



Academicth

INTERNATIONAL WORKSHOP
ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION

“CLEANER PRODUCTION TOWARDS A SUSTAINABLE TRANSITION”

Avaliação da Fertilidade do Solo e dos Elementos Níquel, Cromo, Chumbo e Cádmiu em Solo Cultivado com Café por Dez Anos com Utilização de Calcário Comparativamente à Utilização de Agrosilício[®] e Destes com um Solo sob Vegetação Nativa

DAMATO NETO, J.^{a*}; CUNHA, D. N.^a; SOUZA, C. M.^a; SANTOS, M. A.^a; SILVA, M. L.^a; PEDROSO, M.^a

a. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG

**José Damato Neto, josedamato@yahoo.com.br*

Abstract

Before Christ, the application of residues in agriculture was already a common practice. steel slag can be used for acidity correction. However, the soil contamination is a problem. The objective of this study was to analyze an area where Agrosilício[®] (steel slag) was applied comparing to two areas (one with no correction and another one with limestone application). The soil samplings were done in native forest areas and coffee plantations, one area managed only with limestone application and another with Agrosilício[®], both with ten years of application of the products. The sampling depths were 0-5; 5-10; 10-15; 15-20; 20-30; 30-40; 40-60; 60-80 and under 80 centimeters, in two repetitions. It was analyzed routine fertility and the elements: boron, chromium, nickel and cadmium. Limestone and Agrosilício[®] showed similar results for the analyzed features.

Keywords: *heavy metals, native forest, silicon, steel slag, soil amendments*

1. Introdução

A principal fonte destes silicatos, passível de ser utilizada economicamente na agricultura, são as escórias siderúrgicas. Tecnicamente, assim como os calcários, os silicatos apresentam semelhantes funções.

O Agrosilício[®], subproduto do processamento de escórias siderúrgicas tem se mostrado eficiente como corretivo da acidez do solo e como fornecedor de cálcio e magnésio para as plantas.

Por se tratar de um resíduo industrial sempre tem sido questionada a possibilidade de contaminação do solo.

Esta pesquisa estudou áreas com histórico de uso de Agrosilício[®] como único corretivo de solo utilizado desde a implantação do cultivo (café), com 10 anos de plantio, comparativamente a duas outras áreas de mesmo solo: uma com vegetação nativa (sem utilização de corretivos de solo) e outra, também com 10 anos de plantio na qual foi utilizado calcário para a correção da acidez do solo.

“CLEANER PRODUCTION TOWARDS A SUSTAINABLE TRANSITION”

2. Materiais e Métodos

As amostragens de solo foram feitas em áreas de mata nativa e de plantios de café, sendo uma área conduzida somente com a utilização de calcário e a outra com Agrosilício®, ambas com 10 anos de utilização dos produtos. As profundidades de amostragem analisadas foram: 0-5; 5-10; 10-15; 15-20; 20-30; 30-40; 40-60; 60-80 e abaixo de 80 cm, em duas repetições, listadas nos quadros 1 e 2 dos números 1 a 9, respectivamente.

As amostras de solos foram identificadas, secas ao ar, destorroadas e passadas em peneiras de malha de 2 mm para compor a terra fina seca ao ar (TFSA), sendo posteriormente analisadas quimicamente para determinação de pH em água na relação solo:solução de 1:2,5; Ca e Mg trocáveis extraídos com KCl a 1 mol L⁻¹ na relação solo:extrator de 1:10 v/v; P e K extraídos por Mehlich⁻¹ (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹), na relação 1:10 v/v (DEFELIPO & RIBEIRO, 1997). Os teores de P, após a formação do complexo fosfomolibdico e a sua redução por ácido ascórbico, foram determinados por calorimetria (BRAGA & DEFELIPO, 1974). Os teores de K foram determinados por fotometria de chama (AOAC, 1975) e de cálcio e magnésio por espectrofotometria de absorção atômica (AOAC, 1975). Os teores de enxofre do solo, após agitação por 45 minutos na relação solo:extrator de 1:2,5 v/v, foram determinados segundo método descrito por ALVAREZ V. et al. (2001). Os teores dos micronutrientes Fe, Mn, Zn, e Cu foram determinados utilizando-se espectrofotômetro de absorção atômica após extração com Mehlich⁻¹, com exceção do B que foi extraído com água quente e quantificado pelo método colorimétrico.

O P remanescente foi determinado de acordo com metodologia descrita por ALVAREZ V. et al. (2000) e as demais análises foram determinadas seguindo as recomendações EMBRAPA (1997).

Sub-amostras de aproximadamente 50 g foram pulverizadas em almofariz de ágata para compor as amostras de laboratório utilizadas na determinação dos teores de metais pesados. Essas não foram passadas em peneiras após a pulverização, evitando possíveis contaminações, sendo armazenadas em sacos plásticos e identificadas (CAIRES, 2009).

Os teores de metais pesados foram obtidos por digestão pelo método da água régia, descrito por MCGRATH & CUNLIFE, 1985. Para execução do método, sub-amostras de 500 mg, em triplicatas, foram adicionadas em tubos de borossilicato misturadas com 9 mL de HCL (32 %) e 3 mL de HNO³ (65 %) (3:1) concentrados de pureza analítica, deixando em repouso para pré-digestão por 12 h. Após, em bloco digestor, foram submetidas ao aquecimento em três estágios: (i) a 105 °C por uma hora. (ii) elevação da temperatura para 140 °C até secura. (iii) o resíduo foi resuspenso com 12 mL de HCL (20 % v/v) e novamente aquecido em bloco digestor por 20 minutos a 80°C. A solução obtida foi transferida para balões e seu volume aferido para 50 mL com água deionizada. Os extratos foram transferidos para potes de polietileno e armazenados sob refrigeração em geladeira.

Os extratos foram dosados por espectrofotometria de emissão por plasma (ICP-OES Optima 3300 DV) após a calibração do aparelho com a curva padrão multielementar específica para cada metal analisado. Os comprimentos de onda utilizados foram: 231,604; 267,716; 220,353; 214,440 para Ni, Cr, Pb e Cd, respectivamente (CAIRES, 2009).

3. Resultados e Discussão

Os resultados das análises de rotina dos solos sob a vegetação nativa (média de duas repetições) estão apresentados no Quadro 1.

A interpretação agrônômica dos resultados utilizando como referencial a 5ª Aproximação, mostra que os valores médios apresentados de pH, P, K, Ca, Mg, Soma de Bases (SB) e Saturação por bases (V %) são baixos enquanto que os valores de Al⁺³ e, conseqüentemente, a Saturação por Alumínio (m %) estão altos, caracterizando assim acidez elevada e a pobreza química deste solo.

Especificamente para a lavoura de Café, se for analisada sua implantação, vê-se claramente a necessidade da correção do solo. Se esta correção for quantificada pelo método de Saturação por Bases, considerando a saturação atual média de 2,0 % e a saturação esperada de 60 % (5ª

Aproximação) e o PRNT de um calcário de 100 %, a quantidade de calcário necessária a ser incorporada para corrigir a camada de 00-20 cm seria de 7,5 toneladas por hectare. Caso a opção seja pelo uso de escória siderúrgica, por exemplo o Agrosilício[®], com um PRNT de 80 %, se for feito um cálculo estequiométrico de equivalência de cálcio, seriam necessárias 9,5 toneladas por hectare para se atingir os mesmos resultados.

Quadro 1. Análise química do solo sob vegetação nativa e cultivado com café utilizando calcário ou Agrosilício[®], Fazenda Agroaci, Coroaci/MG.

PROF.	pH	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H ⁺ Al ³⁺	SB	CTC (t)	CTC (T)	V	m	
	H ₂ O	mg/dm ³			cmolc/dm ³					%			
Vegetação Nativa	1	4,7	2,2	31,5	0,25	0,1	1,3	13,7	0,43	1,73	14,13	3	75
	2	4,65	1,9	34	0,1	0,1	1,05	13,45	0,29	1,34	13,74	2	78,5
	3	4,5	1,8	30	0,05	0,1	0,9	12,13	0,23	1,13	12,36	1,5	80
	4	4,15	1,2	21,5	0,05	0,05	0,75	10,89	0,16	0,91	11,05	1,5	83,5
	5	4,3	1,25	18,5	0	0,05	0,5	9,66	0,1	0,6	9,76	1,5	84
	6	4,15	0,9	12,5	0	0,05	0,4	8,42	0,09	0,49	8,51	1	84,5
	7	4,3	0,6	7	0	0	0,15	5,78	0,02	0,17	5,8	0	91
	8	4,3	0,6	9	0	0	0,15	6,19	0,03	0,18	6,22	0	85
	9	4,3	0,4	5,5	0	0	0,05	5,45	0,02	0,07	5,47	0	41,5
Café + calcário	1	6,5	11,75	94	3,85	2,6	0	1,24	6,69	6,69	7,93	84,5	0
	2	5,95	4,85	52	2,7	2,05	0	2,89	4,89	4,89	7,78	66	0
	3	5,3	4,65	40	1,5	1,15	0,35	5,2	2,75	3,1	7,95	37	15
	4	5	3,1	32	1,3	1,05	0,3	5,78	2,43	2,73	8,21	30	13
	5	4,5	1,35	15,5	0,1	0,15	1	5,78	0,29	1,29	6,07	5	76,5
	6	4,5	0,8	13,5	0,1	0,1	0,95	5,7	0,24	1,19	5,93	4	79
	7	4,65	0,7	12,5	0,1	0,1	0,8	5,53	0,24	1,04	5,77	4,5	77
	8	4,5	0,5	5	0	0,05	0,95	6,11	0,06	1,01	6,17	1	94,5
	9	4,5	0,5	4,5	0,05	0,05	0,95	6,02	0,11	1,06	6,13	1,5	91
Café + Agrosilício [®]	1	7,45	10,5	149,5	8	1,5	0	0,17	10,62	10,62	10,79	98	0
	2	7,2	5,8	113	5,45	1,2	0	0,83	6,76	6,76	7,59	89	0
	3	6,95	3,55	95	5,4	1	0	2,81	5,4	5,4	8,21	66	0
	4	6,7	2,75	84,5	5,1	0,85	0	3,3	4,36	4,36	7,66	57	0
	5	6	0,75	38,5	2,6	0,5	0,25	3,63	2,02	2,52	5,65	36	10

	6	5,6	0,6	26,5	2,3	0,35	0,5	4,29	1,29	2,29	5,58	23	22
	7	4,55	0,35	16,5	1,2	0,3	0,6	4,29	0,97	2,17	5,26	18	27,5
	8	4,35	0,65	14,5	1,1	0,3	0,45	3,8	0,96	1,76	4,76	20	25
	9	5,8	6,75	33,5	4,6	0,85	0,4	3,47	1,04	1,84	4,51	23	21,5

O Quadro 1 apresenta os resultados das análises de rotina de fertilidade para os solos cultivados com café corrigidos com calcário e Agrosilício[®], respectivamente.

Novamente a interpretação dos resultados usou como referência a 5^a Aproximação. Para ambos os produtos o valores médios apresentados de pH estão bons, P, K e Ca estão médios, Mg estão muito bons, Soma de Bases (SB) e Saturação por bases (V %) estão boas. Os valores de Al e, consequentemente, a Saturação por Alumínio (m %) estão muito baixos, caracterizando assim a acidez com classificação agrônômica boa e a boa fertilidade química deste solo, resultados estes possíveis em função das correções de acidez e fertilizações sucessivas.

Comparando-se os resultados apresentados, o Agrosilício[®] foi melhor que o calcário, principalmente na correção em profundidade, isto está relacionado à maior solubilidade do Agrosilício[®] em relação ao calcário.

Consideram-se elementos contaminantes todos aqueles elementos que possam causar algum dano à qualidade do solo. Dentre eles, os metais pesados são muito estáveis na natureza, apresentando grande persistência, e são, consequentemente, acumulados no solo e, ou, em sistemas biológicos, a partir dos níveis inferiores da cadeia alimentar (BITTELL & MILLER, 1974 e LAGERWERFF, 1977).

Felizmente o solo possui grande capacidade de adsorção de elementos, porém se esta capacidade for ultrapassada, pode ocorrer à degradação da qualidade do solo com consequências desastrosas para o ambiente e para o homem.

As principais preocupações, no que se refere ao uso agrícola das escórias, recaem sobre os elementos chumbo, cromo, níquel e cádmio e que poderiam, ao longo do tempo de utilização das escórias no solo, ter seus teores aumentados. Os resultados das análises para chumbo, cromo, níquel e cádmio referentes aos três tratamentos, média de duas repetições, estão apresentados no Quadro 2.

Quadro 2. Valores determinados para chumbo, cromo, níquel e cádmio, média de duas repetições, em solos sob vegetação natural e cultivado com café utilizando calcário e Agrosilício[®] como corretivo, Fazenda Agroaci, Coroaci/MG.

PROF.	CHUMBO (Pb)			CROMO (Cr)			NÍQUEL (Ni)			CÁDMIO (Cd)		
	mg/kg (ppm)			mg/kg (ppm)			mg/kg (ppm)			mg/kg (ppm)		
	VN	CC	CA	VN	CC	CA	VN	CC	CA	VN	CC	CA
1	1,68	0,69	1,00	ALD	0,91	1,80	ALD	ALD	2,00	ALD	ALD	ALD
2	1,85	0,69	0,40	ALD	ALD	1,80	ALD	ALD	1,20	ALD	ALD	ALD
3	1,52	0,52	0,20	ALD	1,83	ALD	ALD	ALD	1,80	ALD	ALD	ALD
4	1,35	0,69	0,20	ALD	0,96	1,00	ALD	ALD	1,60	ALD	ALD	ALD
5	0,69	1,68	0,90	ALD	1,78	0,10	ALD	ALD	1,00	ALD	ALD	ALD

6	1,35	1,52	1,50	ALD	0,05	2,70	ALD	ALD	0,20	ALD	ALD	ALD
7	1,35	0,85	1,70	ALD	0,05	1,80	ALD	ALD	0,20	ALD	ALD	ALD
8	1,52	0,69	2,00	ALD	0,91	ALD	ALD	ALD	0,20	ALD	ALD	ALD
9	0,52	0,52	1,00	ALD	0,91	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD

VN: vegetação nativa; CC: Café + Calcário; CA: Café + Agrosilício®

ALD: abaixo do limite de detecção do método analítico utilizado

Os teores do metal encontrados nas diferentes profundidades nas áreas de café com aplicação por pelo menos 10 anos de Calcário agrícola e Agrosilício® não superaram os teores do tratamento de referência (Vegetação Nativa). Os valores médios foram até menores, na maioria das vezes, em comparação com as médias do tratamento Vegetação Nativa, demonstrando que não houve incremento nos teores de Chumbo (Pb) nas áreas onde houve aplicações de Calcário agrícola e Agrosilício®.

Os valores encontrados para chumbo na área de Vegetação Nativa representam os teores naturais de Chumbo (Pb) neste solo.

De acordo com a Deliberação Normativa do COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011, que estabelece os valores de Referência de Qualidade de Solo para o Estado de Minas Gerais (Tabela 1), os teores de Chumbo (Pb) encontrados para as nove profundidades analisadas nos três tratamentos estão abaixo do Valor de Referência de Qualidade (19,5 mg/kg). Se for considerado o Valor de Prevenção (72 mg/kg), valor esse que representa a concentração de Chumbo (Pb), acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea pode-se observar que não há necessidade de preocupação com uma possível elevação dos teores deste elemento em função do uso agrícola com café e utilizando os corretivos e fertilizantes até então utilizados. Por outro lado a utilização destes materiais, ao contrário, resultou em diminuição dos teores do elemento analisado resultado este provavelmente relacionado à elevação do pH do meio.

Tabela 1. Valores de Referência de Qualidade de Solo, para alguns elementos contaminantes, para o Estado de Minas Gerais, segundo a Deliberação Normativa COPAM nº 166 de 29/06/2011.

VALORES ORIENTADORES PARA SOLOS			
Substância	Referência de Qualidade	Prevenção	Investigação
			Agrícola
mg/kg de peso seco			
Chumbo (Pb)	19,5	72	180
Cromo (Cr)	75	75	150
Níquel (Ni)	21,5	30	70
Cádmio (Cd)	< 0,4	1,3	3

Adaptado da DN COPAM 166.

Os resultados das análises de Cromo (Cr) referentes aos três tratamentos, em duas repetições e com seus valores médios, estão apresentados no Quadro 2.

Os teores totais do metal encontrados nas nove profundidades nas áreas de café com aplicação por pelo menos 10 anos de Calcário agrícola e Agrosilício® superaram os teores do tratamento de referência (Vegetação Nativa), que apresentou teor de Cromo (Cr) abaixo do limite de detecção do método empregado. Os valores médios foram maiores, na maioria das vezes, para o tratamento com

aplicação do Agrosilício® em comparação ao uso do Calcário agrícola, demonstrando que houve incremento nos teores de Cromo (Cr) nas áreas onde houve aplicações dos produtos, sendo maior para o Agrosilício®. Verifica-se também que houve lixiviação do metal abaixo da camada de 80 cm de profundidade.

Deve-se ressaltar que o incremento de Cromo (Cr) verificado nas áreas de café corrigidas com Calcário agrícola e Agrosilício® pode ser proveniente também da aplicação de outro insumo agrícola.

Os resultados das análises de Níquel (Ni) referentes aos três tratamentos, média de duas repetições, estão apresentados no Quadro 2.

Observa-se que o elemento Níquel (Ni) só foi possível de ser quantificado nas áreas de aplicação de Agrosilício® o que não é de se estranhar visto este elemento estar presente nas escórias siderúrgicas. Os maiores valores foram observados à superfície mas os resultados mostram que o mesmo movimentou-se no perfil até 80 cm de profundidade durante os dez anos de aplicação do Agrosilício®.

De acordo com a Deliberação Normativa do COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011, que estabelece os valores de Referência de Qualidade de Solo para o Estado de Minas Gerais, os teores de Níquel (Ni) encontrados para as áreas em estudo estão muito abaixo do Valor de Prevenção (30 mg/kg). Esse valor representa a concentração de Níquel (Ni), acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais a qualidade do solo e da água subterrânea.

O Valor de Referência de Qualidade refere-se a concentração natural de determinada substância no solo, que o define como limpo, e o Valor de Investigação é a concentração de determinada substância em área agrícola (Área de Proteção Máxima), acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana.

Pelos resultados apresentados pode-se concluir que embora tenha ocorrido incremento e movimentação de Níquel (Ni), quando da aplicação de Agrosilício®, este aumento não é motivo de preocupação e sim, pelo contrário, por se tratar deste elemento de um micronutriente catiônico (é um dos elementos mais recentemente identificado como essencial para as plantas, tendo participação no metabolismo do nitrogênio em plantas superiores) este aumento é agronomicamente vantajoso, principalmente porque, o teor de Ni nos solos é geralmente inferior a 100 ppm (MALAVOLTA, 1980).

A análise destes três elementos (Quadro 2) resultou em valores abaixo do limite de detecção dos métodos empregados nas análises.

4. Conclusão

Pode-se concluir que a aplicação dos corretivos, calcário e Agrosilício®, tiveram efeitos similares no que se refere à correção da acidez do solo e de todos os atributos correlatos a esta correção. Sob o ponto de vista de contaminação do solo os dois produtos também apresentaram resultados similares sendo que, especificamente para o níquel, hoje considerado um micronutriente, o Agrosilício® apresentou resultados melhores permitindo afirmar que o Agrosilício® para as condições do presente estudo apresentou no campo resultados superiores aos do calcário.

5. Referências Bibliográficas

Alvarez V., V.H.; Novais, R.F.; Dias, L.E. & Oliveira, J. A., 2000. Determinação e uso do fósforo remanescente. Bol. Inf. SBCS. 25:27-34.

Alvarez V., V.H.; Dias, L.E.; Ribeiro, F.S.; Souza, R.B. & Fonseca, C.A., 2001. Métodos de análises de enxofre em solos e plantas. Viçosa, MG, Editora UFV. 131p.

Associations of Official Analytical Chemists – AOAC., 1975. Official methods of analysis of the Associations of Official Analytical Chemists. 12.ed. Washington, D.C. 1.024p.

Bittel, J. E. & Miller, R. J., 1974. Lead, Cadmium and Calcium Selectivity Coefficients on a

Montmorillonite, Illite, and Kaolinite. *J. Env. Qual.* 3(3): 250 - 53.

Braga, J. L.; & Defelipo, B. V., 1974. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solos e plantas. *R. Ceres, Viçosa.* 21:73-85.

Caires, S. M., 2009. Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade. 304p (Tese de Doutorado) UFV, Viçosa.

Defelipo, B.V. & Ribeiro, A.C., 1997. Análise química do solo. Metodologia. Viçosa, UFV. Imprensa Universitária. 26p. (Boletim de Extensão 29).

Deliberação Normativa do COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeir. 212p.

Lagerwerff, J. V., 1977. Lead, Mercury and Cadmium as Environmental Contaminants. In: DINAUER, R. C. (ed.) *Micronutrients in Agriculture*, SSSA, Madison. 593-628.

Malavolta, E., 1980. Elementos de Nutrição Mineral de Plantas. Agronômica Ceres, São Paulo, São Paulo. 251p.

McGrath, S.P.; Cunliffe, C.H., 1985. A simplified method for extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. *J. sci. Food Agric.* 36, 794-798.