

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

Henrique Cesar Almeida*, Cristian Berto da Silveira, Paulo Roberto Ernani, Mari Lucia Campos e Denice Almeida
Departamento de Solos, Centro de Ciências Agroveterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina, Av. Luiz de Camões, 2090, 88520-000 Lages - SC, Brasil

Recebido em 17/10/06; aceito em 2/3/07; publicado na web em 30/7/07

CHEMICAL COMPOSITION OF DREGS. Dregs is an alkaline solid by-product generated in the cellulose manufacturing industry that could be used to correct soil acidity. The present study aimed to evaluate the chemical composition of this product and some of its properties. The dregs presented 354 g kg⁻¹ of calcium, neutralization capacity of 80.3%, and pH 10.7, besides low concentration of sodium (10.2 g kg⁻¹), lead (62.9 mg kg⁻¹) and cadmium (5.6 mg kg⁻¹). Thus, it is a product that can safely be used to increase the soil pH.

Keywords: industrial residue; soil acidity amendment; heavy metals.

INTRODUÇÃO

Durante os processos industriais são gerados muitos resíduos, podendo ser de origem sólida, líquida ou gasosa. Todos são de grande importância ambiental, porém os de origem sólida, que apresentam reatividade e ocupam grande espaço físico, devem receber um cuidado especial. Existem três técnicas principais para tratamento dos resíduos sólidos: incineração, redução da toxicidade, e disposição no solo. Esta última depende de fatores geográficos, geológicos e climáticos, além da potencialidade de reaproveitamento¹. Neste sentido, o uso desses resíduos na agricultura tornou-se bastante comum devido à capacidade do solo de inativar quimicamente diversos compostos, principalmente os metais, que são retirados da solução do solo e retidos pela fase sólida por mecanismos de sorção². Com o surgimento de novos sistemas de tratamentos, que reduzem sensivelmente o potencial poluidor dos resíduos, o uso agrícola, seja como fonte de nutrientes para as plantas ou como corretivo da acidez do solo, dependendo da composição química dos mesmos, tem-se tornado uma alternativa barata e interessante na preservação da qualidade ambiental^{3,4}. No entanto, ao se recomendar tal utilização, é necessário estudar possíveis alterações que possam ocorrer nas propriedades físico-químicas do solo, bem como a resposta das plantas a tais produtos⁵.

A lama de cal e o dregs são dois resíduos utilizados como corretivos da acidez do solo. Ambos são derivados do processo de separação da celulose, que é extraída da madeira por meio de ataque alcalino⁶. Neste processo, são utilizados reagentes oxidantes e alcalinos que compõem o chamado licor branco (NaOH + Na₂S)⁷. Da reação do licor branco com a madeira originam-se dois subprodutos: a polpa celulósica e o licor negro. Este último, após ser evaporado a teor de sólidos, é queimado na caldeira de recuperação, resultando em um fundido, que logo após a dissolução com o licor branco fraco proveniente da lavagem da lama de cal, forma o chamado licor verde (Na₂CO₃ + Na₂SO₄ + Na₂S + Fe(OH)₂)⁷. Da caustificação do licor verde, ou seja, após a adição de óxido de cálcio (CaO), é extraída a lama de cal, um resíduo de coloração branca formado predominantemente por carbonato de cálcio (CaCO₃). O dregs, por sua vez, possui cor acinzentada e é removi-

do durante a clarificação do licor verde, ou seja, por ocasião da remoção de impurezas (carbono, partículas de lama, hidróxidos e sulfetos de metais, além de outros elementos).

Os valores de neutralização (VN) destes resíduos são proporcionais aos teores de óxidos, hidróxidos e carbonatos associados quimicamente a elementos como o Ca e o Na. Estes valores podem variar de 40 a 70% para a lama de cal e é de aproximadamente 40% para o licor verde^{8,9}. O VN é a capacidade neutralizante do corretivo de acidez do solo, índice que faz parte do Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT)¹⁰. O PRNT também considera o grau de moagem do corretivo (ER), sendo ambos expressos em porcentagem de equivalência ao carbonato de cálcio (CaCO₃) puro, que é de 100%¹¹. Sua fórmula é descrita da seguinte maneira:

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

Em estudos realizados com o licor verde gerado em outros países, verifica-se a existência de alguns elementos essenciais às plantas, como cálcio, magnésio, potássio, cobre e zinco, além de atributos importantes, como o valor de neutralização⁹. No entanto, as informações existentes sobre a composição química do dregs produzido nas indústrias brasileiras se referem a trabalhos realizados na década de 80¹².

O dregs é um resíduo de origem industrial e, como tal, pode ser uma fonte de metais pesados, trazendo grande preocupação quanto a sua utilização na adubação de plantas empregadas diretamente na alimentação humana¹³, assim como na contaminação dos lençóis freáticos¹⁴. A maior ou menor mobilidade destes metais no solo vai depender de várias características intrínsecas do solo, principalmente o pH¹⁵ e o número de sítios de adsorção². Além disso, mesmo em quantidades-traço, alguns destes elementos são muito tóxicos, podendo aumentar este efeito na medida em que vão sendo incorporados ao solo¹⁶. Neste sentido, o presente trabalho teve por objetivo caracterizar quimicamente o dregs quanto aos teores totais de Ca, Mg, Na, K, Fe, Cu, Mn, Zn, Cd, Pb, pH e valor de neutralização, verificando assim o potencial de uso do mesmo como corretivo da acidez do solo e como fonte de nutrientes às plantas, além do risco de contaminação por elementos-traço. A análise térmica diferencial e a técnica de espectroscopia no infravermelho foram utilizadas para auxiliar o processo de caracterização química.

*e-mail: henriquecav@gmail.com

PARTE EXPERIMENTAL

Local e amostragem

O trabalho foi conduzido em laboratório, no Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, durante o primeiro semestre de 2006. O dregs foi coletado no depósito de uma empresa de papel e celulose por meio de trator acoplado com pá carregadeira, até completar o volume de 5 m³. Destes, foram retiradas 5 sub-amostras em 5 pontos do lote, formando uma amostra composta de 200 g para as análises químicas.

Atributos químicos do resíduo

Os atributos químicos analisados foram pH e valor de neutralização (VN). Para a determinação do VN, utilizou-se 1,00 g do produto, ao qual foram adicionados 25 mL de HCl 1,0 mol L⁻¹. A mistura foi aquecida em banho-maria a 90 ± 5 °C por 30 min. Após isso, adicionaram-se mais 30 mL de água destilada deixando a mistura ferver em placa de aquecimento por 5 min, seguido de resfriamento por 1 h. A seguir, a mistura foi homogeneizada em um balão volumétrico de 100 mL, completou-se o volume e deixou-se decantar durante 2 a 3 h. Por último, 50 mL do sobrenadante foram transferidos para erlenmeyer de 125 mL e a seguir titulados com NaOH 0,5 mol L⁻¹, usando-se fenolftaleína 1,0% como indicador. O pH foi determinado por meio de potenciometria, na relação resíduo:água destilada de 1:1, após agitação seguida de 30 min de repouso e agitação novamente por ocasião da leitura. As duas metodologias estão descritas em Tedesco *et al.*¹⁰.

Análise química dos elementos

Foram feitas determinações de Ca, Mg, K, Na, Fe, Cu, Zn, Mn, Cd e Pb. Para as análises dos teores totais desses elementos, foi utilizado o método USEPA 3050B, da Agência de Proteção Ambiental dos EUA¹⁷. Essa metodologia consiste em pesar, dentro de tubos de digestão, 0,50 g do produto passado previamente em peneira com malha de 0,15 mm. A seguir, são adicionados 10 mL de HNO₃ concentrado e os tubos são transferidos para bloco digestor para serem aquecidos durante 10 min a 95 ± 5 °C. Após isso, as amostras são resfriadas para receberem a adição de mais 5,0 mL de HNO₃ concentrado e são novamente levadas ao bloco digestor para outro aquecimento por 2 h na temperatura de 95 ± 5 °C. Em seguida, são resfriadas, e a elas são adicionados 2 mL de água destilada e 3 mL de H₂O₂ 30%, sendo novamente conduzidas ao bloco digestor por mais 2 h na mesma temperatura (95 ± 5 °C). A seguir, são resfriadas mais uma vez e são adicionados 5 mL de HCl concentrado e 10 mL de água destilada, quando são aquecidas pela última vez por 5 min na mesma temperatura (95 ± 5 °C). Finalmente, são resfriadas e armazenadas em recipientes plásticos¹⁸. As concentrações totais de Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Pd e Cd foram determinadas em um espectrofotômetro de absorção atômica (AA) Perkin - Elmer Analyst 100, enquanto que os valores de Na e de K foram determinados em um fotômetro de emissão Digimed DM - 61.

Espectroscopia no infravermelho

O espectro de infravermelho foi obtido em espectrofotômetro Perkin - Elmer FT-IR 1600, com sistema de registro computadorizado. A amostra foi dispersa em KBr e o espectro obtido na região de 4000 a 400 cm⁻¹. A amostra de dregs foi previamente submetida a um tratamento térmico por 4 h na temperatura de 130 °C para eliminar o excesso de umidade.

Análise térmica

O termograma da amostra de dregs foi obtido em analisador térmico Shimadzu, TGA-50, com taxa de aquecimento de 10 °C por min entre 20 e 900 °C, em atmosfera de nitrogênio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Atributos químicos do resíduo

O dregs apresentou pH de 10,70 ± 0,02 e valor de neutralização (VN) de 80,3 ± 2,3 (%). O VN é muito semelhante ao dos calcários de boa qualidade utilizados na agricultura^{10,19} e superior ao da lama de cal, que normalmente varia de 40 a 70%⁸. Sob esse aspecto, o dregs é um produto que pode ser utilizado para elevar o pH dos solos agrícolas.

Teores totais dos elementos

O dregs apresentou uma alta concentração de Ca. O teor deste elemento no produto (35,4%) foi aproximadamente 35 vezes maior que o de Mg (0,92%) (Tabela 1). Essa relação é elevada quando comparada à existente nos calcários dolomíticos, que possuem uma média de 28% de Ca e de 12% de Mg¹¹. Uma alta relação Ca:Mg pode induzir à falta de Mg às plantas se o produto for adicionado em grandes quantidades em solos com baixa disponibilidade deste elemento²⁰. Isto ocorre devido à competição existente entre Ca e Mg pelos sítios de absorção presentes nas membranas plasmáticas das raízes das plantas. O alto teor de Ca no dregs deve-se à adição deste elemento na forma de óxido de cálcio (CaO) no processo de caustificação, que ocorre durante a recuperação de produtos químicos utilizados no cozimento da madeira⁶.

As concentrações de Na e K no dregs foram baixas. O teor de Na foi de aproximadamente 1,0% (Tabela 1), representando menos da metade dos valores encontrados em outros trabalhos realizados com este resíduo, que variaram de 2 a 4%^{9,12,21}. A adição de quantidades moderadas a altas de Na ao solo não é recomendada, pois o excesso desse elemento pode prejudicar algumas propriedades importantes do mesmo sob o ponto de vista agrônomo, incluindo aumentos na dispersão de argila e de substâncias orgânicas²²⁻²⁴. A dispersão desses colóides normalmente prejudica a parte física do solo, com efeitos negativos na disponibilidade e no fluxo de água e de ar. A dispersão dos colóides acontece porque o Na, por ter um grande raio hidratado, tem dificuldade de se aproximar das superfícies sólidas do solo carregadas negativamente. Com isso, há um aumento da espessura da dupla camada elétrica, favorecendo a dispersão dos colóides²⁵. A concentração de K foi de aproximadamente 0,1% (Tabela 1), valor similar ao encontrado no lodo de esgoto, um resíduo utilizado como fertilizante do solo²⁶.

A concentração de micronutrientes no dregs não foi alta (Tabela 1). Os teores de Cu (54 mg kg⁻¹) e de Zn (235 mg kg⁻¹) foram semelhantes aos existentes em outros produtos utilizados como fertilizantes do solo, a exemplo dos adubos fosfatados naturais, cuja concentração aproximada varia de 20 a 50 mg kg⁻¹ para Cu e de 50 a 600 mg kg⁻¹ para Zn¹⁸, porém foram inferiores aos existentes no esterco de suínos, o qual apresentou 1,1 g kg⁻¹ de Cu e 18 g kg⁻¹ de Zn²⁷. Apesar do dregs não ter apresentado um alto teor de Mn (4,8 g kg⁻¹), a concentração foi superior à existente no lodo de esgoto de cidades como Jundiá, Barueri e Franca no estado de São Paulo, que variaram de 230 a 690 mg kg⁻¹^{28,29}. O teor de Fe (3,0 g kg⁻¹) também foi baixo. A concentração desses quatro elementos, apesar de pequena, confere ao produto um caráter fertilizante.

As concentrações de elementos-traço encontradas no dregs tam-

bém foram baixas (Tabela 1). Os valores totais de Cd ($5,6 \text{ mg kg}^{-1}$) e de Pb (63 mg kg^{-1}) ficaram abaixo dos limites de intervenção de solos agrícolas³⁰ e da concentração máxima permitida³¹, que são de 10 e 840 mg kg^{-1} , respectivamente. A borra de fosfato³, um resíduo industrial de siderurgia também utilizado como fertilizante do solo, e os calcários agrícolas¹⁵, utilizados para elevar o pH dos solos, mostraram concentrações de Cd similar à do dregs ($4,0$ e $3,0 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente). A aplicação de sais de Cd em solos ácidos do Rio Grande do Sul promoveu o declínio na produção de matéria seca das plantas somente a partir da adição de 100 mg kg^{-1} de Cd³².

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

Elementos	Médias com Desvio Padrão g kg^{-1}	LDE* mg kg^{-1}
Ca	$354,1 \pm 25,1$	0,4
Mg	$9,2 \pm 0,7$	0,1
Na	$10,2 \pm 1,6$	0,1
K	$1,2 \pm 0,2$	6,2
Fe	$3,0 \pm 0,5$	0,5
Mn	$4,8 \pm 0,4$	0,07
	mg kg^{-1}	
Zn	$235,5 \pm 10,9$	0,8
Cu	$54,3 \pm 2,3$	0,05
Pb	$62,9 \pm 8,7$	0,2
Cd	$5,6 \pm 0,2$	0,5

*LDE = $(SM - Mbr)/m$, onde LDE é o limite de detecção do equipamento, Mbr = média das provas em branco, m = inclinação da curva de calibração e SM = sinal analítico mínimo distinguível³⁶.

Espectroscopia no infravermelho

Analisando o espectro de infravermelho da amostra de dregs (Figura 1) nota-se uma banda de forte intensidade na região de 1428 cm^{-1} e uma banda de média intensidade em 874 cm^{-1} , que são características do carbonato de cálcio (CaCO_3)^{33,34}, indicando sua presença no produto. A existência de grupamentos sulfatos (SO_4^{2-}) pode ser observada por uma banda de baixa intensidade na região de 1108 cm^{-1} e se confirma pela presença de outra banda de baixa intensidade em 618 cm^{-1} (Figura 1). A presença do ânion sulfato favorece a mobilidade vertical do cátion sódio no perfil do solo, uma vez que ele tem uma forte tendência de formar pares ionicamente neutros, aumentando a perda de cátions por lixiviação³⁵. Em 3454 cm^{-1} observa-se uma banda de média intensidade que pode ser atribuída ao estiramento dos grupos hidroxílicos (OH^-)³⁴. A presença de carbonatos e de hidroxilas é responsável pelo alto valor de neutralização do produto.

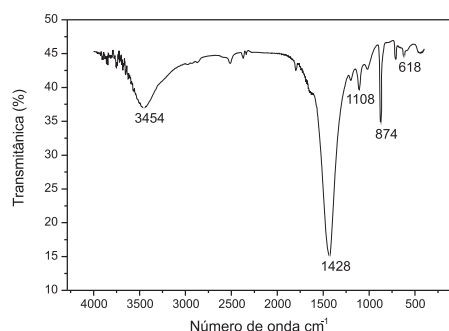


Figura 1. Espectro de infravermelho da amostra de dregs

Análise térmica

A análise termogravimétrica mostra apenas dois estágios de decomposição térmica (Figura 2). O primeiro, com temperatura inicial em $20,74 \text{ °C}$ e temperatura final em 149 °C , corresponde à perda de água adsorvida pela amostra e a compostos orgânicos presentes no dregs, onde a perda de massa foi de $2,6\%$. No segundo estágio, verifica-se uma temperatura de decomposição em $753,14 \text{ °C}$, como pode ser observado pela primeira derivada da curva de análise termogravimétrica (DrTGA) (Figura 2). Neste estágio de decomposição térmica, a perda de massa foi de $38,7\%$, região de decomposição característica dos carbonatos (Equação 1)³³, o que comprova as análises anteriores. A massa restante da amostra, $58,68\%$, apresentou temperatura de decomposição superior a 800 °C , provavelmente devido à presença de outros materiais inorgânicos que são termicamente estáveis desde a temperatura ambiente até 1100 °C ³³.

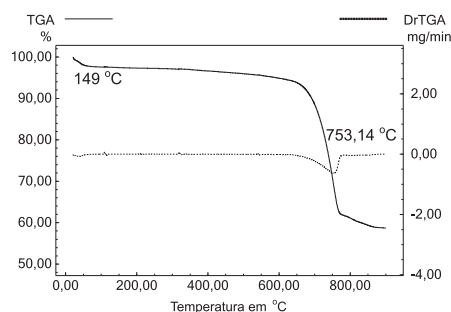
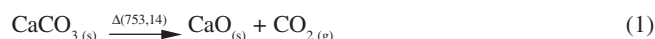


Figura 2. Análise termogravimétrica da amostra de dregs

CONCLUSÕES

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

REFERÊNCIAS

- Lora, E. E. S.; *Prevenção e controle da poluição dos setores energético, industrial e de transporte*, ANEEL: Brasília, 2000.
- Sparks, D. L.; *Environmental soil chemistry*, Academic Press: San Diego, 1995.
- Defelipo, B. V.; Nogueira, A. V.; Loures, E. G.; Alvarez, V. H.; *R. bras. Ci. Solo* **1992**, *16*, 127.
- Mello, S. C.; Vitti, G. C.; *Hort. bras.* **2002**, *20*, 452.
- Ferreira, A. S.; Camargo, F. A. O.; Tedesco, M. J.; Biassini, C. A.; *R. bras. Ci. Solo* **2003**, *27*, 755.
- Cprh.; *Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização: indústria de papel e celulose*, Companhia Pernambucana do Meio Ambiente: Recife, 1998.
- Cohn, P. E.; Ribeiro, R. N.; *Resumos do 35º Congresso e Exposição Anual da Celulose e Papel*, São Paulo, Brasil, 2002.
- Suzuki, A.; Basso, C.; Kitazawa, I. H.; *Agrop. catarinense* **1991**, *4*, 9.
- Nurmesniemi, H.; Pöykiö, R.; Perämäki, P.; Kuokkanen, T.; *Chemosphere* **2005**, *61*, 883.
- Tedesco, M. J.; Gianelo, C.; Bissani, C. A.; Bohnen, H.; Wolkweiss, S. J.; *Análises de solos, plantas e outros materiais*, 2ª ed., UFRGS: Porto Alegre, 1995.
- Quaggio, J. A.; *Acidez e calagem em solos tropicais*, Instituto Agrônomo: Campinas, 2000.
- Waldemar, C. C.; Herrera, J.; *Resumos do 19º Congresso Anual da ABCP*, São Paulo, Brasil, 1986.
- Wang, Q. R.; Cui, Y. S.; Liu, X. M.; Dong, Y. T.; Christie, P.; *J. Environ. Sci. H., Part A: - Toxic/H. Subst. & Environ. Eng.* **2003**, *38*, 174.
- Sperling, M. von; Costa, A. M. L. M. da; Castro, A.; *Manual de saneamento e proteção ambiental para os municípios*, DESA/UFMG: Belo Horizonte, 1995.

15. Amaral Sobrinho, N. M. B.; Costa, L. M.; Oliveira, C. de; Velloso, A. C. X.; *R. bras. Ci. Solo* **1992**, *16*, 271.
16. Moura, M. C. S. de; Lopes, A. N. C.; Moita, G. C.; Moita Neto, J. M.; *Quím. Nova* **2006**, *29*, 429.
17. <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>, acessada em Março 2005.
18. Campos, M. L.; Silva, F. N. da; Neto, A. E. F.; Guilherme, L. R. G.; Marques, J. J.; Antunes, A. S.; *Pesq. agropec. bras.* **2005**, *40*, 361.
19. Anda - Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas; *Análise de corretivos agrícolas*, Nagy: São Paulo, 1989.
20. Oliveira, E. L.; Parra, M. S.; *R. bras. Ci. Solo* **2003**, *27*, 171.
21. Albuquerque, J. A.; Argenton, J.; Fontana, E. C.; Costa, F. S.; Rech, T. D.; *R. bras. Ci. Solo* **2002**, *26*, 1065.
22. Nelson, P. N.; Baldock, J. A.; Oades, J.; *Aust. J. Soil R.* **1998**, *36*, 883.
23. Albuquerque, J. A.; Bayer, C.; Ernani, P. R.; Fontana, E. C.; *R. bras. Ci. Solo* **2000**, *24*, 295.
24. Meurer, E. J.; *Fundamentos de química do solo*, 3ª ed., Evangraf: Porto Alegre, 2006.
25. van Olphen, H.; *An introduction to clay colloid chemistry*, 2ª ed., John Wiley & Sons: New York, 1977.
26. Oliveira, F. C.; Marques, M. O.; Bellingieri, P. A.; Perecin, D.; *Sci. Agric.* **1995**, *52*, 123.
27. Ernani, P. R.; Bittencourt, T. P.; Bidaje, V.; Cristani, J.; *R. bras. Ci. Solo* **2001**, *25*, 905.
28. Galdos, M. V.; Maria, I. C. de; Camargo, O. A.; *R. bras. Ci. Solo* **2004**, *28*, 569.
29. Silva, C. A.; Rangel, O. J. P.; Dynia, J. F.; Bettiol, W.; Manzatto, C. V.; *R. bras. Ci. Solo* **2006**, *30*, 353.
30. Cetesb - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo*, São Paulo, 2001.
31. Cetesb - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; *Aplicação de biossólidos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas – Critérios para projeto e operação: manual técnico*, São Paulo, 1999.
32. Pombo, L. C. A.; *R. bras. Ci. Solo* **1996**, *20*, 423.
33. Canaverolo, S. V. Jr.; *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber: São Paulo, 2003.
34. Bellamy, L. J.; *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 3ª ed., Chapman and Hall: New York, 1975.
35. Ernani, P. R.; Barber, S. A.; *R. bras. Ci. Solo* **1993**, *17*, 41.
36. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de análise instrumental*, 5ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.