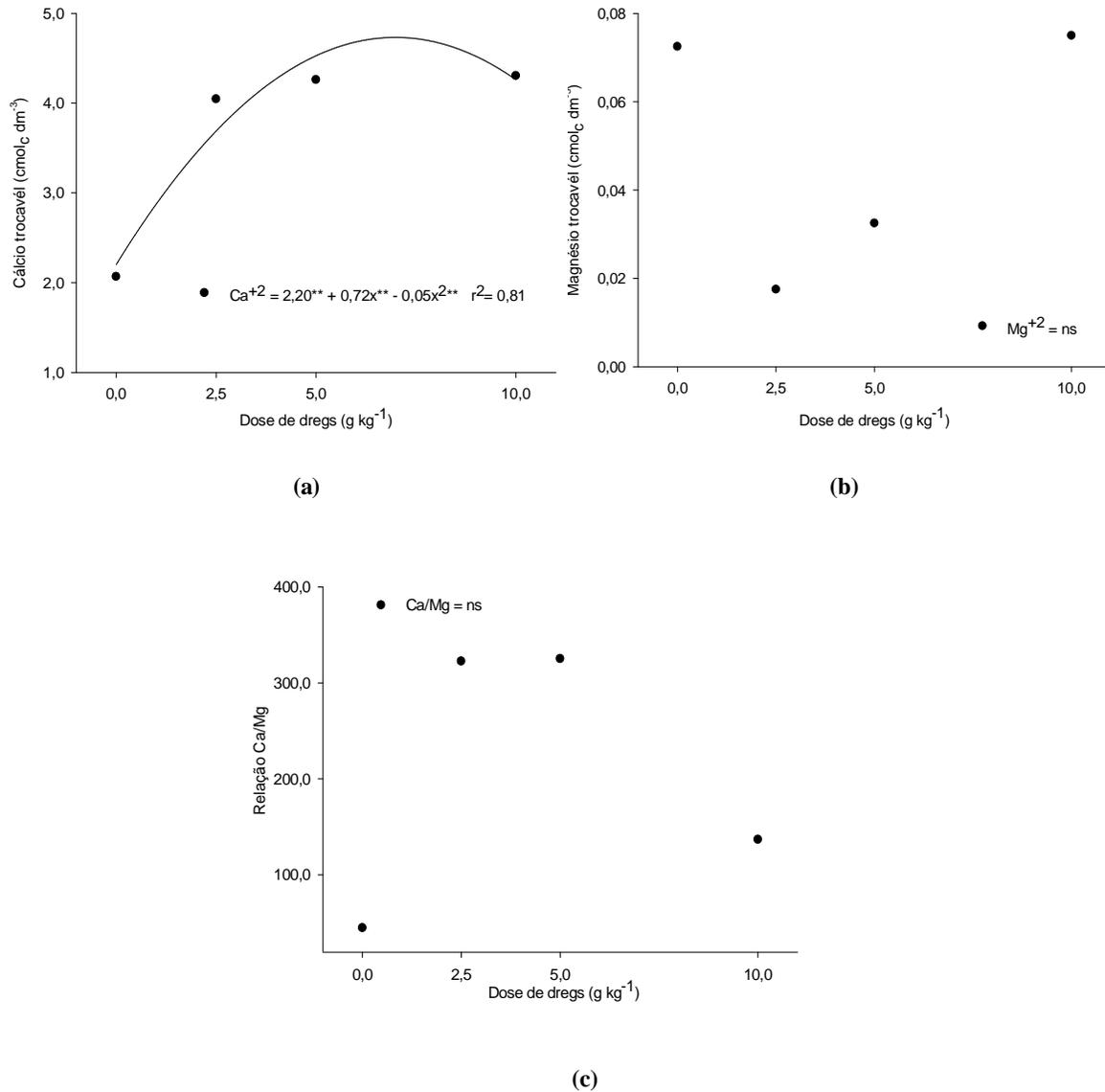


Figura 13: Regressões para Ca^{+2} (a), Mg^{+2} (b) e Ca/Mg (c) de um Neossolo Quartzarênico incorporados com doses (x) de *dregs*. (*, ** e ns: $P < 0,05$; $P < 0,001$ e não significativo, respectivamente).

Para o Neossolo Quartzarênico (Figura 14a) a concentração de K^+ não foi significativa com o aumento das doses. Cátions divalentes, como o Ca^{+2} e Mg^{+2} , possuem maior afinidade pelas cargas do solo em relação aos cátions monovalentes como o K^+ (ALMEIDA et al, 2008), e portanto, por esse solo possuir poucas cargas e os sítios de adsorção estarem saturados, pode haver o deslocando do K^+ para a solução do solo provocando sua lixiviação. Para a saturação por base (V) o aumento ocorreu quadraticamente (Figura 14b).

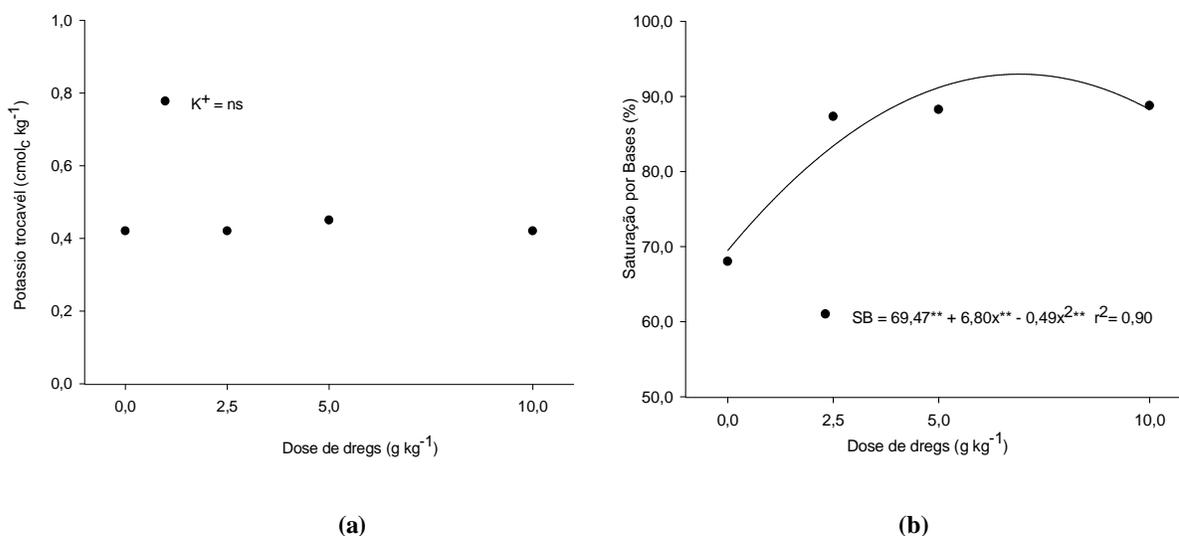


Figura 14: Regressões para K⁺ (a) e V (b) de um Neossolo Quartzarênico incorporados com doses (x) de *dregs* (*, ** e ns: P<0,05; P< 0,001 e não significativo, respectivamente).

A CTC_{efetiva} é calculada pela soma dos cátions trocáveis (ALBUQUERQUE et al, 2002) e aumentou quadraticamente com o aumento das doses de *dregs*, passando de 2,56 cmol_c dm³ para 4,79 cmol_c dm³ (Figura 15a). Conforme o pH do solo aumenta ocorre a precipitação do Al⁺³ e dissociação do hidrogênio, deixando vagos sítios de carga que são imediatamente ocupados, alterando a relação de cargas negativas (CTC) (CAMARGO et al, 1997). O mesmo comportamento ocorreu para a CTC_{pH7}, aumentando quadraticamente com o aumento das doses de *dregs*, como pode ser observado na Figura 15b. Esse aumento se deve ao incremento de cátions trocáveis, como Ca⁺², Mg⁺², Na⁺ e K⁺ e diminuição da acidez potencial (H+Al⁺³), pela aplicação do *dregs* ao solo.

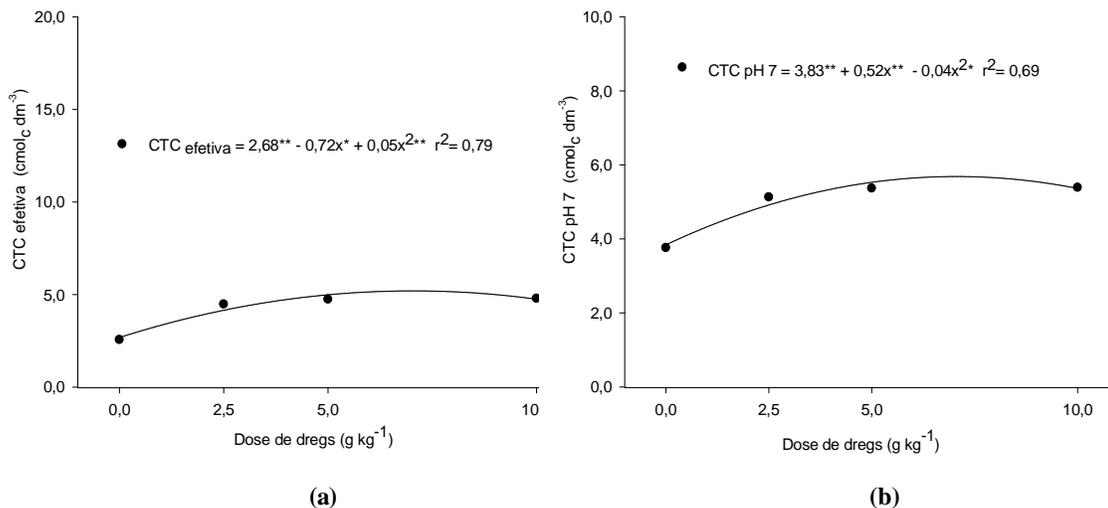


Figura 15: Regressões para CTC_{efetiva} (a) e CTC pH7 (b) de um Neossolo Quartzarênico incorporados com doses (x) de *dregs* (*, ** e ns: P<0,05; P< 0,001 e não significativo, respectivamente).

5.4.2 Lixiviação de compostos fenólicos

Na Figura 16 está representando o gráfico com as regressões para as doses de *dregs* aplicadas no Neossolo Quartzarênico em função das concentrações de compostos fenólicos no lixiviado. Com o aumento das doses de *dregs* incorporadas ao solo, observa-se um aumento linear na concentração dos derivados fenólicos.

Ao analisar a Figura 16 percebe-se uma maior concentração de compostos fenólicos nas primeiras 3 lixiviações, diminuindo a concentração nas duas últimas. Esse comportamento era o esperado, uma vez que esse solo possui poucas cargas e baixo conteúdo de matéria orgânica. Uma grande quantidade de compostos fenólicos são perdidos nas três primeiras lixiviações, diferindo estatisticamente das duas últimas.

O Neossolo Quartzarênico apresenta uma CTC efetiva de 2,56 Cmol_c.dm⁻³ e baixa quantidade de matéria orgânica (MO), cerca de 1,78%. A menor quantidade de carga superficial e a menor concentração de matéria orgânica influenciam diretamente na adsorção dos compostos fenólicos, aumentando, desta forma a concentração desses compostos no lixiviado. Segundo Matallo et al (2003), a quantidade total dos herbicidas Tebutiuron e Diuron lixiviada foi superior no Neossolo Quartzarênico, devido a sua maior mobilidade em

solo de composição textural do tipo areia, evidenciado pelas características específicas desse solo (tais como baixo teor de argila e baixo teor de matéria orgânica).

Além disso, o Neossolo Quartzarênico apresenta uma maior macroporosidade, o que facilita a lixiviação, diminuindo o tempo de percolação da água nesses solos. De acordo com Pinheiro et al (2011), pesticidas submetidos aos processos de degradação e sorção as partículas do solo, são transportados na direção vertical pela água percolada e as quantidades transportadas serão mais expressivas se a percolação ocorrer em caminhos preferenciais formados pelos macroporos.

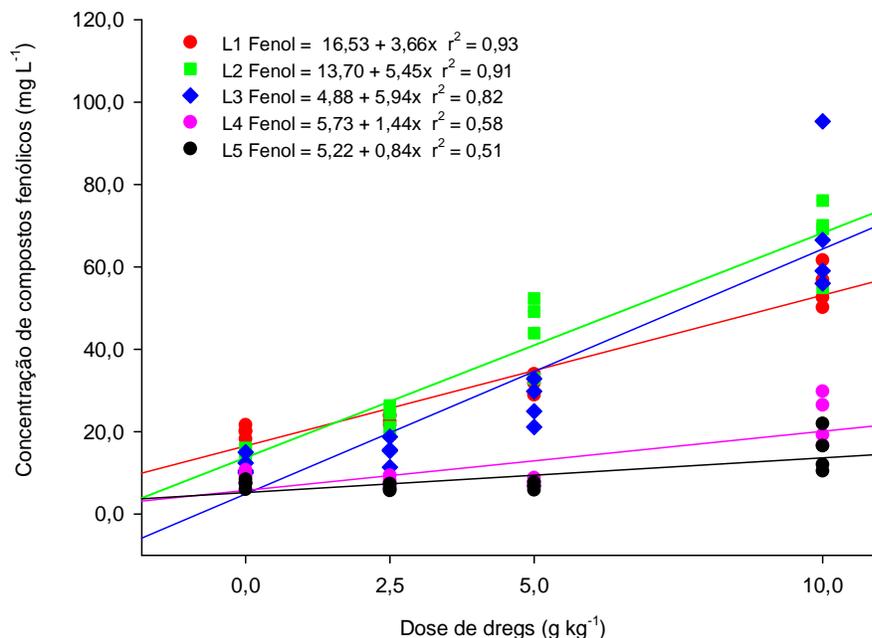


Figura 16: Ajuste de regressões para a concentração de compostos fenólicos de um Neossolo Quartzarênico (b) com doses (x) crescentes de *dregs*. (* e ns: significativo a 5% e não significativo, respectivamente). As doses de *dregs* aplicadas foram 0,0; 2,5; 5,0 e 10 g kg⁻¹, sendo que L1, L2, L3, L4 e L5 representam cada uma das lixiviações realizadas.

Outro fator que pode estar influenciando a lixiviação dos compostos fenólicos é o do pH do solo (Tabela 3), que antes da aplicação do *dregs*, na dose zero, já era de aproximadamente 6,3, muito mais alcalino do que o CH..

Tabela 3: Média do pH do solo das colunas de lixiviação, para cada dose de *dregs* (g/kg), aplicado ao Neossolo Quartzarênico.

Dose de <i>Dregs</i> (g/kg)	pH
Neossolo Quartzarênico	
0	6,3
2,5	7,5
5,0	7,7
10,0	8,0

Em meios fortemente alcalinos, o fenol é convertido para fenolato, que é sua forma aniônica, possuindo um pKa de 10,0, ou seja, 50% fenol e 50% fenolato. A pH 8,0 (maior dose de *dregs* 10,0 g kg⁻¹), existe uma maior presença de fenolato em solução, aumentando o efeito repulsivo associado a baixa CTC desse solo, evidenciado pelas perdas dos compostos fenólicos já nas primeiras lixiviações. A capacidade de sorção de fenóis diminui com o aumento de pH devido as forças repulsivas entre a carga superficial da caulinita e o caráter aniônico dos fenóis (JUNIOR et al, 2005). Calace et al, (2002) num estudo com lodo da indústria de papel e celulose, para remover fenóis em águas residuais, observaram que em pH 8,0, os silicatos presentes no lodo tem sua superfície carregada negativamente, o que envolve forças repulsivas com o íons fenolato e que essas forças dificultam a sorção desses íons. Ainda segundo os autores, as principais características químicas de fenóis que desempenham papel importante no mecanismo de sorção são a solubilidade e o pKa. Além disso, a molécula de fenol apresenta alta solubilidade em água devido a presença de grupos hidroxilas, sua inserção no meio fará com que os fenóis com seus grupos OH⁻ tomem parte da migração dos grupos OH⁻ resultantes do processo eletrolítico da água (SILVA & ASSIS, 2004).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A aplicação do *dregs* modifica os atributos químicos do solo. Aumenta o pH, o teor de cálcio, a saturação de bases, a CTC efetiva, diminui o teor de alumínio e acidez potencial. Para o Cambissolo Húmico elevou a relação Ca/Mg, o que pode prejudicar a adsorção de magnésio, podendo causar deficiência em solos com baixo teor desse elemento.

Para cada lote comercializado deve-se realizar análises químicas, afim de evitar qualquer prejuízo ao balanço nutricional do solo.

Os resultados encontrados no teste de solubilização indicam a presença de compostos fenólicos na amostra de *dregs* analisado.

O aumento da quantidade aplicada de *dregs* levou ao incremento de compostos fenólicos no lixiviado do Neossolo Quartzarênico, principalmente até a terceira lixiviação.

A presença de compostos fenólicos sugere estudos mais detalhados, como a cromatografia, a fim de identificar e quantificar os compostos fenólicos encontrados no resíduo gerado pela indústria do papel e celulose.

7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ACHILLI, G., CELLERIANO, G. P., DÉRIL, G. M., BIRD, S. Simultaneous Determination of 27 phenols and herbicides in water by high-performance liquid chromatography with multi-electrode electrochemical detection. **Journal of Chromatography**, v. 697, p. 357-362, 1995.

ADAMSKI, J; NOWAK, P; KOCHANA, J. Simple sensor for the determination of phenol and its derivatives in water based enzyme tyrosinase. **Eletrochimica Acta**, v 55, p.2362-2367, 2010.

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

ALBUQUERQUE, J.A.; BAYER, C.; ERNANI, P.R. & FONTANA, E.C. Propriedades físicas e eletroquímicas de um Latossolo Bruno afetadas pela calagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, p. 295-300, 2000.

ALI, M. & SRREKRISHNAN, T.R. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. **Advances in Environmental Research**, p.175-196, 2001.

ALMEIDA, H. C.; SILVEIRA, C. B.; ERNANI, P. R., CAMPOS, M. L. e ALEMIDA, D. Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (*Dregs*). **Química Nova**, v.30, n.º. 7, p.1669-1672, 2007.

ALMEIDA, H.C., ERNANI, P.R., ALBUQUERQUE, J.A., MACABÔ JUNIOR, J., ALMEIDA, D. Influência da adição de um resíduo alcalino da Indústria de papel e celulose na lixiviação de cátions em um solo ácido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.32, p.1775-1784, 2008.

ALONSO, M.C; PUIG, D; SILGONER, I; GRASSERBAUER, M; BARCELÓ. Determination of priority phenolic compounds in soil sample by various extraction methods followed by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry. **Journal of Chromatography** v, 823, p. 231-239, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT - NBR 10004: Resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT - NBR 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

ATDSR – Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças – disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html> - acesso em 19 de agosto de 2011.

BAIRD, C. Química Ambiental. Trad. Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera – Ed. Bookman, 2a ed. Porto Alegre, 2002.

BAJAJ, M.; GALLERT, C.; WINTER, J. Biodegradation of high phenol containing synthetic wastewater by an aerobic fixed bed reactor. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 8376–8381, 2008

BARRETTO, V. C. de M. **Resíduos de indústria de celulose e papel na fertilidade do solo e no desenvolvimento de eucalipto**. Jaboticabal. 64 f., Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Jaboticabal, 2008

BELLOTE, A. F. J. et al . Resíduos da indústria de celulose em plantios florestais. **Boletim de Pesquisa Florestal**, Colombo, n. 37, p. 99-106, 1998.

BERTAZZOLI, R. & PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25, n^o. 3, p. 477-482, 2002.

CALACE, N.; NARDI, E.; PETRONIO, B. M.; PIETROLETTI, M. Adsorption of phenols by papermill sludges. **Environmental Pollution**. v. 118, p. 315–319, 2002.

CAMARGO, O.A. de; CASTRO, O.M. de; VIEIRA, S.R.; QUAGGIO, J.A. Alteração de atributos químicos do horizonte superficial de um latossolo e um podzólico com a calagem. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 54, p. 1-8. 1997.

CAMPOS, M. L. A. M., BENTO, A., VIEL, F. C. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle de contaminação para determinação de metais traços em águas naturais. **Química Nova**, v 25, p. 808-813, 2002

CAUDURO, F. A & RAMOS, P. D. C. Determinação das constantes físicas e hidrodinâmicas dos solos. Manual de laboratório, UFRGS. Porto Alegre, p. 61, 1971.

CAVALCANTI, J. V. F. L.; ABREU, C. A. M. de; SOBRINHO, M. A. da M. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. **Química Nova**. v.32, n^o.8, p. 2051-2057, 2009.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO – RS/SC (CFS – RS/SC). Recomendações de adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. 4 ed. Passo Fundo, SBCS– Núcleo Regional Sul, p. 224, 2005.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. 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: CETESB, p. 17. 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA Resolução CONAMA n^o 397, de 3 de abril de 2008. Altera o inciso II do § 4o e a Tabela X do § 5o, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA no 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de Brasília, 2008.

CORRÊA, J.C., BÜLL, T.L., CRUSCIOL, C.A.C., MARCELINO, R., MAUAD, M. Correção da acidez e mobilidade de íons em Latossolo com aplicação superficial de escória, lama cal, lodos de esgoto e calcário. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 42, p. 1307-1317, set. 2007.

COSTA, E. O.; RIZZI, N. E.; SILVA, H. D.; MAEDA, S.; LAVORANTI, O. J. Percolação de poluentes em solos após aplicação de resíduos de fábrica de papel reciclado. **Floresta**, Curitiba, v. 39, n. 2, p. 409-418, 2009.

CUNHA, A. B. **Estudo da contaminação por compostos fenólicos de uma área impactada por resíduo de areia de fundição**. 2005, 133f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005, 91f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURAN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n^o 4, 2000.

GALLEGO, A; FORTUNATO, M.S; FOGLIA, J; ROSSI, S; GEMINI, V; GOMEZ, L; GOMEZ, C.E; HIGA, L.E; KOROL, S.E. Biodegradation and detoxification of phenolic compounds by pure and mixed indigenous cultures in aerobic reactors. **Internacional Biodeterioration & Biodegradation**, v. 52, p.261-267, 2003.

GUERRA, M. A. de S. L. **Avaliação de indicadores biológicos e físico-químicos no composto orgânico produzido a partir de resíduos da indústria de celulose**. 2007. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2007.

GOVERNO DO ESTADO DE SANTA CATARINA. Decreto n^o 14.250, de 5 de junho de 1981. Regulamenta dispositivos da Lei n^o 5.793, de 15 de outubro de 1980, referentes à proteção e a melhoria da qualidade ambiental.

INDER, R. Phenol. Disponível em <http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pim412.htm>. Acesso em 20 mai 2010.

JEGERS, H. E. & KLEIN, M. Primary and Secondary Lignin Pyrolysis Reaction Pathways. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* v. 24, p 173-183, 1985.

JUNIOR, A. C. P.; SOUZA, E. L. ; FILHO, G. N. da R. Estudo experimental da capacidade de sorção e desorção de fenóis em solos da área da Albras – Barbacena/PA – Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 19, p. 037-047, 2005.

JUDD, M. C.; STUTHRIDGE, T. R.; TAVENDALE, M. H.; MCFARLANE, P. N.; MACKIE, K. L.; BUCKLAND, S. J. ; RANDALL, C. J.; HUCKEY, C. W.; ROPER, D. S.; ANDERSON, S. M.; STEWARDL, D. Bleached Kraft Pulp Mill Sourced Organic Chemicals in Sediments from New Zealand Rivers. Part 1: Waikato River. **Chemosphere**, v. 30, n^o. 9, p. 1751-1765, 1995

LACORTE, S.; LATORRE, A.; BARCELÓ, D.; RIGOL, A.; MALMQVIST, A.; WELANDER, T. Organic compounds in paper-mill process waters and effluents. **Analytical Chemistry**, v. 22, n.º 10, 2003

LACORTE, S., FRAISSE, D., BARCELÓ, D. Efficient solid-phase extraction procedures for trace enrichment of priority phenols from industrial effluents with high total organic carbon content. **Journal of Chromatography**, v. 857, 97, 1999

LUCHESE, A. V.; COSTA, A. C. S. da ; JUNIOR, I. G. S. Lixiviação de íons após a aplicação de resíduos orgânicos de uma indústria farmoquímica **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.12, n.º.2, p.189-199, 2008

LUNARDI NETO, A.; ALBUQUERQUE, J. A.; ALMEIDA, J. A.; MAFRA, A. L.; MEDEIROS, J. C.; ALBERTON, A. Atributos físicos do solo em área de mineração de carvão influenciados pela correção da acidez, adubação orgânica e revegetação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, n. 32, p. 1379-1388, 2008.

MAEDA, S.; SILVA, H. D. da; BELLOTE, A. F. J. Alterações em características químicas de um Neossolo Litólico húmico cultivado com *Pinus taeda*, promovidas pela aplicação de lodo celulósico. **Pesquisa Florestal Brasileira**. v. 31, n.º 65, p. 27-35, 2011.

MARIOT, E.; WEBER, O.L. dos S.; SPADOTTO, C. A.; DORES, E. F. G. de C. Uso do índice LIX na previsão de lixiviação dos pesticidas metolacloro, endossulfam, clorpirifós, carbendazim e diuron. **Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, v. 19, p. 57-67, 2009.

MARQUES, M. M.; ITAVO, R. V.; FERREIRA, L.G.; GONÇALVES, R. F.; CASSINI, S. T. A. Caracterização físico-química de lodos gerados na produção de coque. **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Saneamento ambiental Brasileiro: Utopia ou realidade?. Rio de Janeiro, ABES, p. 1-6, 2005.

MATALLO, M. B.; LUCHINI, L. C.; GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; CERDEIRA, A. L.; MARIN, G. C. Lixiviação dos herbicidas tebutiuron e diuron em colunas de solo **Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, v. 13, p. 83-90, 2003.

MEDEIROS, J. C.; ALBUQUERQUE, J. A.; MAFRA, A. L.; BATISTELLA, F.; GRAH, J. Calagem superficial com resíduo alcalino da indústria de papel e celulose em um solo altamente tamponado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, p. 1657-1665, 2009.

MIOTTO, A. **Calcários calcítico e dolomítico e alterações nos atributos de solos e plantas sob sistema de plantio direto**. 2009. 78 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2009

MONTE, M.C.; FUENTE, E.; BLANCO, A.; NEGRO, C. Waste management from pulp and paper production in the European Union. **Waste Management**, v. 29, p 293-308, 2009

MORAIS, A. A. **Uso de ozônio como pré-tratamento de efluentes da indústria de celulose Kraft branqueada**.2006. 97f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

NADA, A. M.A.; EL-SAKHAWY, M.; KAMEL, S. M. Infra-red spectroscopic study of lignins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 60, p. 241-251, 1998.

NETO, G. C. **Decomposição de fenol e efluente da indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogênea**, 2002. 92f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2002.

PASSIANOTO, C. C.; CASTILHOS, D.D.; CASTILHOS, R. M. V.; LIMA, A. C. R. de; LIMA, C. L. R. de. Atividade e biomassa microbiana no solo com a aplicação de dois diferentes lodos de curtume. **Revista Brasileira de Agrociência**. v.7 n° 2. p. 125-130, 2001

PERALTA-ZAMORA, P.; ESPOSITO, E; REYES, J; DURAN, N.. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose: tratamento biológico e fotocatalítico. **Química Nova**, v. 20, n° 2, p. 186-190, 1997

PIOTTO, Z. C. Eco-eficiência na indústria de celulose e papel – estudo de caso. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

PILUSKI, J. E. A. & HOTZA, D. Caracterização de bauxita ativada antes e depois da saturação com óleo mineral isolante. **Química Nova**. v. 31, n° 5, p. 1165-1169, 2008,

PINHEIRO, A.; MORAES, J. C. S.; SILVA, M. R. da. Pesticidas no perfil de solos em áreas de plantação de cebolas em Ituporanga, SC. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 15, n° 5, p 533-538, 2011.

RAMOS, L. A.; NOLLA, A.; KORNDÖRFER, G.H.; PEREIRA, H.S.; CAMARGO, M.S. de. Reatividade de corretivos da acidez e condicionadores de solo em colunas de lixiviação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p 849-857, 2006.

RODRIGUES, G. D. S.; SILVA, L. H. M. da; SILVA, M. C. H. Alternativas verdes para o preparo de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água. **Química Nova**, v. 33, n° 6, p. 1370-1378, 2010.

ROSATTO, S. S.; FREIRE, R. S.; DURAN, N.; KUBOTA, L. T. Biossensores amperométricos para determinação de compostos fenólicos em amostras de interesse ambiental. **Química Nova**, v. 24, n° 1, p 77-86, 2001

SANTANA, C. M.; FERRERA, Z. S; PADRÓM, M. E. T; RODRIGUES, J. J. S. Methodologies for the Extraction of Phenolic Compounds from Environmental Samples: **New Approaches**. **Molecules**, v. 14, p. 298-320, 2009.

SAS INSTITUTE INC.SAS 9.1.3 (TS1M3) for Windows Microsoft. Cary, NC: SAS Institute Inc, 2007.

SHIBATA, C. T. **Estudo da absorção de gases ácidos em solução aquosa de fenolato de sódio em processo semicontínuo**. 2007. 106f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.

SILVA, E. R. da & ASSIS, O. B. G. Avaliação de técnica eletroquímica na remoção de resíduos orgânicos em água com emprego de unidade em escala de laboratório. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 9, nº 3, p.193-196, 2004.

SILVA, F. R.; ALBUQUERQUE, J. A.; GATIBONI, L. C.; MARANGONI, J. M. Cinza de biomassa florestal: alterações nos atributos de solos ácidos do planalto catarinense e em plantas de eucalipto. **Scientia Agraria**, Curitiba, v.10, n.6, p.475-482, 2009.

SILVA, M. A. S. da; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.11, nº.1, p.108–114, 2007.

SISINNO, C. L. S. Disposição em aterros controlados de resíduos sólidos industriais não-inertes: avaliação dos componentes tóxicos e implicações para o ambiente e para a saúde humana. **Caderno Saúde Pública**, v. 19, nº. 2, p. 369-374, 2003

SINGH, S.; CHANDRA, R.; PATEL, D. K.; REDDY, M. M. K.; RAI, V. Investigation of the biotransformation of pentachlorophenol and pulp paper mill effluent decolorisation by the bacterial strains in a mixed culture **Bioresource Technology**, v 99, p. 5703–5709, 2008.

SOUZA, F. L. **Determinação espectrofotométrica de fenol em amostras aquosas utilizando um sistema aquoso bifásico constituído pelo copolímero L35 e sulfato de lítio**, 2008. 66f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa, 2008.

TAUK, S. M. Biodegradação de resíduos orgânicos no solo **Revista Brasileira de Geociência**, v. 20, p. 299-301,1990.

TEIXEIRA, J.B. **Utilização de resíduos sólidos alcalinos de indústrias de celulose na correção da acidez do solo**. 2003.105 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2003.

TORTAJADA-FENARO, L. A.; CAMPÍNS-FALCÓ, P.; BOSCH-REIG, F. Unbiased spectrophotometric method for estimating phenol or o-cresol in unknown water samples. **Anal Bioanal Chemical**, v. 376, p. 413–421, 2003.

TRANNIN, I. C. de B.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Avaliação agrônômica de um biossólido industrial para a cultura do milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 40, nº.3, p.261-269, 2005.

TRIGUEIRO R. de M. **Efeito de “dregs e grits” nos atributos de um neossolo quartzarênico e na produção volumétrica de eucalipto**. 2006. 73 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista. Botucatu, 2006

WALLBERG, O., HOLMQVIST, A.; JONSSON, A. S. Ultrafiltration of kraft cooking liquors from a continuous cooking process. **Desalination** **180**, p. 109-118, 2005.

WAHYUDIONO, M. S. & MOTONOBU, G. Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water. **Chemical Engineering and Processing**, v. 47, p. 1609–1619, 2008.

WHO- IPCS Environmental Health Criteria for Phenol (161). First draft prepared by Ms G.K. Montizan. **WHO**. Printed in Finland, 1994.

8 ANEXOS

Anexo 1: Médias das características químicas das colunas de lixiviação de um Cambissolo Húmico e um Neossolo Quartzarênico por dose de *dregs*.

Amostra	ph H ₂ O	Índice SMP	Ca	Mg	Al	H+Al	CTC efetiva	Sat. Al	V	P	CTC _{pH7}	Ca/Mg	Na	K	
			----- cmolc/dm ³ -----				---- % ----			mg/dm ³	cmolc/dm ³	- mg/dm ³ -			
Cambissolo Húmico															
0	4,0	4,2	0,20	0,10	5,26	35,53	5,76	91,44	1,37	4,28	36,02	2,35	13,5	75,25	
2,5	4,7	4,9	2,26	0,15	2,34	15,98	4,96	47,20	14,25	3,13	18,60	15,45	56,25	84,75	
5	5,3	5,4	5,89	0,18	0,37	8,45	6,67	5,51	42,84	4,45	15,44	33,65	133,5	94,75	
10	6,5	6,4	16,35	0,17	0,00	2,98	16,79	0,00	84,91	3,50	19,77	97,45	223,5	110	
Neossolo Quartzarênico															
0	6,3	7,1	2,07	0,07	0,00	1,20	2,56	0,00	68,01	96,55	3,76	44,68	1	22	162,75
2,5	7,5	7,7	4,05	0,02	0,00	0,65	4,48	0,00	87,32	109,55	5,13	322,58	28,75	163,5	
5	7,7	7,7	4,26	0,03	0,00	0,63	4,74	0,00	88,25	95,95	5,37	325,20	48,5	175,25	
10	8,0	7,7	4,31	0,08	0,00	0,60	4,79	0,00	88,76	86,43	5,39	136,83	86,25	162,25	

Anexo 2 Médias da concentração de compostos fenólicos no lixiviado do Cambissolo Húmico e do Neossolo Quartzarênico por lixiviação.

Lixiviação	Dose de <i>Dregs</i> (g)			
	Cambissolo Húmico (mg L ⁻¹)			
	0	2,5	5,0	10,0
1	3,45	4,61	6,60	11,45
2	2,44	3,60	6,67	14,23
3	1,96	3,36	13,10	17,41
4	4,45	4,00	13,24	14,90
5	7,25	10,03	12,66	17,90
Neossolo Quartzarênico (mg L ⁻¹)				
1	20,00	22,99	31,94	55,26
2	15,27	22,87	44,57	67,58
3	11,97	15,27	27,18	69,22
4	9,28	8,05	7,73	23,01
5	7,30	6,34	6,76	15,24