

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Efeito da cinza de biomassa florestal na fertilidade e na sorção de
imazetapir em solos ácidos**

Bruna Botin Nascimento

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

**Piracicaba
2013**

Bruna Botin Nascimento
Engenheira Agrônoma

Efeito da cinza de biomassa florestal na fertilidade e na sorção de imazetapir em solos ácidos

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof^a. Dr^a. **JUSSARA BORGES REGITANO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

Piracicaba
2013

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - ESALQ/USP**

Nascimento, Bruna Botin

Efeito da cinza de biomassa florestal na fertilidade e na sorção de imazetapir em solos ácidos / Bruna Botin Nascimento. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2013.

65 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2013.
Bibliografia.

1. Cinzas 2. pH 3. Sorção 3. Herbicida I. Título

CDD 631.42
N244e

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

DEDICATÓRIA

Dedico

À Deus, todo poderoso, criador do céu e da terra, pelo dom da vida e pelas inúmeras bênçãos derramadas durante toda ela;

Aos meus pais, Nélio Alvarenga Nascimento e Luiza Botin Nascimento, por me criarem com amor, carinho, compreensão, apoio, educação e disciplina, o que me fez ser quem eu sou;

Aos meus irmãos, Vitor Regis, Débora Botin Nascimento e Thaís Botin Nascimento, pelo companheirismo e torcida para que eu obtivesse êxito ao dar mais este passo na minha caminhada;

À minha família inteira, em especial às minhas avós Maria Bautz e Nadir de Alvarenga Nascimento, pelas orações ao meu favor.

Aos amigos queridos da infância até o presente, pela amizade, pelas energias positivas enviadas e pela constante torcida, estando longe ou perto.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, pelas pegadas ao lado das minhas ao longo da vida, pela oportunidade de aprimorar meus conhecimentos e por me conceder discernimento sobre os mesmos.

À minha família, em especial aos meus pais e irmãos pelo contínuo incentivo.

À professora Dra. *Jussara Borges Regitano*, pela orientação, pelos ensinamentos e conhecimentos compartilhados, os quais foram fundamentais à execução deste trabalho.

Ao professor Dr. *Luis Reynaldo Ferraciú Alleoni*, pela colaboração durante todo o Mestrado, ajudando-me com idéias, sugestões e correções.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ/USP) e ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pela oportunidade de estudo;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa.

Aos professores que tive acesso nesta instituição, aos quais pude recorrer sempre que tive dúvidas e, em especial ao Marcelo Corrêa Alves, Analista de Sistemas da Seção Técnica de Informática da ESALQ, pela excelente didática, paciência e ajuda na estatística.

Aos funcionários do Departamento de Solos, os quais me ajudaram de inúmeras maneiras, seja em campo, em casa de vegetação, em laboratório, ou mesmo nas outras dependências do departamento, sempre tão simpáticos e alegres, tornando os dias de trabalho menos árduos e muito divertidos.

Aos estudantes que conheci e aos amigos que fiz, dentro ou fora do Departamento, que compartilharam seus conhecimentos, me ajudando em todas as fases do Mestrado, colaborando para o meu crescimento pessoal e profissional, todos vocês foram mais do que essenciais. Eu não me atrevo a citar nomes, pois certamente esqueceria alguns, por isso citarei

os grupos que me acolheram tão carinhosamente. Meus eternos agradecimentos ao pessoal do CENA, da Conservação do Solo, da Fertilidade do Solo, da Física do Solo, da Fitopatologia, da Floresta, da Gênese do Solo, da Genética, da Irrigação, da Matéria Orgânica, da Microbiologia do Solo, da Poluição do Solo, da Química do Solo, da Sementes e da Zootecnia. Recordarei com carinho de todos os momentos com vocês vividos.

Por último, eu não poderia deixar de citar pelo menos os nomes do “Quarteto Fantástico”: Conan Ayade Salvador, Lívia Previatello, Rita de Cássia Alves de Freitas e Sueli Rodrigues, pela amizade mais que especial, pela ajuda incondicional, pelo carinho, pelas risadas, pelas lágrimas enxugadas, pelo apoio e incentivo e, até mesmo pelas palavras duras. Vocês foram primordiais para a minha evolução e para que eu obtivesse sucesso.

EPÍGRAFE

Insiste em ti mesmo; nunca imites.
A todo o momento podes exhibir o teu próprio dom
com a força cumulativa de toda uma vida de estudo;
mas do talento imitado de outro, tens apenas
posse parcial e momentânea.

(Ralph Waldo Emerson)

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	13
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Importância e produção de resíduos das fábricas de celulose e papel.....	19
2.2 Uso das cinzas de biomassa florestal.....	20
2.3 Cinzas e pesticidas nos solos	23
2.4 Imazetapir	24
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 Cinza de biomassa florestal como fertilizante e corretivo da acidez do solo.....	35
4.1.1 Metodologias	35
4.1.2 Caracterização das cinzas de biomassa florestal	37
4.1.3 Cinzas de biomassa florestal como material corretivo da acidez dos solos	39
4.1.4 Cinzas de biomassa florestal como material.....	41
4.1.4.1 Macronutrientes	41
4.1.4.2 Micronutrientes.....	44
4.2 Efeitos da cinza de biomassa florestal na sorção do herbicida imazetapir em solos	46
5 CONCLUSÕES	53
REFERÊNCIAS	55
ANEXO	63

RESUMO

Efeito da cinza de biomassa florestal na fertilidade e na sorção de imazetapir em solos ácidos

As indústrias de papel e celulose geram enormes quantidades de cinzas de caldeira todos os anos. A disposição final dessas cinzas em aterros costumava ser prática comum, porém a sua utilização em solos florestais e agrícolas merece consideração devido ao seu potencial de corrigir a acidez e de fertilizar os solos, minimizando assim a pressão sobre sua forma de descarte no ambiente. No entanto, o uso desse resíduo pode afetar diretamente a dinâmica de pesticidas no solo, além de adicionar metais pesados. Desta forma, o presente trabalho avaliou o efeito de três cinzas de biomassa florestal (C-1, C-11 e C-27) na fertilidade e na sorção do herbicida imazetapir em três solos com atributos físico-químicos distintos (RQd, LVd e LVAd). Além das três cinzas, calcário e o controle compuseram os tratamentos, os quais foram incubados por três meses. Posteriormente, estudos de sorção do herbicida imazetapir foram realizados nos diferentes tratamentos. As cinzas C-11 e C-27 aumentaram o valor do pH dos solos e os teores de macroelementos, mas reduziram os teores de microelementos catiônicos. A C-1 mostrou ser boa fonte de K para os solos. Nenhuma cinza mostrou-se limitante quanto ao teor de metais pesados. De forma geral, o imazetapir apresentou baixo potencial de sorção nos solos e seus respectivos tratamentos ($K_d < 1,8 \text{ L kg}^{-1}$). A C-11 e a C-27 reduziram enquanto que a C-1 aumentou o potencial de sorção do imazetapir nos solos, o que foi devido às alterações nos valores de pH do solo. A sorção foi ligeiramente maior no solo com maiores teores de argila e carbono orgânico (LVd), enquanto a dessorção foi maior no solo de teores intermediários (LVAd). Houve histerese em todos os solos, sugerindo irreversibilidade de parte do herbicida sorvido.

Palavras-chave: Cinzas; pH; Sorção; Herbicida

ABSTRACT

Effect of wood ash on soil fertility and on sorption behaviour of imazethapyr in acid soils

The pulp and paper industries generate huge amounts of wood ash every year. The ashes disposals in landfills used to be a common practice, but their use in agricultural and forest soils deserves special attention due to their potential to neutralize acidity and to fertilize soils, thus decreasing pressure about their environmental disposal. However, the use of this residue may directly impact the dynamic of pesticides as well as add heavy metals to the soils. Therefore, this study evaluated the effects of three wood ashes (C-1 , C-11, and C-27) in the fertility and sorption of imazethapyr in three soils (RQd, LVd, LVAd), with contrasting physical-chemical attributes. Besides the ashes, lime and control treatments were added, all of them incubated for three months. Afterwards, batch sorption isotherms for imazethapyr were performed for all treatments. The C-11 and C-27 enhanced soil-pH and macroelement contents, but decreased cationic microelement contents. The C-1 was a good source of K to the soils. There is little risk of contamination by heavy metals. Overall, imazethapyr sorption was low in all soils and their respective treatments ($K_d < 1,8 \text{ L kg}^{-1}$). The C-11 and the C-27 decreased whereas C-1 enhanced sorption of imazethapyr to the soils, most likely due to changes in soil-pH. Sorption was slightly higher in the soil with higher clay and organic carbon contents (LVd) whereas desorption was higher in the soil with intermediate values (LVAd). There was hysteresis, suggesting irreversibility during sorption/desorption processes.

Keywords: Ashes; pH; Sorption; Herbicide

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores e consumidores mundiais de papel e celulose, produzindo muitos resíduos provenientes destas indústrias. No cenário mundial, o Brasil é o 4º e o 10º maior produtor de celulose e de papel, respectivamente (BRACELPA, 2011), além de ser um dos 15 maiores mercados consumidores destes produtos (BELLOTE et al., 2003). Um importante resíduo gerado por estas fábricas é a cinza de caldeira, ou cinza de biomassa florestal. Trata-se de um material sólido acumulado a partir da combustão térmica de biomassa vegetal para produção de calor e energia, contendo uma variedade de macro e micronutrientes resistentes a incineração (KNAPP; INSAM, 2011). No Brasil, uma única fábrica de celulose e papel gera em torno de 30.000 t ano⁻¹ de cinzas, as quais são dispostas principalmente em aterros. No entanto, o alto custo associado à dificuldade de aquisição de novos locais para construção de outros aterros tem encorajado a busca por métodos alternativos e seguros de disposição e/ou uso deste material (UNGER; FERNANDEZ, 1990; ETIEGNI; CAMPBELL, 1991; DEMEYER; NKANA; VERLOO, 2001).

Muitos resíduos das indústrias de bioenergia contêm concentrações elevadas de nutrientes (MEIWES, 1995). As cinzas de biomassa florestal, por exemplo, por vezes são referidas como fertilizantes devido ao seu grande conteúdo de cátions básicos (NORSTROM et al., 2012). Contudo, são consideradas primariamente um material corretivo de acidez devido ao seu conteúdo elevado de óxidos, hidróxidos e carbonatos de Ca, embora as quantidades de óxidos, hidróxidos e carbonatos de Mg, K e P também sejam de grande importância (DEMEYER; NKANA; VERLOO, 2001; HARALDSEN; PEDERSEN; GRONLUND, 2011). Normalmente ocorre redução na acidez do solo e aumento na saturação por bases após sua aplicação aos solos (SAARSALMI; MALKONEN; PIIRAINEN, 2001; FERREIRO et al., 2011; ARSHAD et al., 2012; MATERECHERA, 2012; PARK et al., 2012). Portanto, as cinzas de biomassa florestal podem ser utilizadas como material corretivo da acidez assim como fonte de Ca, Mg e K (MEIWES, 1995; FERREIRO et al., 2011).

A capacidade de neutralização da acidez do solo proveniente das cinzas florestais depende, principalmente, da quantidade de óxidos, hidróxidos e carbonatos de Ca, Mg e K presentes (OHNO; ERICH, 1990; ETIEGNI; CAMPBELL, 1991; MEIWES, 1995; PITMAN, 2006; DAHL et al., 2009). Arshad et al. (2012) relata que a acidez dos solos é a maior limitação para a produção de alimentos no mundo, devendo as cinzas florestais serem usadas como material corretivo efetivo em solos ácidos.

Dependendo da espécie, da parte da planta usada para combustão, dos processos durante a incineração e das condições de armazenamento, as cinzas podem diferir consideravelmente com relação às suas propriedades químicas e físicas (DEMEYER; NKANA; VERLOO, 2001). As cinzas florestais consistem basicamente de Ca, K, Mg, Si, Al, P, Na, Mn, e S, mas são deficientes em N. Os elementos traços encontrados nelas são Fe, Zn, As, Ni, Cr, Pb, Hg, Cu, B, Mo, V, Ba, Cd e Ag, os quais podem ser encontrados em diferentes concentrações (DEMEYER; NKANA; VERLOO, 2001). A combustão incompleta resulta em C remanescente, na forma de carvão (KARLTUN et al., 2008). O uso das cinzas florestais como fertilizante é desejável sob o ponto de vista ecológico, pois aumenta o status nutricional de plantações florestais (AUGUSTO; BAKKER; MEREDIEU, 2008). A principal preocupação com relação à utilização de cinzas de biomassa florestal como fertilizantes é a concentração de elementos potencialmente tóxicos, dentre eles os metais pesados, que pode levar ao aumento das suas concentrações no solo. Entretanto, a aplicação de cinzas florestais não causa aumentos significativos das concentrações de metais nos solos (WANG et al., 2010; SAARSALMI et al., 2012).

O manejo intensivo de áreas florestais muitas vezes causa degradação dos solos devido ao esgotamento de seus nutrientes e matéria orgânica (SANTALLA; OMIL, 2011). O retorno das cinzas florestais para as florestas permite fechar o ciclo dos nutrientes e conter o aumento da acidez dos solos (BRAMRYD; FRANSMAN, 1995). Ferreiro et al. (2011) observaram que a aplicação de cinzas florestais é mais barata que a fertilização convencional, baseada na utilização de calcário e fertilizantes minerais. Apesar de ser um material altamente alcalino e de conter grandes quantidades de cátions base, as cinzas ainda são enterradas em aterros, negando seu visível potencial de reciclagem (KNAPP; INSAM, 2011; NORSTRÖM et al., 2012).

A América Latina é responsável por 19 % das vendas mundiais de agrotóxicos, sendo o Brasil responsável por 84 % desse total, o que equivale a 16 % do mercado mundial. O uso de defensivos agrícolas no país ultrapassou 700.000 t de produto comercial, em 2009, sendo que os herbicidas foram responsáveis por aproximadamente 60 % do volume total utilizado (THEISEN, 2010). Em relatório feito pela ANVISA em 2011, constata-se que a venda de agrotóxicos no Brasil aumentou em quase 200 % desde 2000, ressaltando a intensificação do uso destes produtos nas lavouras brasileiras, onde cada vez mais é usado mais agrotóxico por hectare. O uso indiscriminado destes produtos pode gerar consequências sérias e irreversíveis para o meio ambiente e para a saúde humana, sendo urgente minimizar os riscos.

Aliado a este fato, como são raros os relatos na literatura sobre os efeitos da adição de cinzas de biomassa florestal no comportamento de herbicidas, torna-se importante avaliar o impacto desta prática não só como corretivo de acidez do solo e fonte de nutrientes, mas como também seu efeito sobre o comportamento de pesticidas em solos tropicais.

As cinzas também têm demonstrado capacidade significativa de sorção para poluentes orgânicos como fenol, corantes e pesticidas (MAJUMDAR; SINGH, 2007), sugerindo redução na mobilidade destas substâncias. Portanto, a aplicação de cinzas florestais no solo pode representar papel importante no manejo de perdas dessas moléculas, uma vez que altera as propriedades físicas e químicas dos solos, as quais por sua vez afetam a sorção, o transporte e a degradação dos herbicidas (GHOSH; SINGH, 2012).

Nesse estudo objetivou-se avaliar o uso de cinzas de biomassa florestal como fertilizante e corretivo da acidez de solos florestais, bem como seu efeito na sorção do herbicida imazetapir.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Importância e produção de resíduos das fábricas de celulose e papel

A área plantada de florestas no Brasil é considerável (7 milhões de ha, para diversos fins), sendo que cerca de 1/3 (~ 2,2 milhões de ha) é destinado ao setor industrial, celulose e papel. Desse total, o estado de São Paulo é responsável por 405 mil ha (BRACELPA, 2011). Mundialmente, o Brasil ocupa a 4^a e a 10^a posição nas produções de celulose e de papel, respectivamente (BRACELPA, 2011), além de estar entre os 15 maiores mercados consumidores desses produtos (BELLOTE et al., 2003). A produção de celulose e de papel, no primeiro semestre de 2013, foi de 7,25 e 5,10 milhões de toneladas, respectivamente.

As fábricas de celulose e papel representam setores importantes da economia brasileira e de grande significância para o Estado de São Paulo. Como perspectivas futuras, a meta desses setores é atingir a posição de liderança mundial na produção de celulose. Desta forma, para os próximos anos, espera-se aumento de produção para estes setores e, conseqüentemente, vários benefícios econômicos e sociais, tais como a geração de renda e emprego. Por outro lado, do ponto de vista ambiental, verifica-se crescente produção de diversos resíduos nos processos de produção, cuja disposição adequada é necessária.

Os resíduos das indústrias de base florestal correspondem às sobras que ocorrem após o processamento mecânico, físico ou químico, e que não são incorporados ao produto final (BELLOTE et al., 2003). No caso da celulose, os resíduos compreendem a casca, a lama de cal, o lodo biológico, o resíduo celulósico e a cinza de caldeira, resultante da queima de biomassa para produzir energia térmica na geração de vapor e produção de energia elétrica (MORO; GONÇALVES, 1995; GASKIN, 2002; BELLOTE et al., 2003). Esses resíduos causam grande preocupação ao setor florestal devido à grande quantidade produzida, aproximadamente 48 t de resíduos para cada 100 t de celulose produzida (BELLOTE et al., 2003).

Dentre os resíduos produzidos nas fábricas de celulose, é comum a produção de cinzas de caldeira, também chamadas de cinzas de biomassa. As fábricas de celulose e papel no Brasil, com capacidade de produção de 1.000 t dia⁻¹ de celulose (seca ao ar), geram aproximadamente 80 t dia⁻¹ de cinzas (NOLASCO; GUERRINI; BENEDETTI, 2000). Este fato tem despertado a atenção de pesquisadores, políticos, técnicos e gestores ambientais, no sentido de criar ações políticas quanto à disposição segura dos resíduos gerados, garantindo assim a sustentabilidade econômica, política e ambiental dos setores citados.

2.2 Uso das cinzas de biomassa florestal

A disposição da cinza de biomassa não obedece, na maior parte dos casos, a práticas propícias, podendo configurar sério problema ambiental (PAULA et al., 2009). Dentre as alternativas, têm-se os aterros e a reciclagem em solos agrícolas e plantações florestais (BELLOTE et al., 2003; PÖYKIO et al., 2004). A opção por aterro sanitário é inviável, em função dos altos custos para implantação e manutenção, além de exigir cuidados especiais no manuseio, tendo em vista os riscos de contaminação ambiental (BELLOTE et al., 2003).

A reciclagem de cinzas de biomassa em solos agrícolas e plantações florestais representa alternativa viável devido à presença de concentrações consideráveis de nutrientes às plantas. Essas cinzas possuem os principais elementos minerais essenciais às plantas e tem efeito de corretivo de acidez (SAARSALMI et al., 2010). Os nutrientes mais abundantes são Ca e K, seguidos de Mg e P (PARK, et al., 2004; KUOKKANEN et al., 2009). Normalmente, os micronutrientes, tais como Cu, Fe e Zn, também estão presentes nas cinzas de biomassa (PRADO; CORRÊIA; NATALE, 2002). O N, nas formas orgânicas e inorgânicas, encontra-se em baixas concentrações, pois se perde por volatilização durante a queima (Park, *et al.*, 2004). O pH desse resíduo é alto, entre 8 e 13 (KUOKKANEN et al., 2009). Ca, Mg e K estão presentes nas formas de óxidos e hidróxidos, apresentando ação similar à da cal hidratada (GASKIN, 2002). A capacidade desse material de neutralizar a acidez do solo deve-se principalmente à presença de carbonatos e óxidos de K e de Ca (FERREIRO et al., 2011).

Vários pesquisadores têm comprovado os benefícios do uso de cinzas de biomassa em solos agrícolas e plantações florestais, seja como corretivo da acidez do solo, seja como repositores de nutrientes exportados pelas colheitas, que permite substituir parcialmente o emprego de fertilizantes e corretivos (NAYLOR; SCHMIDT, 1989; BLANCO; ZAMBON, 1993; BRAMRYD; FRANSMAN, 1995; CATRICALA et al., 1996; KAHL et al., 1996; BELLOTE; FERREIRA; ANDRADE, 1998; PRADO; CORRÊIA; NATALE, 2002; SOFIATTI et al., 2007; MAEDA; SILVA; CARDOSO, 2008). A disponibilidade desses nutrientes, entretanto, depende do tipo de solo, das características químicas da cinza (SOMESHWAR, 1996) e do tempo decorrente da aplicação (KAHL et al., 1996; SAARSALMI et al., 2001). O efeito do resíduo no solo é mais pronunciado nos primeiros 10 cm de profundidade (BELLOTE et al., 2003) e, geralmente, a dose é definida em função da manutenção do pH do solo numa faixa ótima para as culturas. Contudo, as pesquisas quanto ao potencial e às limitações desse resíduo em solos brasileiros ainda são restritas, sendo a maioria dos resultados reportada em literatura internacional.

A reciclagem desses resíduos em solos agricultáveis de países tropicais e subtropicais úmidos, como o Brasil, onde a maioria dos solos cultivados é geralmente ácida e de baixa fertilidade, pode tornar-se alternativa viável do ponto de vista agrônomo, econômico e ambiental, constituindo oportunidade para repor os nutrientes retirados pelas plantações e/ou perdidos em rotas diversas, principalmente se considerarmos os custos crescentes dos fertilizantes minerais e corretivos. O solo é um atraente meio para depuração desses resíduos, por suas características físicas, químicas e biológicas. A eficiência do solo em depurar resíduos deve-se, principalmente, ao seu grande potencial de sorção. No entanto, a disposição desses resíduos pode provocar desequilíbrios nas relações entre os nutrientes do solo, reduzindo a disponibilidade dos mesmos às plantas (MAEDA; SILVA; CARDOSO, 2008). Por exemplo, houve redução na concentração de Ca em solo com $\text{pH} > 7,0$, devido à formação de carbonatos relativamente estáveis e de baixa solubilidade (MANDRE; KORSJUKOV; OTS, 2004). O uso de cinzas de biomassa também pode impactar águas superficiais e subsuperficiais, causando aumento de pH, na concentração de nutrientes (TULONEN; ARVOLA; OLLILA, 2002, SAARSALMI et al., 2001) e de carbono orgânico dissolvido (WEBER et al., 1985; KHANNA; RAISON; FALKINER, 1994; LUDWIG et al., 2000; CHIRENJE; RIVERO; MA, 2002).

No Brasil, até o momento, não existe legislação para a aplicação de cinzas de biomassa em solos agrícolas. Portanto, alguns pesquisadores adotam a Norma P.4.230 da CETESB, que regulamenta o uso agrícola de lodos resultantes de tratamentos biológicos, incluindo o lodo de esgoto (biossólido), como referência para avaliar a qualidade das cinzas e aplicação em solos cultivados. Eles basearam-se no fato de que as normas existentes em outros países podem não ser adequadas às condições edafoclimáticas brasileiras.

Na busca por critérios de utilização, algumas questões sobre a qualidade das cinzas geradas em caldeiras e seus efeitos nos agroecossistemas são levantadas a fim de garantir os benefícios econômicos e a qualidade ambiental. Questões sobre doses, formas e taxas de aplicação também são pouco esclarecidas. O uso inadequado das cinzas de caldeira pode ocasionar efeitos negativos no ecossistema, como por exemplo: salinização dos solos, desbalanço de nutrientes para as culturas, acúmulo de contaminantes nos solos e lixiviação ou escoamento superficial de nutrientes e contaminantes, o que pode comprometer a produção das culturas e a qualidade dos solos e das águas.

As propriedades das cinzas florestais dependem de vários fatores como: tipos de planta, parte da planta utilizada (casca, tronco, folhas), tipo de resíduo (madeira, resíduo das indústrias de papel e celulose), combinação com outros tipos de combustíveis, tipos de solo e

clima e, condições de combustão, coleta e estocagem, o que mostra a natureza complexa e heterogênea desse material (DEMEYER; NKANA; VERLOO, 2001).

Um fator chave na composição final das cinzas é a temperatura de queima e se a caldeira separa as cinzas volantes das cinzas de fundo. Uma temperatura entre 500 e 900 °C é crucial para a retenção de nutrientes, principalmente o K e determina a concentração dos elementos potencialmente tóxicos, incluindo o Al (ETIÉGNI; CAMPBELL, 1991; PITMAN, 2006). O conteúdo de K, Na, Zn e carbonatos diminui com o aumento da temperatura, provavelmente devido ao ponto de ebulição e decomposição desses materiais serem baixos, enquanto os dos outros metais permanecem constantes ou aumentam (ETIEGNI; CAMPBELL, 1991; MISRA; RAGLAND; BAKER, 1993). Uma diminuição significativa na concentração de K é observada em temperaturas maiores que 900 °C (MISRA; RAGLAND; BAKER, 1993).

Hakkila (1989 apud PITMAN, 2006) relata que a separação dos tipos de cinzas resulta em uma cinza melhor para uso como fertilizante, uma vez que a vaporização dos metais durante o processo de combustão (principalmente em altas temperaturas) é seguida por sua condensação em superfícies mais frias localizadas longe da zona de aquecimento, resultando em concentração elevada de metais pesados nas cinzas volantes. O Zn é exceção e, geralmente sua concentração é maior nas cinzas de fundo.

Obernberger et al. (1997) classificam a cinza de fundo como a fração da cinza produzida na câmara de combustão, frequentemente misturada com impurezas minerais, tais como areia, pedras, solo e partículas de cinza sintetizadas e, cinza volante como partículas finas de cinza, na maioria das vezes inorgânicas, transportadas pelos gases de combustão e precipitadas nas seções da caldeira, do ciclone ou multi-ciclone colocadas após a unidade de combustão.

A capacidade das cinzas de neutralizar a acidez do solo é função da quantidade de óxidos, hidróxidos e carbonatos e, dependendo da eficiência da caldeira, as cinzas também podem conter quantidades de carbono, o que reduz sua capacidade de neutralização total (OHNO; ERICH, 1990; ETIÉGNI E CAMPBELL, 1991; MEIWES, 1995; SAARSALMI; MALKONEN; PIIRAINEN, 2001; PITMAN, 2006; DAHL et al., 2009). A temperatura de combustão e o período de estocagem também influenciam a alcalinidade das cinzas, a qual decresce com o aumento da temperatura e do período de estocagem (DEMEYER; NKANA; VERLOO, 2001). Ohno e Erich (1990) verificaram que a quantidade de Al também reduz a capacidade de neutralização das cinzas, provavelmente porque reflete contaminação deste material por partículas de solo.

Durante a combustão da madeira os compostos orgânicos são mineralizados e os cátions básicos combinam-se com o oxigênio formando óxidos, os quais por sua vez são lentamente hidratados e transformados em hidróxidos, que subsequentemente podem reagir com o CO₂ para formar carbonatos, também sob condições atmosféricas (ETIÉGNI; CAMPBELL, 1991; MEIWES, 1995; DEMEYER; NKANA; VERLOO, 2001). Uma vez que o C e o N são geralmente oxidados e transformados em gases durante o processo de combustão, na maioria das vezes eles estão presentes em quantidades bem pequenas ou até mesmo ausentes (DEMEYER; NKANA; VERLOO, 2001; PITMAN, 2006; PARK et al., 2012).

2.3 Cinzas e pesticidas nos solos

Um ponto pouco explorado refere-se ao efeito da adição das cinzas de biomassa florestal na dinâmica ou comportamento ambiental dos insumos agrícolas, tais como pesticidas e fertilizantes, uma vez que estas elevam o valor do pH e a concentração de carbono orgânico no solo.

Pela importância de seu agronegócio, o Brasil tornou-se o maior consumidor de pesticidas do mundo (19 % do total consumido mundialmente, com média de 5 L habitante⁻¹). Além disso, o número e a severidade das pragas (plantas daninhas, insetos, fungos etc.) são maiores em regiões de clima tropical úmido do que em clima temperado, havendo necessidade de se utilizar medidas de manejo integrado, entre as quais se destaca o uso de pesticidas para a sustentabilidade da produção de alimentos, fibras e agroenergia, entre outros. No entanto, faltam informações mais detalhadas sobre a interação da maior parte desses produtos com os diferentes tipos de solos de regiões tropicais, o que permitiria otimizar o uso e evitar ou minimizar os impactos desses produtos sobre o ambiente (ARANTES et al., 2006). Calcula-se que apenas ~0,1 % dos pesticidas utilizados atinge o alvo específico, enquanto os 99,9 % restantes encontram-se nos compartimentos do ambiente, podendo ser transportados para o solo, a atmosfera e as águas superficiais e subterrâneas (UETA et al., 2004). Isso gera uma série de problemas ambientais ao longo dos anos, pois muitos desses pesticidas apresentam toxicidade ao homem e à biota terrestre e são relativamente persistentes no ambiente (FERRACINE et al., 2005; RIEMENS et al., 2009).

Muito se discute sobre o uso indiscriminado de pesticidas e suas consequências para o meio ambiente e a vida humana. Um dos principais processos que afetam o destino dos

pesticidas no ambiente é a sorção, o qual refere à capacidade de retenção da molécula de pesticida à superfície do solo, sedimento ou outra matriz de interesse (CHAPLAIN et al., 2001; REGITANO et al., 2002). Assim sendo, a sorção influencia a disponibilidade do pesticida na solução do solo e, subsequentemente, seus processos de transporte (lixiviação, escoamento superficial e volatilização) e de transformação, o que por sua vez influencia a eficácia agrônômica do produto e a permanência de resíduos indesejáveis no ambiente (FERRI; VIDAL; JUNIOR, 2000; CORREIA et al., 2007; HINZ, 2001). Portanto, conhecer o potencial de sorção de pesticidas em solos de uma determinada região é fundamental para a seleção de práticas de manejo que possam reduzir os riscos de contaminação a outros compartimentos do ambiente (ARANTES et al., 2006; TAO; TANG, 2004).

A adição de cinzas pode causar aumento na concentração de carbono orgânico solúvel (COS), o qual pode interagir com as moléculas de pesticidas na solução e competir com as mesmas pelos sítios de sorção ou favorecer sua co-solubidade, diminuindo o potencial de sorção e, portanto, facilitando o seu transporte através do perfil do solo. O COS pode ser um importante atributo capaz de influenciar os processos que determinam o destino dos pesticidas no ambiente. Todavia a sorção também pode ser governada pelo pH, textura, CTC, entre outros atributos do solo (DING et al., 2001; SONG; CHEN; YANG, 2008; SONG et al., 2010; THEVENOT et al., 2009; COX et al., 2000, 2004, 2007). Além disso, as concentrações e a composição do carbono “não-oxidado” restantes nas cinzas variam consideravelmente, o que também deve impactar diretamente a dinâmica dos pesticidas no ambiente, principalmente por favorecer o processo de sorção, afetando o processo de transformação. Nos EUA, o carbono não oxidado compreende de 7 a 50 % das cinzas, sendo o valor médio igual a 26 % (PITMAN, 2006). Isso tudo sem contar o efeito direto da cinza nos valores de pH do solo, o que irá influenciar diretamente o potencial de sorção das moléculas ionizáveis de pesticidas. De forma geral, o potencial de sorção destas moléculas diminui à medida que o pH aumenta, o que normalmente acontece após a aplicação das cinzas.

2.4 Imazetapir

O herbicida imazetapir (2-[4.5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]-5-ethyl-3-pyridinecarboxylic acid), pertencente à classe das imidazolinonas, foi selecionado devido à sua ampla utilização, ao seu potencial de mobilidade em solos, à disponibilidade da molécula na forma radiomarcada (^{14}C) e à carência de estudos envolvendo esta molécula no país. No Brasil, o imazetapir é aplicado em pós-emergência, atuando na

inibição da enzima acetolactato sintetase (ALS) (KRAEMER et al., 2009). Controla um amplo espectro de plantas daninhas, incluindo gramíneas, ciperáceas e dicotiledôneas; e é usado para prevenir o aparecimento de plantas daninhas em soja, milho, feijão, ervilha, amendoim e alfafa (GAN et al., 1994; KRAEMER et al., 2009; ESPY et al., 2011).

O principal mecanismo de dissipação das imidazolinonas é a degradação microbiana (LOUX; LIEBL; SLIFE, 1989). O imazetapir é relativamente persistente ($t_{1/2} = 60$ a 318 dias) (MILLS; WITT, 1989; GOETZ, LAVY E GBUR, 1990; VISCHETTI, 1995) e móvel em solos ($K_d = 0,18$ a $11,3 \text{ L kg}^{-1}$) (OLIVEIRA et al., 1999; GENNARI; NÉGRE; VINDROLA, 1998), podendo atingir importantes fontes de água adequadas ao consumo humano. O imazethapyr já foi detectado em 71 % das águas superficiais do Centro Oeste Americano, com concentração média de $0,031 \text{ mg L}^{-1}$ e máxima de $0,689 \text{ mg L}^{-1}$ (BATTAGLIN et al., 2000). O imazetapir é considerado um composto anfótero devido à presença de grupos funcionais ácidos e básicos, com valores de pK_a 3,9 e 2,1, respectivamente (BRESNAHAN *et al.*, 2000; ESPY et. al., 2011). Valores de pH do solo maiores do que os valores de pK_a deste herbicida faz com que ele exista predominantemente na sua forma aniônica, o que causa uma repulsão desta molécula pelas cargas negativas do solo, resultando em baixa sorção (CHE *et al.*, 2002). De forma geral, quanto menor o valor de pH e maior o conteúdo de matéria orgânica, maior a sorção do imazetapir às partículas do solo (STOUGAARD; SHEA; MARTIN, 1990; BRESNAHAN *et al.*, 2000; KRAEMER *et al.*, 2009).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Coleta e caracterização dos solos

Três solos representativos de áreas florestais do Estado de São Paulo, com composição granulométrica distinta e baixa fertilidade natural, foram coletados na profundidade de 0-20 cm: Neossolo Quartzarênico distrófico (RQd) coletado em Anhembi; Latossolo Vermelho distrófico (LVd) coletado em Rio Claro e Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (LVAd) coletado em Itatinga. Depois de coletados, os solos foram secos e peneirados em peneira de malha de 2 mm e, posteriormente, submetidos à caracterização física e química.

3.2 Análises Físicas

Granulometria: As frações granulométricas argila, silte e areia foram determinadas pelo método do densímetro, segundo metodologia descrita em GEE E BAUDER (1986) (Tabela 1).

Capacidade de Campo: O limite superior de umidade (-0,01 MPa), que define a capacidade de campo (CC) de um solo, foi determinado pelo método da mesa de tensão, segundo metodologia descrita por Reichardt (1988). Os valores médios de CC foram iguais a 0,10; 0,29 e 0,19 m³ m⁻³ para os solos RQd, LVd e LVAd, respectivamente.

3.3 Análises Químicas

A caracterização química dos solos para fins de fertilidade foi realizada conforme metodologia descrita em Raij *et al.* (2001). Os seguintes parâmetros foram determinados: pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹; Al trocável extraído com solução de KCl 1 mol L⁻¹ e titulado com NaOH 0,05 mol L⁻¹, em presença de azul de bromotimol; acidez potencial (H + Al) extraída pelo método da solução tampão SMP; matéria orgânica (M.O.) pelo método colorimétrico; cálcio, magnésio, potássio e fósforo (Ca, Mg, K e P) pelo método da resina, com leituras no espectrofotômetro de absorção atômica (Ca e Mg), fotômetro de chama (K) e colorímetro (P). A partir desses valores foram calculadas: soma de bases (SB = Ca+Mg+K), CTC efetiva (CTC_e = SB+Al), CTC total (CTC_t = SB+ H+Al), saturação por bases (V% = SB*100/CTC_t)

Tabela 1 - Caracterização química e física dos solos (RAIJ et al., 2001)

Solo	pH	mmolc dm ⁻³							SB	T	V %	CTCe	m %	M.O. g dm ⁻³	B	Cu	Zn	Mn	Fe	Granulometria			Classe Textural
		Al	H + AL	Ca	Mg	K	P	%															
		mg dm ⁻³																		Argila	Silte	Areia	
RQd	4,1	3,3	42	4	2	0,7	11	7	49	14	10	33	19	0,25	0,3	0,8	7,3	185	6,3	3,1	90,6	Areia	
LVd	4,3	6,6	79	37	7	1,3	10	45	124	36	52	13	40	0,49	1,7	3,8	69,4	81	59,3	12,3	28,4	Argila	
LVAd	4,3	4,8	58	5	5	0,4	6	10	68	15	15	32	21	0,08	0,7	0,6	0,8	51	19	3,2	77,9	Franco – Arenosa	

Tabela 2 - Caracterização das cinzas como material corretivo da acidez do solo (ALCARDE, 2009)

Cinza	% Passando			PN	CaO	MgO	PRNT	RE	ER
	Peneira	Peneira	Peneira						
	10(ABNT)	20(ABNT)	50(ABNT)						
C-1	72	38	24	1	1	0	1	39	1
C-11	86	77	60	15	8	1	11	73	4
C-27	89	78	61	36	18	3	27	73	10
Calcário	84	24	17,10	70,00	82	14

e saturação por alumínio ($m\% = Al \cdot 100 / CTCe$). Os teores disponíveis de Cu, Zn, Fe e Mn foram determinados por extração com DTPA $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ (ácido dietilenotriaminopentacético) e quantificados por espectrometria de emissão atômica com indução de plasma (ICP-AES) (Tabela 1).

3.4 Coleta e caracterização das cinzas

Três cinzas de caldeiras florestais (C-1, C-11 e C-27) foram coletadas em indústrias de papel e celulose do Estado de São Paulo, sendo que os números das cinzas fazem menção aos valores de seus poderes relativos de neutralização total (PRNT) da acidez do solo.

3.5 Caracterização quanto ao PRNT

A caracterização das cinzas como materiais corretivos da acidez do solo foi realizada conforme metodologia descrita em Alcarde (2009). O poder de neutralização (PN) foi determinado pelo método da titulação ácido-base, os teores de óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) pelo método volumétrico do EDTA, além da granulometria pelo método das peneiras. Isto permitiu calcular o PRNT, a reatividade (RE) e o efeito residual (ER) dessas cinzas, além de algumas características do calcário (Tabela 2).

3.6 Caracterização química

A determinação dos teores totais dos elementos presentes nas cinzas foi realizada conforme metodologia descrita por Alcarde (2009) e os teores pseudo-totais conforme metodologia descrita por EPA 3051- A (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 1998). Além dos teores totais também foram determinados os resíduo mineral total a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, resíduo mineral solúvel e insolúvel, carbono orgânico e matéria orgânica total conforme metodologia descrita por Alcarde (2009). A determinação do carbono orgânico total (CT) foi realizada pelo método de combustão (via seca) (SOMMERS, 1982), utilizando analisador elementar LECO CN 2000 (Tabelas 3 e 4).

Tabela 3 - Caracterização química das cinzas (ALCARDE, 2009)

Característica	C-1	C-11	C-27
	%		
Resíduo mineral total 550° C	4,0	63,4	37,9
Resíduo mineral solúvel	3,8	21,9	33,0
Resíduo mineral insolúvel	0,2	41,5	4,9
Carbono orgânico	2,5	2,4	1,1
Carbono total (CT)*	77,2	28,3	46,0
Matéria orgânica total	70,8	25,5	49,8
	Adimensional		
pH	8	9	11
Elemento	C-1	C-11	C-27
	mg kg ⁻¹		
P	5	14	24
K	8450	17857	22113
Ca	3526	24414	57472
Mg	957	5273	7196
S	655	1696	261
Na	1191	3742	3806
Cu	13	27	22
Fe	1947	11774	3137
Mn	282	1619	1531
Zn	14	73	35

*LECO

Tabela 4 - Caracterização química das cinzas (USEPA, 1998)

Elemento	C-1	C-11	C-27
	mg kg ⁻¹		
K	5431	12466	14385
Ca	5309	39718	118216
Mg	972	5026	8795
Na	698	2446	2428
Cu	24	29	27
Fe	2768	12488	4984
Mn	376	1521	1661
Zn	48	68	45
As	2	2	1
Al	192	16734	7644
B	8	21	32
Ba	103	285	375
Cd	0,56	2	0,66
Co	0,24	3	2
Cr	5	33	16
Ni	37	17	8
Pb	4	6	0,34

3.7 Caracterização mineralógica

Para determinar a composição mineralógica das cinzas, foram montadas lâminas em pó para obtenção de difratogramas de raios-x (difratômetro de raios-x Rigaku, modelo Miniflex II com monogromador de grafite e radiação tipo $\text{CuK}\alpha$). As amostras foram lidas de 4° a 50° (numa escala 2-theta), com passo de intervalo de $0,02^\circ$ e velocidade de $1,0 \text{ s / passo}$. A identificação dos picos foi realizada com base em Resende et al. (2005) (Figura 1).

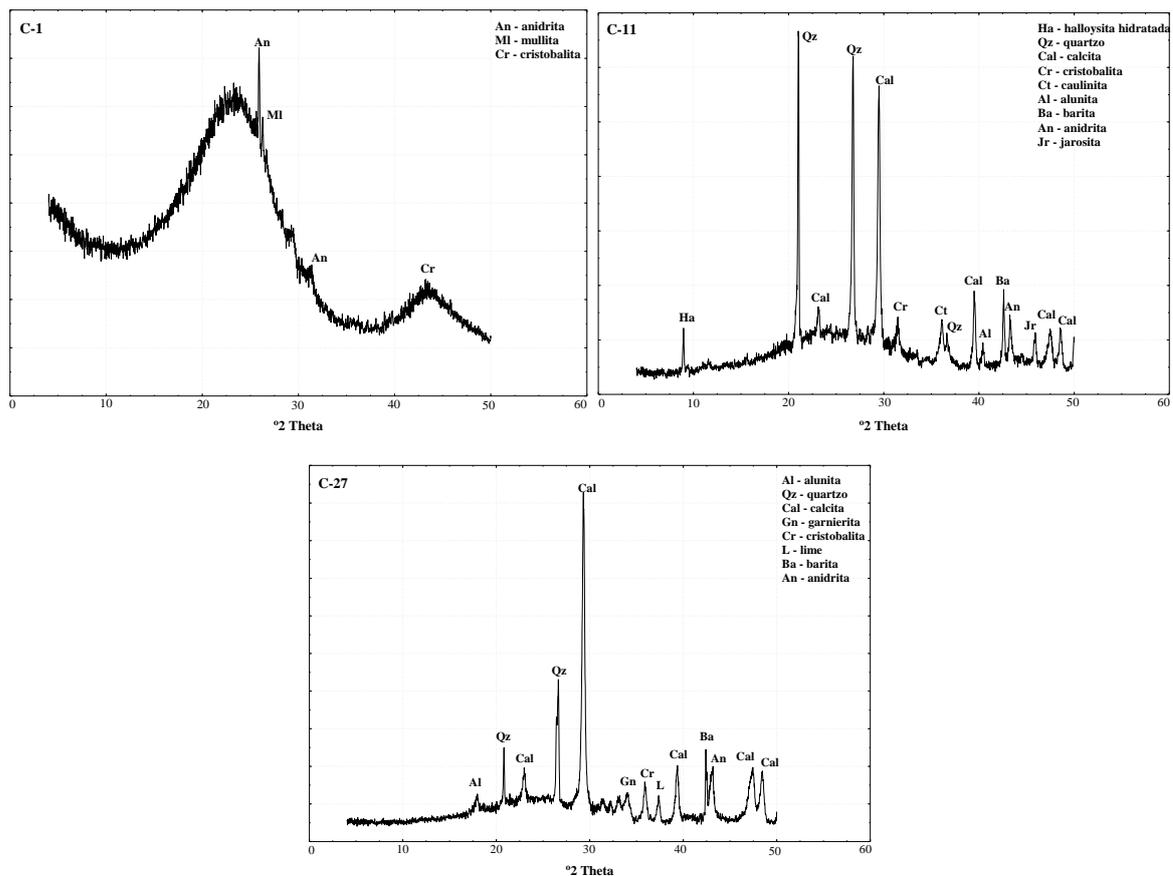


Figura 1 - Difratogramas de raios-x das cinzas C-1, C-11 e C-27. As abreviações dos minerais e suas fórmulas químicas são: A) C-1: An, Anidrita (CaSO_4); Cr, Cristobalita (SiO_2); MI, Mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$); Qz, Quartzo (SiO_2), B) C-11: Al, Alunite ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$); An, Anidrita (CaSO_4); Ba, Barita (BaSO_4); Cr, Cristobalita (SiO_2); Cal, Calcita (CaCO_3); Ct, Caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$); Ha, Halloysita ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{OH}_8\text{O}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$); Jr, Jarosita ($\text{KFe}(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$); Qz, Quartzo (SiO_2), C) C-27: Al, Alunite ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$); An, Anidrita (CaSO_4); Ba, Barita (BaSO_4); Cr, Cristobalita (SiO_2); Cal, Calcita (CaCO_3); Gn, Garnierita ($(\text{Ni},\text{Mg})_6[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$); Ki, Kieserita ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$); L, Lime (CaO); Qz, Quartzo (SiO_2); Sd, Siderita (FeCO_3).

3.8 Tratamentos

Os tratamentos compreenderam três tipos de cinzas, um calcário e o controle, além de três tipos de solos, com três repetições, totalizando 45 parcelas. As quantidades aplicadas de calcário, C-11 e C-27 foram calculadas para elevar a saturação por bases a 70 %, por ser este

valor comum para a maioria das culturas (Tabela 5). A quantidade de C -1 aplicada foi igual à maior dose calculada para os outros com o objetivo de avaliar seu potencial de fertilização, uma vez que este material não apresenta poder de neutralização.

$$NC \text{ (t/ha)} = (V_2 - V_1)T / 10PRNT$$

em que NC = necessidade de calagem; V_1 = saturação por base atual do solo; V_2 = saturação por base desejada; T = capacidade de troca catiônica potencial do solo; e PRNT = poder relativo de neutralização total do corretivo

Tabela 5 - Quantidades aplicadas dos corretivos no ensaio de incubação

Corretivo	RQd	LVd	LVAd	RQd	LVd	LVAd
	t ha ⁻¹			g vaso ⁻¹		
C-1	26,35	39,77	35,28	3,65	11,25	6,38
C-11	26,35	39,77	35,28	3,65	11,25	6,38
C-27	10,5	15,85	14,06	1,45	4,48	2,55
Calcário	3,99	6,02	5,34	0,55	1,70	0,96

3.9 Montagem e condução do experimento de casa de vegetação

O experimento foi conduzido em casa de vegetação do Departamento de Solos da Escola de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP, situada no município de Piracicaba – SP (22° 43’ 33” de latitude sul e 47° 38’ 00” de longitude oeste, com 511 m de altitude).

Amostras de 400 g de solos foram acondicionadas em potes plásticos (500 ml), nos quais foram adicionados os tratamentos conforme a Tabela 5, pelo período de três meses. A escolha do tempo de experimento tem a ver com o baixo efeito residual dos nossos tratamentos, o que sugere que o potencial de correção da acidez dos mesmos seja expresso neste período. O teor de água nas amostras de solo foi mantido próximo a 70 % da CC. Posteriormente, sub- amostras foram coletadas e secas em estufa de ventilação forçada a 40 °C, passadas em peneira de malha de 2 mm de diâmetro e submetidas à análise de rotina para avaliação da fertilidade (pH, Al, H+Al, P, K, Ca, Mg, MO e os micronutrientes (B, Cu, Fe, Mn e Zn)), conforme Raij et al. (2001).

3.10 Delineamento experimental e análise estatística

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado. Os dados obtidos das análises químicas foram submetidos ao teste de normalidade de Shapiro-Wilk e, posteriormente, à análise de variância. Quando houve interação, foi aplicado o teste de comparação entre médias (Tukey, $p < 0,05$). A análise estatística foi realizada com o auxílio do programa SAS 9.2 (SAS INSTITUTE, 2008).

3.11 Montagem e condução do experimento de sorção e dessorção dos solos tratados com cinzas após a incubação

Para este estudo foi utilizada uma molécula radiomarcada, ^{14}C -imazetapir, cuja atividade específica era $0,767 \text{ MBq mg}^{-1}$. Após a realização de pré-testes para estabelecer a relação solo-solução, tempo de agitação e condições de centrifugação para os ensaios, alíquotas de 5 mL das soluções de imazetapir, nas concentrações correspondentes a 0,16; 0,32; 0,64; 1,28 e 2,56 mg L^{-1} foram adicionadas aos tubos de centrífuga (Teflon, 50 mL) contendo amostras de 5 g de solo ou solo+cinza, em duplicata. Para todas as soluções, a concentração radiativa foi de aproximadamente 150 Bq mL^{-1} .

Os tubos foram agitados horizontalmente a 180 rpm por 48 h e, posteriormente, centrifugados a 7000 rpm por 15 min. Alíquotas de 1 mL dos sobrenadantes foram coletadas para determinar as concentrações de imazetapir em equilíbrio na solução do solo (C_e), por espectrometria de cintilação líquida (ECL). Em paralelo, duplicatas dos tubos com apenas 5 mL da solução de imazetapir (sem o solo ou solo+cinza) nas cinco concentrações foram agitadas e centrifugadas para eliminar a sorção do produto às paredes dos frascos.

As quantidades de herbicidas sorvidas aos solos (C_s , mg kg^{-1}) foram calculadas pela diferença entre as suas concentrações iniciais (C_i , mg L^{-1}) e as obtidas nas soluções em equilíbrio (C_e , mg L^{-1}), levando em consideração a relação solo:solução. O coeficiente de sorção (K_f) foi calculado de acordo com o modelo de Freundlich:

$$C_s = K_f C_e^N$$

em que: C_s = quantidade do pesticida sorvido

K_f = coeficiente de sorção de Freundlich

C_e = concentração do pesticida na solução em equilíbrio com o solo

N = coeficiente exponencial da equação

Uma vez que $N \approx 1$, ou seja, o modelo está próximo a linearidade, é possível fazer comparações entre os coeficientes de distribuição K_d , os quais foram calculados conforme:

$$K_d = C_s/C_e$$

Após a etapa de sorção, foram realizados quatro ciclos (24 h cada) de dessorção em duas das cinco concentrações utilizadas (0,16 e 2,56 mg L⁻¹). Alíquotas de 1 mL do sobrenadante remanescente do estudo de sorção foram descartadas, repondo-se com 2 mL de solução de CaCl₂ 0,005 L⁻¹ a cada tubo de centrifuga. Posteriormente, os tubos foram agitados e centrifugados nas mesmas condições anteriores, e alíquotas de 1 mL dos sobrenadantes foram retiradas para determinar as concentrações de herbicidas dessorvidas para a solução do solo (C_e^{des}), por ECL. Os potenciais de dessorção dos herbicidas foram calculados pelo modelo de Freundlich, conforme descrito anteriormente. As porcentagens dessorvidas foram calculadas conforme:

$$D\% = (D/S) \times 100$$

em que: D refere-se à quantidade do herbicida dessorvido em relação a sua quantidade inicialmente sorvida (S).

O índice de ‘histerese’, que reflete a resistência da molécula de pesticida ao processo de dessorção, foi calculado pela equação:

$$H = N_S/N_D$$

em que N_S e N_D referem-se aos coeficientes exponenciais do modelo de Freundlich para os processos de sorção e dessorção, respectivamente.

4 RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 Cinza de biomassa florestal como fertilizante e corretivo da acidez do solo

4.1.1 Metodologias

Existem várias metodologias disponíveis na literatura para caracterizar as cinzas de biomassa florestal. Neste trabalho foram testadas duas metodologias (ALCARDE, 2009; USEPA 3051-A) com o objetivo de averiguar suas eficiências. Para tal, foi traçado estudo das relações entre os teores de macronutrientes (P, K, Ca e Mg) “medidos” nos solos para os diferentes tratamentos (pelo método RAIJ et al., 2001) e aqueles “teoricamente calculados”, que corresponderia à soma dos teores encontrados nos solos para o tratamento controle e nas cinzas pelos dois métodos testados (Figura 2). Se o comportamento fosse ideal e se todos e apenas os elementos das cinzas estivessem solubilizados, então os valores teóricos deveriam se aproximar dos valores medidos e, portanto, o coeficiente angular da reta deveria ser igual a 1 (linha pontilhada, Figura 2). De forma geral, pode-se observar que ambos os métodos testados apresentaram ajustes adequados aos teores medidos nos solos, exceto para o fósforo, ratificando que ambos são adequados para a quantificação dos macronutrientes catiônicos nas cinzas (Figura 2).

No caso do P, os teores medidos foram muito maiores do que os calculados, o que implicaria em dizer que o método (ALCARDE, 2009) subestimou as quantidades de P nas cinzas ou que P foi solubilizado do solo. Como o ajuste foi razoável para a C-1 (a única que não alterou os parâmetros de acidez dos solos) em todos os solos (Figura 3), mas não o foi para a C-11 e a C-27, parece plausível assumir que a discrepância dos resultados deveu-se à solubilização de P dos solos, uma vez que o aumento nos valores de pH dos solos como consequência da aplicação dessas cinzas (C-11 e C-27) pode ter favorecido a dissolução do P precipitado como fosfato de Al e de Fe (DEMEYER; NKANA; VERLOO, 2001; FERREIRO et al., 2011; MATERECHERA, 2012). Além disso, a aplicação de cinzas florestais pode favorecer a decomposição e a mineralização da matéria orgânica do solo por promover redução de sua acidez, aumentando a atividade biológica e a solubilização de P-orgânico no solo (BRAMRYD; FRANSMAN, 1995; MEIWES, 1995; DEMEYER; NKANA; VERLOO, 2001; PITMAN, 2006; AUGUSTO; BAKKER; MEREDIEU, 2008; SAARSALMI et al., 2010, 2012).

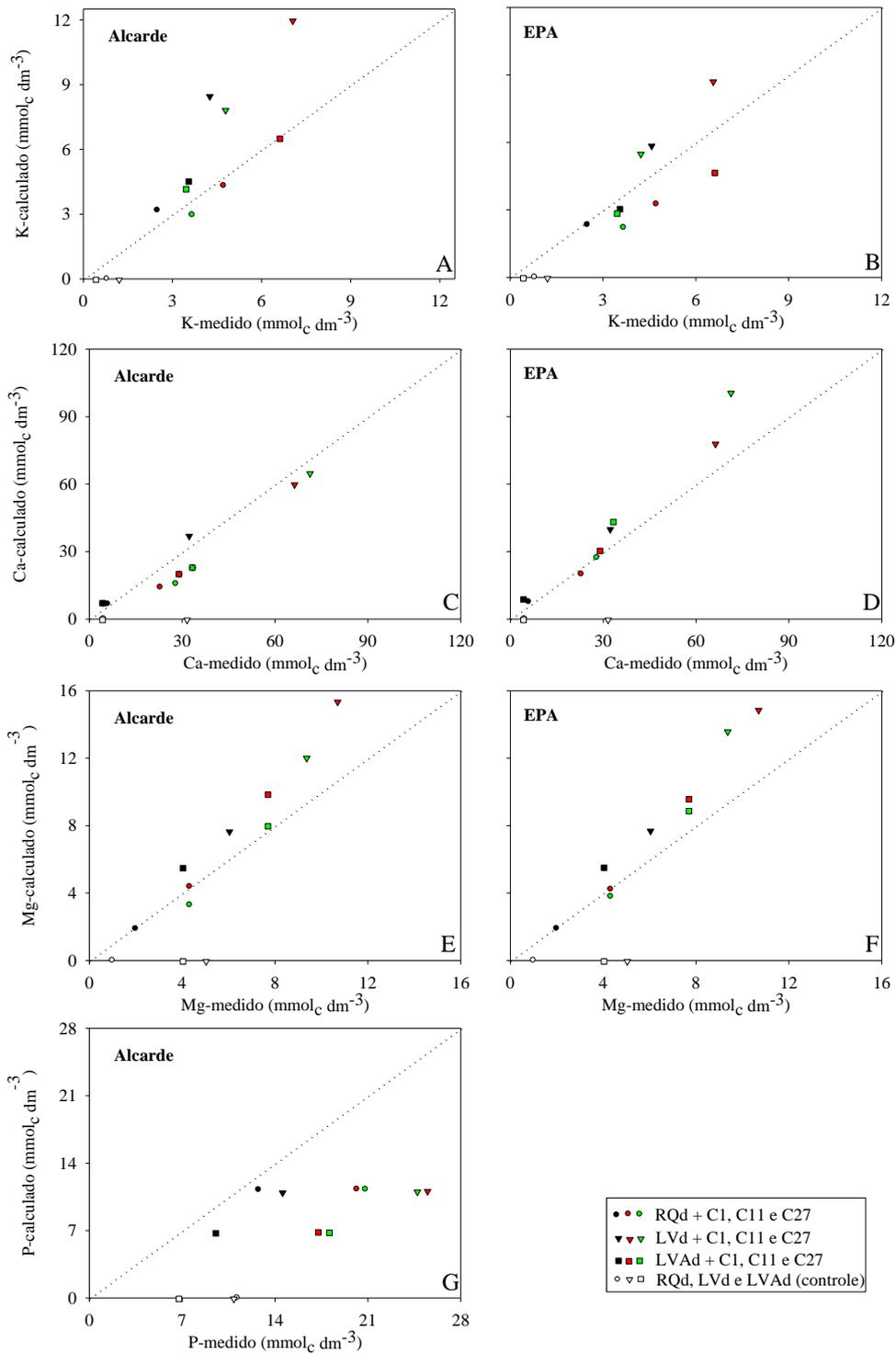


Figura 2 - Valores teóricos aplicados e valores medidos das variáveis K (A e B), Ca (C e D), Mg (E e F) e P (G) para os três solos estudados (RQd, LVd e LVAd), após tratamentos com C-1, C-11 e C-27, determinados pelas metodologias descritas em Alcarde (2009) e EPA (1998)

Na mesma linha de raciocínio, também parece plausível assumir que nem todo K e Mg presente nas cinzas C-11 e C-27 foi solubilizado no LVd, pois os valores teoricamente calculados foram consideravelmente maiores que os medidos nos solos. A razão disso talvez

esteja relacionada à maior capacidade tampão deste solo, mas a questão não pode ser devidamente elucidada neste trabalho uma vez que não avaliamos o efeito dos tratamentos na atividade microbiana dos solos. Paralelamente, poderíamos especular que o método de Alcarde (2009) superestimou o teor de K nas cinzas (Figura 2A), o que não parece razoável devido ao bom ajuste aos outros solos (RQd e LVAd) que não o LVd.

4.1.2 Caracterização das cinzas de biomassa florestal

Neste estudo foram utilizadas uma cinza volante (C-1) e duas cinzas de fundo (C-11 e C-27), todas com pH alto ($\text{pH-CaCl}_2 > 8$, Tabela 3), o que indica que elas tem potencial para corrigir a acidez dos solos (DAHL et al., 2009). O teor de carbono total da C-1 é muito maior do que os da C-11 e C-27, embora os teores de carbono orgânico sejam muito menores e semelhantes. Park et al. (2012) encontraram mais que o dobro de carbono total nas cinzas volantes que nas de fundo. Valores altos de carbono total indicam ineficiência do processo de combustão.

O Ca e o K foram os elementos mais abundantes nos dois tipos de cinzas (Tabelas 3 e 4), confirmando o relato de muitos autores (OHNO; ERICH, 1990; ETIÉGNI E CAMPBELL, 1991; MISRA; RAGLAND; BAKER, 1993; MEIWES, 1995; DEMEYER; NKANA; VERLOO, 2001). O alto teor de Al (Tabelas 3 e 4) é tido principalmente como contaminante, devido à sua incorporação na forma de minerais de argila durante a colheita, transporte e manuseio da madeira (OHNO; ERICH, 1990; DAHL et al., 2009; NURMESNIEMI et al., 2012). Diferentemente do relatado na literatura (PITMAN, 2006; PARK et al., 2012), os teores de metais pesados na cinza volante foi menor ou aproximadamente igual ao das cinzas de fundo (Tabelas 3 e 4), exceto para o Ni.

Os difratogramas de raios-x mostram diferenças na composição mineralógica entre a cinza volante (C-1) e as cinzas de fundo (C-11 e C-27) (Figura 1). A C-1 é composta basicamente de anidrita, mullita e cristobalita, enquanto a C-11 é composta de calcita, quartzo, barita, anidrita, alunita, cristobalita e jarosita. A C-27 apresenta a mesma composição mineralógica de C-11, exceto pela ausência da jarosita e pelas presenças de lime e garnierita. A presença de calcita e lime na C-27 e de calcita na C-11 justificam o maior potencial de neutralização da acidez dos solos para as cinzas de fundo (Figura 1 e Tabela 2), o que reflete nos seus maiores teores de Ca (Tabelas 3 e 4) (PARK et al., 2012). A maioria dos minerais aqui encontrados foi também relatada por outros autores (DAHL et al., 2009; POYKIO et al., 2009; NURMESNIEMI et al., 2012).

Um problema associado à aplicação de cinzas de biomassa florestal é o teor de metais pesados, o que pode limitar a possibilidade de reciclagem deste material em solos, inclusive nos solos florestais (BRAMRYD; FRANSMAN, 1995), nos quais a biodisponibilidade da maioria destes elementos costuma ser baixa (AUGUSTO; BAKKER; MEREDIEU, 2008). Os teores dos metais pesados aqui avaliados (As, Cd, Co, Cr, Cu, Pb e Zn) foram menores do que os limites do Valor de Referência de Qualidade (VRQ) válidos para o estado de São Paulo, o qual representa a concentração de determinada substância no solo que o define como limpo, não apresentando riscos de contaminação, exceto para o Cd em todas as cinzas e o Zn na cinza C-11. No caso do Cd, com exceção à C-11, os teores não chegaram a ultrapassar o limite do Valor de Prevenção (VP), o qual representa a concentração acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea, conforme padrões estabelecidos para o Estado de São Paulo (CETESB, 2001). Contudo, o teor de Cd não ultrapassou o Valor de Intervenção para solos agrícolas (VI) para C-11, o qual representa a concentração acima da qual existem riscos potenciais à saúde humana, devendo-se ter maior cautela na sua utilização. Já o teor de Zn excedeu o VRQ, mas não o VP para a C-11. Segundo Unger e Fernandez, (1990), uma forma de amenizar o risco de introdução de metais pesados na cadeia alimentar humana é a aplicação das cinzas em solos florestais.

Alloway (1995 apud PITMAN, 2006), mostrou que o pH, a matéria orgânica e o conteúdo de óxidos e hidróxidos são atributos chaves no controle da adsorção de Cd em solos, concluindo que o Cd presente nas cinzas tem baixo potencial de lixiviação e de contaminação de fontes de água subsuperficiais, uma vez que ele se liga aos óxidos e hidróxidos de Mn em uma ampla faixa de pH do solo (as cinzas são abundantes em Mn) e aos óxidos e hidróxidos de Fe (comuns em muitos solos florestais e tropicais). Além disso, a biodisponibilidade da maioria dos metais costuma ser particularmente baixa em solos florestais, devido à sorção e/ou complexação à fração orgânica abundante nestes solos, sendo mínimos os riscos de contaminação ambiental (AUGUSTO; BAKKER; MEREDIEU, 2008). Trabalhos recentes não têm encontrado efeitos significativos da aplicação de cinzas florestais no aumento da concentração de metais pesados em solos (WANG et al., 2010; FERREIRO et al., 2011; SAARSALMI et al., 2012).

4.1.3 Cinzas de biomassa florestal como material corretivo da acidez dos solos

A adição das C-11, C-27 e do calcário resultou em aumentos, enquanto que a C-1 não promoveu alterações nos valores de pH (Figura 3A e Tabela A em Anexo). De forma geral, esses aumentos corresponderam em média a 1,63, 1,70 e 0,98 unidade de pH, respectivamente, ocorrendo já nos primeiros sete dias de incubação. Este resultado seria esperado uma vez que estes materiais apresentaram valores de PRNT \gg 0, exceto para C-1, e sabendo que a aplicação de cinzas florestais e calcário, dependendo da natureza, pode resultar em rápido aumento nos valores de pH do solo (FERREIRO et al., 2011). As cinzas C-11 e C-27 proporcionaram os melhores resultados, sendo superiores inclusive ao tratamento calcário. O aumento nos valores de pH dos solos resultante da aplicação de cinzas florestais já foi previamente relatado na literatura (UNGER; FERNANDEZ, 1990; SAARSALMI; MALKONEN; PIIRAINEN, 2001, SAARSALMI et al., 2010, 2012; AUGUSTO; BAKKER; MEREDIEU, 2008; FERREIRO et al., 2011; MATERECHERA, 2012; ARSHAD et al., 2012; PARK et al., 2012).

O efeito das cinzas (C-11 e C-27) e do calcário nos valores de pH dos solos permaneceu praticamente constante durante os três meses de incubação (Tabela A, Anexo), demonstrando o efeito prolongado desses tratamentos na correção da acidez dos solos. O solo LVd apresentou a maior resistência às mudanças no valor de pH (Figura 3A), o que pode ser devido ao seu maior poder de tamponamento, resultante de seus maiores teores de M.O. e argila e, conseqüentemente, maior CTC (Tabela 1). Bramryd e Fransman (1995) detectaram aumentos de 0,5 e 1,0 unidade nos valores de pH do solo induzidos pela adição de 2 e 7 t ha⁻¹ de cinzas, respectivamente, após 10 anos da aplicação em um solo de textura arenosa. Saarsalmi, Malkonen e Piirainen (2001) encontraram aumentos de 1,1-1,5 e de 0,6-1,0 unidade de pH da camada orgânica após adição de 3 t ha⁻¹ de cinzas por 7 e 16 anos, respectivamente. Quando a aplicação da cinza foi feita conjuntamente com N, esses aumentos corresponderam a 0,8 e a 0,4 unidade de pH para as camadas orgânica e mineral (0-5 cm), respectivamente, após 15 anos da aplicação (SAARSALMI et al., 2010).

A concentração de Al trocável (acidez trocável) foi menor após a adição das cinzas C-11, C-27 e do calcário em todos os solos (Figura 3B). Esses tratamentos também reduziram a acidez potencial (H+Al) dos solos (Figura 3C e Tabela A em Anexo). A cinza C-1 foi mais eficiente do que o tratamento controle na redução dessas formas de acidez dos solos (Figuras 3B e 3C). Resultados semelhantes foram relatados anteriormente (UNGER; FERNANDEZ,

1990; BRAMRYD; FRANSMAN, 1995; SAARSALMI; MALKONEN; PIIRAINEN, 2001,

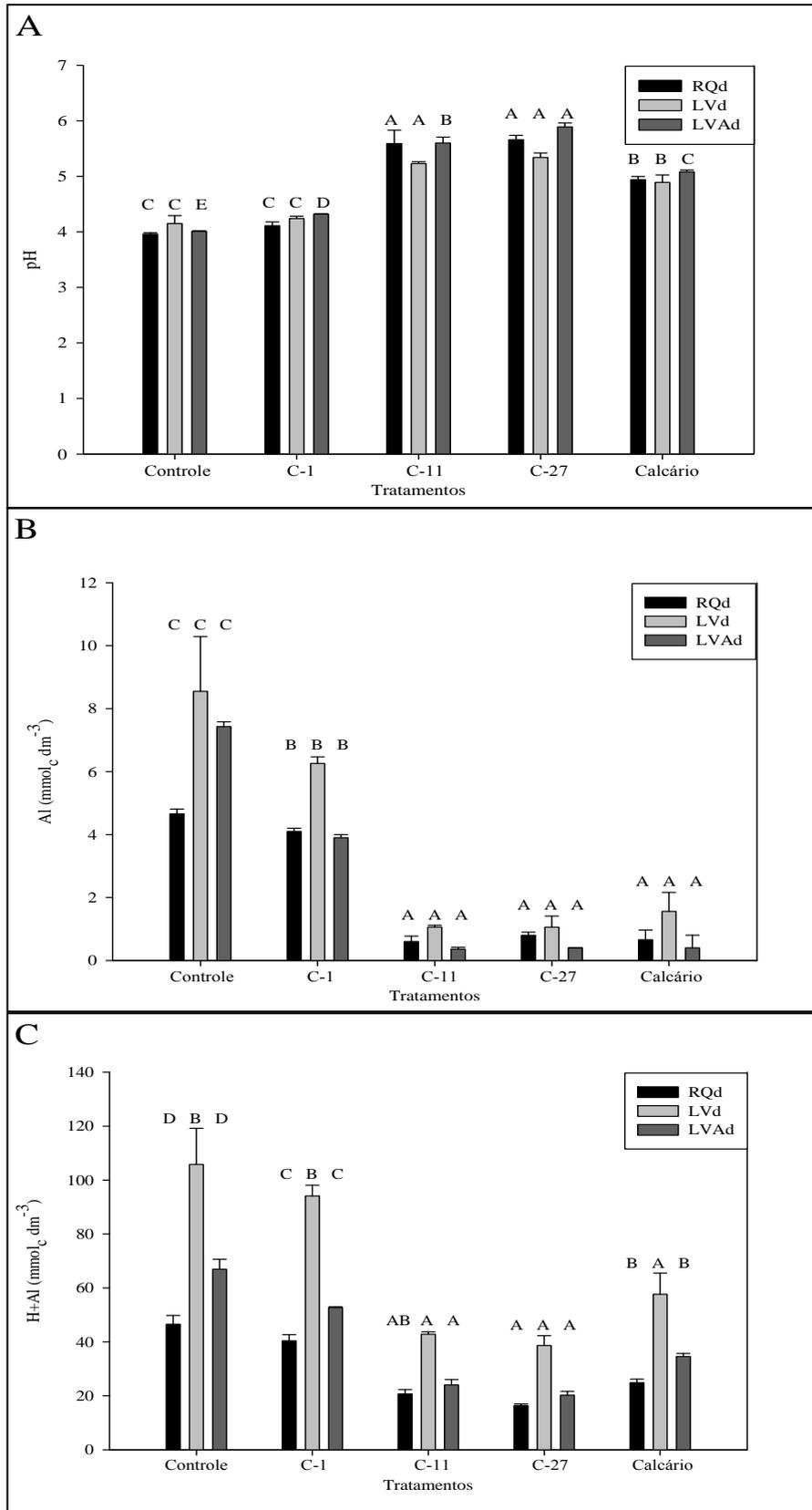


Figura 3 - Valores de pH (A), concentração de Al (B) e H + Al (C) nos tratamentos controle, C-1, C-11, C-27 e calcário para três solos estudados (RQd, LVd e LVAd) após três meses de incubação. Médias seguidas de mesma letra maiúscula para o mesmo solo não diferem (Tukey, $p < 0,05$). O desvio padrão é apresentado nas colunas na forma de barras

SAARSALMI et al., 2010, 2012; FERREIRO et al., 2011). Apesar dos valores de pH -CaCl₂ > 5,5 em alguns solos tratados com C-11 e C-27 (Figura 3A), não houve neutralização total do Al trocável, talvez pela ineficiência das reações de troca na superfície do solo. Sabe-se que a redução na concentração de Al trocável pode resultar tanto das reações de troca de cátions como dos efeitos do pH na solubilidade do Al, ou da combinação dos dois (UNGER; FERNANDEZ, 1990; SAARSALMI; MALKONEN; PIIRAINEN, 2001). Novamente, o solo LVd mostrou maior resistência à redução nos valores da acidez trocável e potencial.

4.1.4 Cinzas de biomassa florestal como material fertilizante

4.1.4.1 Macronutrientes

As cinzas utilizadas neste estudo apresentam baixa concentração de P, mas mesmo assim a adição de C-11 e C-27 proporcionou aumento deste elemento nos solos estudados (Figura 4 A), mudando inclusive a classificação dos solos quanto ao teor de P para solos florestais, passando de alta (9-16 mg dm⁻³) para muito alta (> 16 mg dm⁻³). O aumento do pH do solo, como consequência da aplicação dessas cinzas florestais, pode ter favorecido a dissolução do P precipitado como fosfato de Al e de Fe, contribuindo para o aumento da concentração de P disponível (DEMEYER; NKANA; VERLOO, 2001; FERREIRO et al., 2011; MATERECHERA, 2012). Além disso, a redução da acidez do solo acelera a mineralização do P orgânico, reduz a fixação do P e aumenta a sua solubilidade (HAYNES; MOKOLOBATE, 2001). O fato dos valores de P solúveis medidos terem sido muito maiores que os calculados (P-solo (controle) + P-cinza) ratificam a hipótese de solubilização de formas precipitadas de P nos solos (Figura 2G). Vários autores relataram esta mesma tendência (SAARSALMI et al., 2010, 2012; FERREIRO et al., 2011; ARSHAD et al., 2012; BROD; HARALDSEN; BRELAND, 2012; MATERECHERA, 2012; PARK et al., 2012). Arshad et al. (2012) relataram que a concentração de P disponível em solo de textura argilosa foi maior no solo tratado com cinzas florestais do que no solo tratado com calcário ou no controle durante os quatro anos de estudo. Saarsalmi et al. (2010) verificaram que o tratamento cinza+N promoveu aumento na concentração do P disponível mesmo 15 anos após sua aplicação em um podzol.

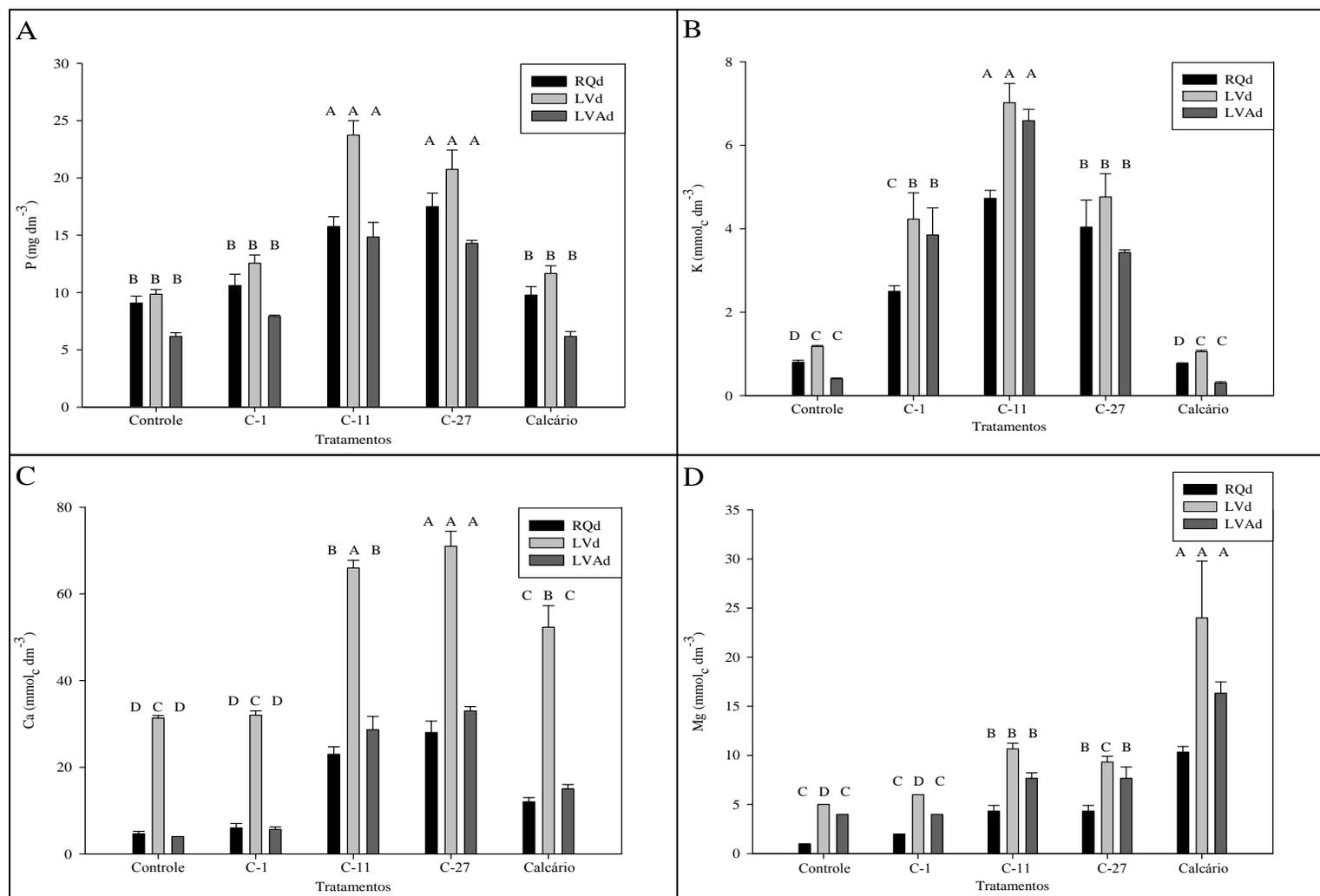


Figura 4 - Concentração de P (A), K (B), Ca (C) e Mg (D) nos tratamentos controle, C-1, C-11, C-27 e calcário nos três solos estudados (RQd, LVd e LVAd) após três meses de incubação. Médias seguidas de mesma letra maiúscula para o mesmo solo não diferem (Tukey, $p < 0,05$). O desvio padrão é apresentado nas colunas na forma de barras

Todas as cinzas aumentaram os conteúdos de K nos solos, refletindo a alta concentração deste elemento nestes materiais (Figura 4 B e Tabela A em Anexo). A cinza C-11 apresentou os maiores incrementos, apesar de ter menor teor de K. Isto pode ser explicado pelo fato de C-11 ter sido aplicada em doses maiores, o que correspondeu à aplicação de maiores dose de K por vaso. Por exemplo, no solo LVd, aplicou-se cerca de 95, 201 e 99 mg vaso⁻¹ de K para C-1, C-11 e C-27, respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos anteriormente (UNGER; FERNANDEZ, 1990; BRAMRYD; FRANSMAN, 1995; SAARSALMI; MALKONEN; PIIRAINEN, 2001, SAARSALMI et al., 2010, 2012; AUGUSTO; BAKKER; MEREDIEU, 2008; WANG et al., 2010; Ferreiro et al., 2011; SANTALLA; OMIL, 2011; ARSHAD et al., 2012; BROD; HARALDSEN; BRELAND, 2012; MATERECHERA, 2012; NORSTRÖM et al., 2012; PARK et al., 2012).

A adição de todas as cinzas também afetou a classificação dos teores de K nos solos, que passaram a apresentar teores altos (3,1-6,0 mmol_c dm⁻³) ou muito altos (> 6 mmol_c dm⁻³) em todos os solos, exceto para o tratamento com a C-1 no solo RQd. Portanto, as cinzas podem representar fontes importantes de K aos solos, mesmo quando não apresentam potencial de correção da acidez do solo, como foi o caso de C-1.

A aplicação de C-11, C-27 e calcário aumentou os conteúdos de Ca nos solos (Figura 4C), mudando a classificação de seus teores de médio (4-7 mmol_c dm⁻³) para alto (> 7 mmol_c dm⁻³) em todos os solos, exceto para o LVd que já apresentava alto teor de Ca. Os aumentos foram mais abruptos para as cinzas C-27 e C-11, subsequentemente. Já a cinza C-1 (volante) não influenciou o teor de Ca nos solos, o que seria esperado devido ao baixo teor de Ca nesta cinza. Por exemplo, as doses de Ca aplicadas corresponderam a 23, 156 e 147 mg vaso⁻¹ para C-1, C-11 e C-27 no solo LVAd, respectivamente. A maioria das cinzas florestais apresenta elevadas concentrações desse elemento e, portanto, o aumento de sua concentração no solo seria esperado e tem sido comprovado por muitos autores na literatura (UNGER; FERNANDEZ, 1990; BRAMRYD; FRANSMAN, 1995; AUGUSTO; BAKKER; MEREDIEU, 2008; ARSHAD et al., 2012; FERREIRO et al., 2011; MATERECHERA, 2012; NORSTRÖM et al., 2012; SAARSALMI; MALKONEN; PIIRAINEN, 2001, SAARSALMI et al., 2010, 2012; SANTALLA; OMIL, 2011; PARK et al., 2012). Saarsalmi et al. (2010) encontraram concentrações de Ca três vezes maiores nos tratamentos com cinzas florestais que no controle 15 anos após a sua aplicação.

As cinzas continham teores consideráveis de Mg, mas a aplicação de calcário (> 12 % MgO) apresentou os maiores incrementos, sendo que todos os solos passaram a apresentar altos teores deste elemento (> 8 mmol_c dm⁻³) (Figura 4 D). A literatura mostra relatos que

atestam o aumento no teor de Mg com a aplicação de cinzas (ARSHAD et al., 2012; FERREIRO et al., 2011; MATERECHERA, 2012; SAARSALMI; MALKONEN; PIIRAINEN, 2001, SAARSALMI et al., 2010, 2012; SANTALLA; OMIL, 2011 e PARK et al., 2012) e outros que mostram nenhuma mudança notável (NORSTRÖM et al., 2012). Os solos LVd e LVAd passaram a apresentar teores relativamente altos ($> 7 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$) de Mg após aplicação das cinzas C-11 e C-27, enquanto que esse teor continuou sendo baixo no solo RQd ($< 5 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$).

4.1.4.2 Micronutrientes

De modo geral, com raras exceções, houve redução nos teores disponíveis dos micronutrientes catiônicos (Cu, Fe, Mn e Zn) disponíveis nos solos após aplicação das cinzas, sendo os decréscimos mais pronunciados nos solos com maiores teores destes nutrientes tratados com as cinzas C-11 e C-27 (Figuras 5A-D). Para todos esses elementos, os decréscimos foram mais abruptos no solo LVd, exceto para o Fe que apresentou maior decréscimo no solo RQd. Essa redução pode ser explicada pelo concomitante aumento nos valores de pH após a aplicação das cinzas C-11 e C-27 e do calcário (Figura 3A), o que favorece a precipitação desses elementos na forma de óxidos e/ou hidróxidos, reduzindo assim suas disponibilidades nos solos (ABREU; LOPES; SANTOS, 2007). O fato de que a cinza C-1 pouco influenciou os teores desses nutrientes nos solos (Figuras 5A-D), apesar de seu elevado teor de matéria orgânica (Tabela 3), o que poderia representar sítios ativos de sorção principalmente para o Cu e o Zn (ABREU; LOPES; SANTOS, 2007), ratifica o efeito primário do pH na disponibilidade desses elementos. Esses resultados sugerem que as cinzas estudadas não representam reservatórios importantes para os micronutrientes catiônicos, uma vez que os seus teores são muito baixos nas cinzas (mesmo para o Fe na C-11 em que o teor é máximo, mas compreende a apenas 1,2% da massa da cinza) e os mesmos não são solubilizados à solução dos solos, exceto pelo Mn no solo LVAd, no qual o seu teor inicial no solo era extremamente baixo. Diferentemente, muitos autores observaram aumento nos teores de micronutrientes em solos tratados com cinzas, embora nestes casos as cinzas apresentassem maior concentração de tais elementos em relação às cinzas utilizadas neste estudo (FERREIRO et al., 2011; PARK et al., 2012).

Finalizando, a aplicação das cinzas florestais pouco alterou a classificação dos solos quanto aos teores de micronutrientes. No solo LVd não houve nenhuma alteração. No solo RQd, o teor de Zn passou da classe média ($0,6-1,2 \text{ mg dm}^{-3}$) para a alta ($> 1,2 \text{ mg dm}^{-3}$) após

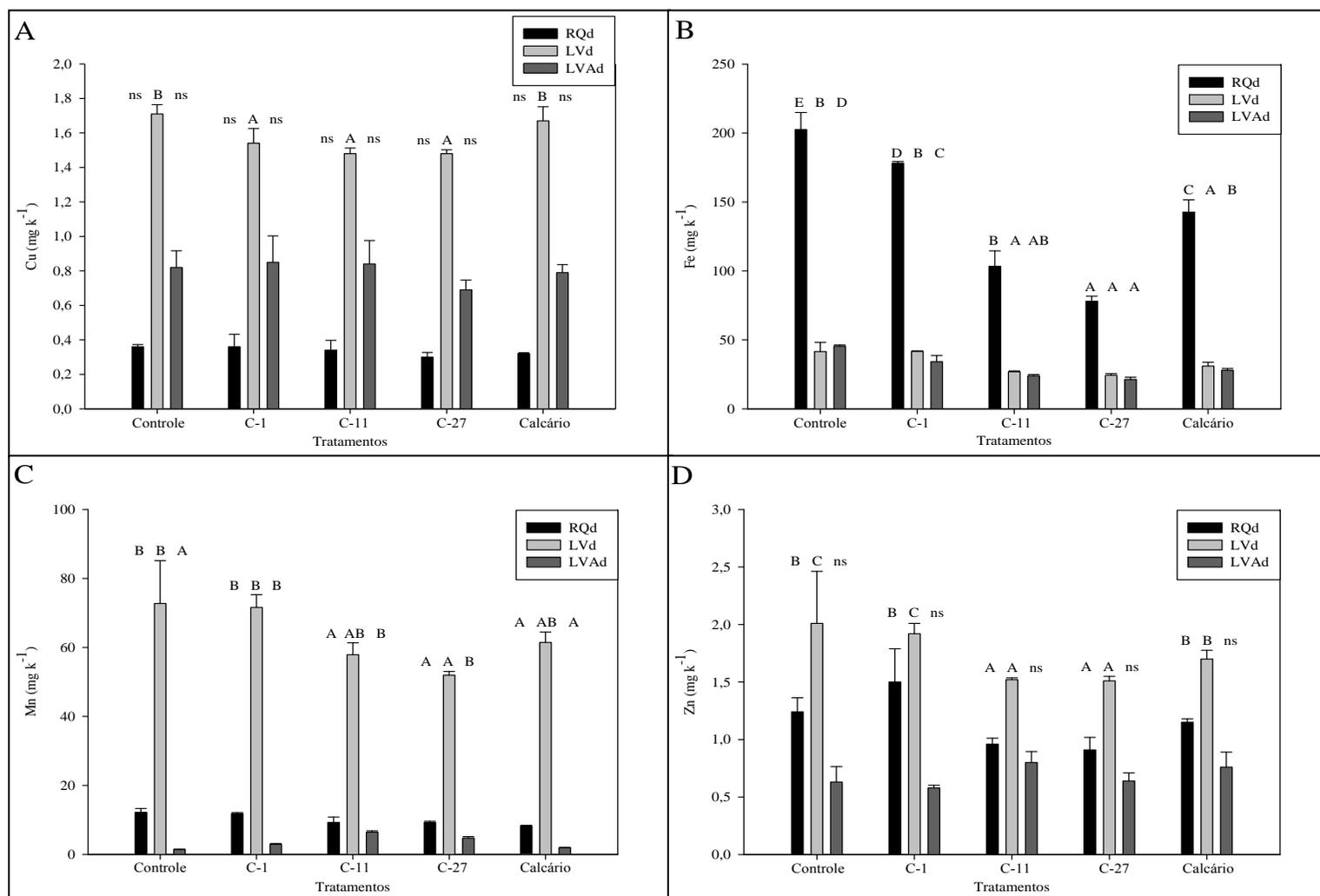


Figura 5 - Concentração de Cu (A), Fe (B), Mn (C) e Zn (D) nos tratamentos controle, C-1, C-11, C-27 e calcário nos três solos estudados (RQd, LVd e LVAd) após três meses de incubação. Médias seguidas de mesma letra maiúscula para o mesmo solo não diferem (Tukey, $p < 0,05$). O desvio padrão é apresentado nas colunas na forma de barras

a adição de C-1. No solo LVAd, o teor de Cu passou da classe alta ($> 0,8 \text{ mg dm}^{-3}$) para a média ($0,3-0,8 \text{ mg dm}^{-3}$) após adição da C-27; o de Mn passou da média ($1,3-5,0 \text{ mg dm}^{-3}$) para a alta ($> 5 \text{ mg dm}^{-3}$) após adição de C-11 e o de Zn passou da média ($0,6-1,2 \text{ mg dm}^{-3}$) para a baixa ($0,0-0,5 \text{ mg dm}^{-3}$) após adição de C-1. Estas mudanças sinalizam à possibilidade de aparecer sintomas de deficiências em solos agrícolas.

4.2 Efeitos da cinza de biomassa florestal na sorção do herbicida imazetapir em solo

O modelo de Freundlich foi adequado para descrever a sorção e a dessorção do imazetapir em todos os solos e tratamentos testados ($R^2 \geq 0,95$), exceto para a aplicação da cinza volante (C-1) no solo LVAd ($R^2 \geq 0,65$) (Tabela 5). Este foi o único tratamento em que a isoterma apresentou comportamento exponencial ($N > 1$), sendo que nos outros tratamentos esse comportamento foi praticamente linear ($0,91 < N < 1,02$) (Tabela 5, Figuras 6, 7 e 8), o que sugere que a sorção é independente da concentração e que o valor de K_f é similar ao valor de K_d (Tabela 5) e, portanto, ambos são apropriados para comparar a sorção do imazethapyr nos diferentes tratamentos (CHE et al., 1992; BRESNAHAN et al., 2000; KONSTANTINOU; ALBANIS, 2000; AHMAD; KOOKANA; ALSTON, 2001).

Os valores de K_d foram sempre menores que $1,8 \text{ L kg}^{-1}$ (Tabela 5), exceto novamente para a aplicação de C-1 no solo LVAd, o que está de acordo com os resultados da literatura (LOUX; LIEBL; SLIFE, 1989; CHE et al., 1992; AHMAD; KOOKANA; ALSTON, 2001; AHMAD; RAHMAN, 2009) ratificando que o imazethapyr tem potencial de lixiviação mesmo após a aplicação de cinzas no solo. As cinzas, especialmente as volantes, são compostas essencialmente de partículas finas, sendo que a aplicação deste material pode alterar a textura dos solos e diminuir sua densidade, aumentando sua porosidade e capacidade de retenção de água e de outros elementos devido à sua maior superfície específica (ETIEGNI; CAMPBELL, 1991; DEMEYER; NKANA; VERLOO, 2001; GHOSH; SINGH, 2012; SINGH; RAUNAQ; SINGH, 2012). Por outro lado, as cinzas em contato com a água podem inchar e obstruir os poros do solo, reduzindo assim sua aeração e a superfície de contato para os processos de sorção (ETIEGNI; CAMPBELL, 1991). Isto evidencia a complexidade das interações entre as cinzas e os constituintes dos solos, o que pode explicar, pelo menos em parte, o comportamento discrepante da C-1 somente no LVAd (Tabela 5).

Além disso, estudo preliminar mostrou que a adição de C-1 in natura (sem peneiramento) resultou em valores bastante discrepantes entre as repetições, o que não é comum em estudos com o uso de molécula radiomarcada. Para contornar tal situação, os solos que receberam C-1

foram passados em peneira de 2 mm antes do estudo de sorção, com o objetivo de homogeneizar a quantidade de cinza nas amostras. Tal procedimento resolveu o problema nos solos RQd e LVd, mas não no LVAd, o que sugere algum tipo de interação específica neste solo.

Tabela 5 - Parâmetros de sorção e dessorção da equação de Freundlich para o herbicida imazetapir obtidos nos tratamentos controle C-1, C-11, C-27 e calcário para os solos RQd, LVd e LVAd

Tratamento	Sorção					Dessorção									
						Concentração I					Concentração V				
	K _f	N	R ²	S	K _d	K _f	N	R ²	H	D	K _f	N	R ²	H	D
RQd															
Controle	0,57	0,96	0,99	37,9	0,59	0,18	0,43	0,99	2,23	16,8	0,69	0,50	0,99	1,92	17,4
C-1	0,75	1,02	0,97	43,2	0,74	0,17	0,39	0,99	2,61	15,8	0,88	0,31	0,99	3,29	14,9
C-11	0,10	0,99	0,99	9,8	0,10	0,04	0,47	0,97	2,11	5,7	0,1	0,98	0,99	1,01	7,8
C-27	0,06	0,91	0,96	6,0	0,06	0,03	0,56	0,99	1,63	3,8	0,03	1,46	0,98	0,62	4,7
Calcário	0,12	0,93	0,98	11,9	0,13	0,06	0,57	0,99	1,63	7,9	0,16	0,84	0,97	1,11	9,1
LVd															
Controle	1,12	0,92	0,99	55,3	1,23	0,31	0,39	0,99	2,36	18,9	1,27	0,40	0,99	2,3	18,5
C-1	1,80	1,01	0,99	64,1	1,76	0,25	0,25	0,98	4,04	14,5	1,68	0,20	0,99	5,05	13,3
C-11	0,38	0,93	0,99	28,9	0,40	0,20	0,60	0,99	1,55	17,1	0,48	0,59	0,99	1,58	15,5
C-27	0,35	0,99	0,99	26,3	0,35	0,15	0,56	0,99	1,77	14,4	0,47	0,49	0,99	2,02	12,9
Calcário	0,47	0,99	0,99	32,5	0,48	0,18	0,52	0,99	1,90	16,5	0,63	0,51	0,99	1,94	15,9
LVAd															
Controle	1,07	1,01	0,99	51,7	1,07	0,28	0,41	0,99	2,46	18,8	1,32	0,43	0,98	2,35	19,8
C-1	30,3	1,52	0,65	87,6	9,85	0,21	0,06	0,95	25,3	5,8	2,59	0,02	0,96	76,0	1,9
C-11	0,23	0,94	0,98	19,8	0,25	0,08	0,35	0,99	2,69	9,4	0,4	0,43	0,98	2,19	10,4
C-27	0,16	0,95	0,99	13,9	0,16	0,05	0,29	0,99	3,27	6,1	0,26	0,41	0,99	2,32	7,20
Calcário	0,22	0,9	0,98	19,1	0,24	0,09	0,41	0,99	2,20	9,8	0,28	0,60	0,99	1,50	10,2

Concentração I = 0,16 mg L⁻¹ e concentração V = 2,56 mg L⁻¹ do herbicida. S % porcentagem sorvida em relação ao aplicado. D porcentagem dessorvida em relação ao aplicado (S). H = histerese, N = coeficiente exponencial do modelo de Freundlich

A aplicação de C-11, C-27 e calcário reduziu enquanto que a aplicação de C-1 aumentou o potencial de sorção do imazethapyr nos solos estudados (Tabela 5). O efeito da adição deste material pode ser resultado tanto de seu efeito direto pelo aumento nos sítios de sorção e/ou de seu efeito indireto pela alteração no valor de pH do solo, uma vez que o imazetapir é um composto anfótero, que apresenta grupos funcionais ácidos e básicos (pK_a = 2,1 e 3,9, respectivamente) e, portanto, apresenta cargas variáveis. O aumento nos valores de pH dos solos após a adição de C-11, C-27 e calcário resultou em maior proporção de moléculas de imazethapyr na forma aniônica (pH >> pK_a ácido (3,9)), as quais são repelidas pelas cargas negativas predominantes nas superfícies minerais e orgânicas do solo, diminuindo assim o seu potencial de sorção (RENNER; MEGGITT; PENNER, 1988;

STOUGAARD; SHEA; MARTIN, 1990; BRESNAHAN et al., 2000; AHMAD; KOOKANA; ALSTON, 2001).

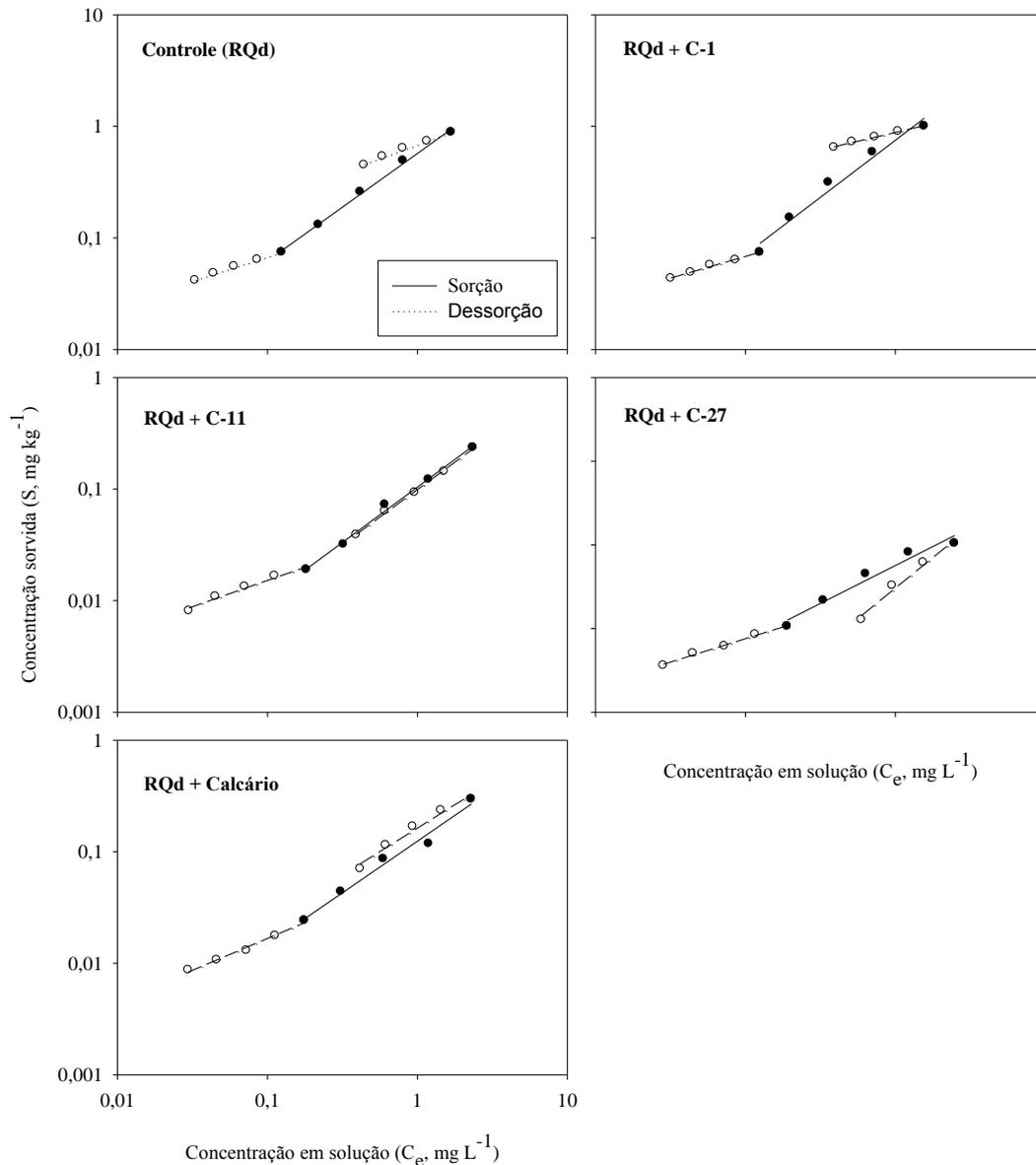


Figura 6 - Curvas de sorção e dessorção do imazetapir nos tratamentos controle (A), C-1 (B), C-11 (C), C-27 (D) e calcário (E) para o solo RQd

Ahmad, Kookana e Alston (2001) observaram que a sorção do imazetapir diminuiu à medida que o pH aumentou em alguns solos da Austrália e do Paquistão, assim como outros trabalhos na literatura (RENNER; MEGGITT; PENNER, 1988; LOUX; LIEBL; SLIFE, 1989; STOUGAARD; SHEA; MARTIN, 1990; CHE et al., 1992; BRESNAHAN et al., 2000; AHMAD; RAHMAN, 2009). Já a adição de C-1 não alterou o valor de pH do solo, o que sugere que o seu maior potencial de sorção deve-se ao maior teor de carbono orgânico total e de matéria orgânica total deste material (Tabela 3), que podem representar sítios ativos de

sorção. A adição de cinzas também aumentou a sorção dos herbicidas metolachlor e atrazina (GHOSH; SINGH, 2012) e metribuzin (SINGH; RAUNAQ; SINGH, 2012), sendo que no último caso o solo foi tratado com cinza volante. As cinzas contêm grandes quantidades de partículas porosas de carbono, o que já foi comprovado por microscopia eletrônica de varredura, as quais devem ser responsáveis pela sorção das moléculas de herbicidas (ETIEGNI; CAMPBELL, 1991).

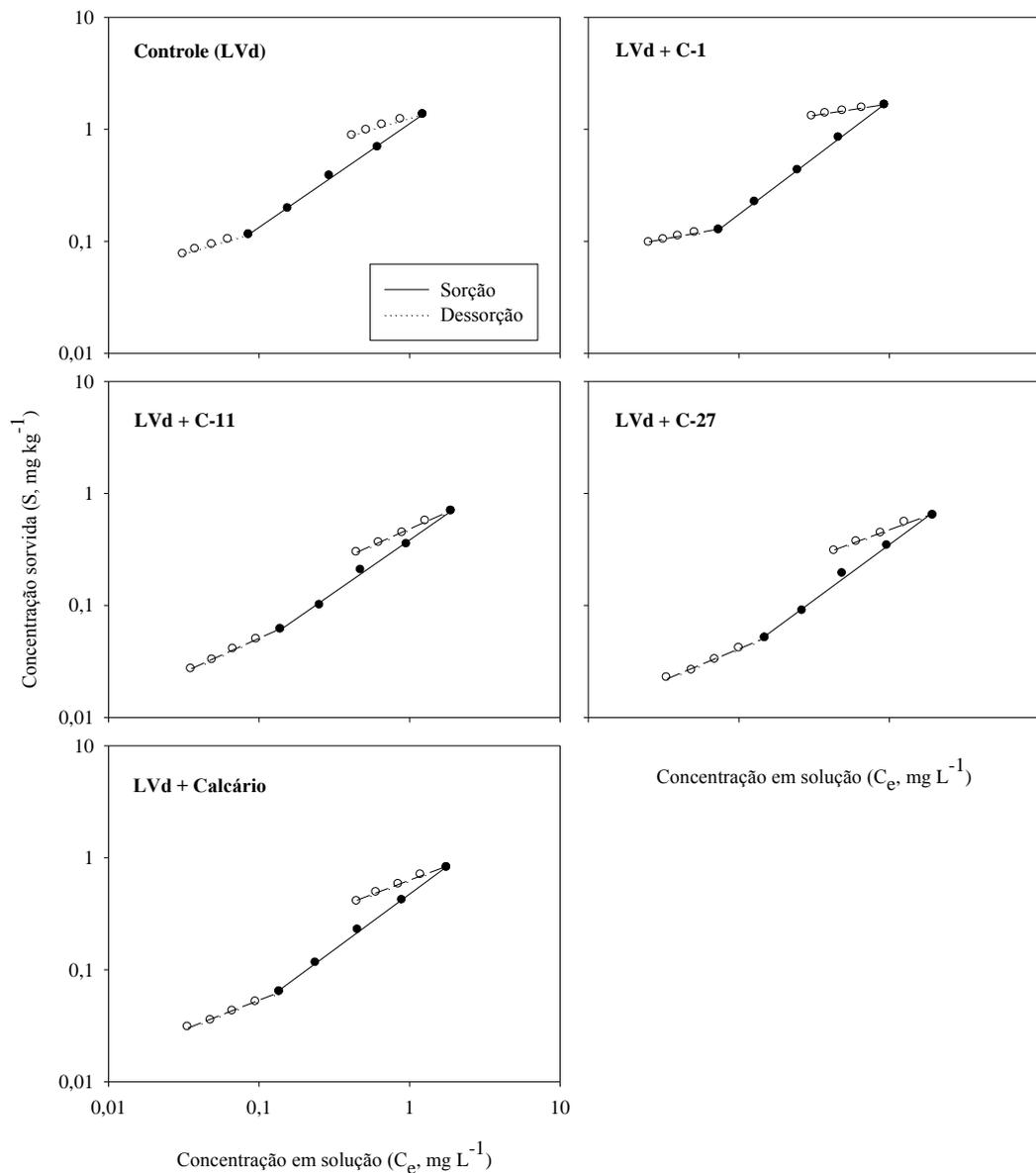


Figura 7 - Curvas de sorção e dessorção do imazetapir nos tratamentos controle (A), C-1 (B), C-11 (C), C-27 (D) e calcário (E) para o solo LVd

A solubilidade em água de compostos ácidos aumenta com o valor e pH devido ao aumento na especiação de molécula, o que implica em diminuição no coeficiente de partição n-octanol-água (K_{ow}) e, subsequentemente, no menor potencial de sorção (LOUX; LIEBL;

SLIFE, 1989; AHMAD; KOOKANA; ALSTON, 2001; AHMAD; RAHMAN, 2009). Além disso, a adição de sais, pelo uso de condicionadores da fertilidade do solo, também pode reduzir a sorção de herbicidas, pois aumenta a força iônica e a competição por sítios de troca, favorecendo o transporte e a lixiviação de herbicidas recém aplicados (AHMAD; RAHMAN, 2009). Desta forma, a adição de C-11, C-27 e calcário deve ter contribuído para o aumento na solubilidade do imazethapyr e na concentração de sais, uma vez que C-11 e C-27 apresentam maiores concentrações de macronutrientes catiônicos do que C-1, o que também explica a diminuição no seu potencial de sorção.

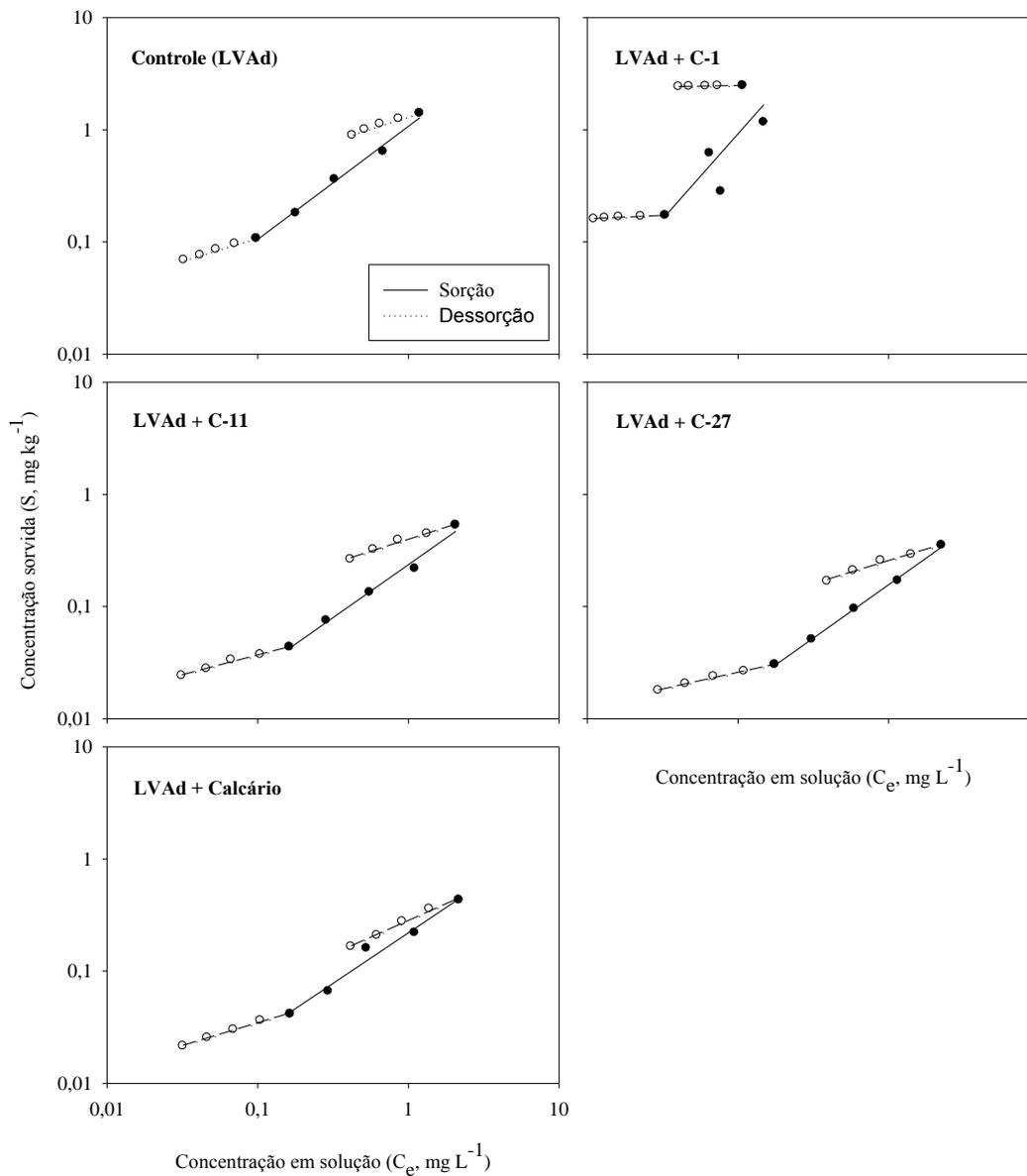


Figura 8 - Curvas de sorção e dessorção do imazetapir nos tratamentos controle (A), C-1 (B), C-11 (C), C-27 (D) e calcário (E) para o solo LVAd

O potencial de sorção do imazethapyr seguiu a seguinte ordem nos solos: LVd > LVAd > RQd. Isto pode ser explicado pelos maiores teores de argila e carbono orgânico no solo LVd e menores no solo RQd (Tabela 3). Vários trabalhos destacam o papel argila e do carbono orgânico na sorção do imazetapir, mas muitos deles divergem sobre qual desses atributos é o mais importante e outros que não encontraram correlação positiva com esses atributos, evidenciando que estas diferenças podem estar relacionadas com o tipo de argila e a qualidade da matéria orgânica (LOUX; LIEBL; SLIFE, 1989; CHE et al., 1992; AHMAD; KOOKANA; ALSTON, 2001; AHMAD; RAHMAN, 2009).

O imazethapyr apresentou comportamento histerítico ($H > 1$), o que indica que apenas uma quantidade parcial do herbicida sorvido é reversível durante o processo de dessorção. Apesar disso, as quantidades dessorvidas foram significativas para todos os tratamentos, variando de 33 a 84% da quantidade sorvida, mas consideravelmente menores após aplicação de C-1 (2 a 42% da quantidade sorvida). No entanto, essas quantidades corresponderam a < 20% da quantidade aplicada, o que pode ser explicado pelo baixo potencial de sorção desta molécula (Tabela 5 e Figuras 6, 7 e 8). De forma geral, a adição de C-1 aumentou enquanto que a adição de C-11, C27 e calcário diminuiu a histerese (Tabela 5), o que ratifica o maior potencial sortivo da cinza volante (C-1). Por outro lado, os outros tratamentos aumentam ainda mais a disponibilidade do imazethapyr na solução do solo, enfatizando ainda mais o seu potencial de lixiviação.

5 CONCLUSÕES

A adição das cinzas florestais C-11 e C-27 proporcionaram aumentos significativos nos valores de pH dos solos estudados, apresentando-se também como fontes eficazes de macronutrientes. Estes tratamentos promovem, de modo geral, redução nos teores dos micronutrientes dos solos e, não parecem ser limitantes quanto ao teor de metais pesados. As cinzas podem representar fontes importantes de K aos solos, mesmo quando não apresentam potencial de correção da acidez do solo, como foi o caso de C-1.

O aumento do valor do pH nos solos estudados como resultado da aplicação das cinzas florestais C-11 e C-27 e do calcário diminuiu a sorção do herbicida imazetapir, aumentando seu potencial de lixiviação, podendo causar riscos ao meio ambiente. Com relação à cinza volante C-1, espera-se que solos tratados com as mesmas tenham maior imobilização deste herbicida, prevenindo seu movimento para o lençol freático, devido à capacidade de adsorção demonstrada por este material no presente estudo. A histerese mostrou certo grau de irreversibilidade, o que implica em maior cuidado ao avaliar somente os dados de coeficientes de sorção. Poucos são os estudos sobre sorção de herbicidas em solos tratados com cinzas de biomassa florestal, entretanto este material parece ter um papel importante na dinâmica destes produtos, na medida em que altera as propriedades físicas e químicas dos solos, o que por sua vez afeta a sorção, a degradação, o transporte e o destino destas moléculas. Finalmente, devido à capacidade de sorção apresentada pela cinza volante, este estudo demonstrou que a mesma pode ser aplicada para a imobilização de compostos orgânicos.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C.A.; LOPES, A.S.; SANTOS, G. Micronutrientes. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. cap. 11, p. 645-736.
- AHMAD, R.; KOOKANA, R.S.; ALSTON, A.M. Sorption of ametryn and imazethapyr in twenty-five soils from Pakistan and Australia. **Journal of Environmental Science and Health. Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes**, Philadelphia, v. 36, n. 2, p. 143-160, 2001.
- AHMAD, R.; RAHMAN, A. Sorption characteristics of atrazine and imazethapyr in soils of New Zealand: importance of independently determined sorption data. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 57, n. 22, p. 10866-10875, 2009.
- ALCARDE, J.C. **Manual de análise de fertilizantes**. Piracicaba: FEALQ, 2009. 256 p.
- ARANTES, S.A.C.M.; LIMA, J.M.; NÓBREGA, C.A.; GUILHERME, L.R.G.; JULIÃO, L.G.F.; JESUS, E.A. Sorção de atrazina em solos representativos da sub-bacia do rio das mortes – MG. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 16, p. 101 -110, 2006.
- ARSHAD, M.A.; SOON, Y.K.; AZOOZ, R.H.; LUPWAYI, N.Z.; CHANG, S.X. Soil and crop response to wood ash and lime application in acidic soils. **Agronomy Journal**, Madison, v. 104, n. 3, p. 715-721, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Estatísticas de 2011**. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br>>. Acesso em: 01 jun. 2011.
- AUGUSTO, L.; BAKKER, M.R.; MEREDIEU, C. Wood ash applications to temperate forest ecosystems - potential benefits and drawbacks. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 306, n. 1/2, p. 181-198, 2008.
- BATTAGLIN, W.A.; FURLONG, E.T.; BURKHARDT, M.R.; PETER, C.J. Occurrence of sulfonylurea, sulfonamide, imidazolinone, and other herbicides in rivers, reservoirs and ground water in the Midwestern United States, 1998. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 248, n. 2-3, p. 123-133, 2000.
- BELLOTE, A.F.J.; FERREIRA, C.A.; ANDRADE, G.C. Resíduos da indústria de celulose em plantios florestais. **Boletim de Pesquisa Florestal**. Colombo, n. 37, p. 99-106,1998.
- BELLOTE, A.F.J.; SILVA, H.D.; FERREIRA, C.A.; ANDRADE, G.C. Utilização de resíduos da produção de celulose. **Revista Madeira**, São Paulo, n.77, 2003. Disponível em: <<http://www.remade.com.br>>. Acesso em: 10 set. 2003.
- BLANCO, M.R.D.V.; ZAMBON, N.F.R.A. Cinza vegetal como fonte de nutrientes e corretivo de solo na cultura de alface. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 1, n. 11, p. 38-40, 1993.

BRAMRYD, T.; FRANSMAN, B. Silvicultural use of wood ashes – effects on the nutrient and heavy metal balance in a pine (*Pinus sylvestris*, L.) forest soil. **Water Air Soil Pollution**, Dordrecht, v. 85, p. 1039-1044, 1995.

BRESNAHAN, G.A.; KOSKINEN, W.C.; DEXTER, A.G.; LUESCHEN, W.E. Influence of soil pH-sorption interactions on imazethapyr carry-over. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 48, n. 5, p. 1929-1934, 2000.

BROD, E.; HARALDSEN, T.K.; BRELAND, T.A. Fertilization effects of organic waste resources and bottom wood ash: results from a pot experiment. **Agricultural and Food Science**, Jokioinen, v. 21, n. 4, p. 332-347, 2012.

CATRICALA, C.E.; BOWDEN, W.B.; SMITH, C.T.; McDOWELL, W.H. Chemical characteristics of leachate from pulp and paper mill residuals used to reclaim a sandy soil. **Water, Air, and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 89, p. 167-187, 1996.

CHAPLAIN, V.; BARRIUSO, E.; DUR, J.C.; VERGNET, C. Influence of the formulation on the sorption and the mobility of diuron in soil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 66, n. 5, p. 664-670, 2001.

CHE, M.; LOUX, M.M.; TRAINA, S.J.; LOGAN, T.J. Effect of pH on sorption and desorption of imazaquin and imazethapyr on clays and humic-acid. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 21, n. 4, p. 698-703, 1992.

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. 73 p.

CORREIA, F.V.; MERCANTE, F.M.; FABRÍCIO, A.C.; CAMPOS, T.M.P.; JUNIOR, E.V.; LANGENBACH, T. Adsorção de atrazina em solo tropical sob plantio direto e convencional. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 17, p. 37-46, 2007.

COX, L.; FERNANDES, M.C.; ZSOLNAY, A.; HERMOSÍN, M.C.; CORNEJO, J. Changes in dissolved organic carbon of soil amendments with aging: effect on pesticide adsorption behaviour. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 52, p. 5635–5642, 2004.

COX, L.; VELARDE, P.; CABRERA, A.; HERMOSÍN, M.C.; CORNEJO J. Dissolved organic carbon interactions with sorption and leaching of diuron in organic-amended soils. **European Journal of Soil Science**, Chichester, v. 58, p. 714–721, 2007.

COX, L.; CELIS, R.; HERMOSÍN, M.C.; CORNEJO, J.; ZSOLNAY, A.; KELLER, K. Effect of organic amendments on herbicide sorption as related to the nature of the dissolved organic matter. **Environmental Science and Technology**, Dordrecht, v. 34, p. 4600–4605, 2000.

CHIRENJE T.; RIVERO C.; MA L.Q. Leachability of Cu and Ni in wood ash-amended soil as impacted by humic and fulvic acid. **Geoderma**, Amsterdam, v. 108, p. 31-47, 2002.

- DAHL, O.; NURMESNIEMI, H.; POYKIO, R.; WATKINS, G. Comparison of the characteristics of bottom ash and fly ash from a medium-size (32 MW) municipal district heating plant incinerating forest residues and peat in a fluidized-bed boiler. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, n. 7/8, p. 871-878, 2009.
- DEMEYER, A.; NKANA, J.C.V.; VERLOO, M.G. Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 77, n. 3, p. 287-295, 2001.
- DING, Q.; WU, H.L.; XU, Y.; GUO, L.J.; LIU, K.; GAO, H.M.; YANG, H. Impact of low molecular weight organic acids and dissolved organic matter on sorption and mobility of isoproturon in two soils. **Journal of Hazardous Material**, Amsterdam, v. 190, p. 823–832, 2001.
- ESPY, R.; PELTON, E.; OPSETH, A.; KASPRISIN, K.; NIENOW, A. M. Photodegradation of the herbicide imazethapyr in aqueous solution: effects of wavelength, pH, and Natural Organic Matter (NOM) and analysis of photoproducts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 59, n. 13, p. 7277-7285, 2011.
- ETIEGNI, L.; CAMPBELL, A. G. Physical and chemical characteristics of wood ash. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 37, n. 2, p. 173-178, 1991.
- FERREIRO, A.; MERINO, A.; DÍAZ, N.; PINEIRO, J. Improving the effectiveness of wood-ash fertilization in mixed mountain pastures. **Grass and Forage Science**, Chichester, v. 66, n. 3, p. 337-350, 2011.
- FERRI, M.V.W.; VIDAL, R.A.; MEROTTO JUNIOR, A.; FLECK, N.G. Atividade dos herbicidas flumetsulam e trifluralin em diferentes valores de pH e densidade do solo. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 30, n. 1, p. 11-15, 2000.
- GASKIN, J. **Best management practices for wood ash as agricultural soil amendment**. Athens: Cooperative Extension Service, College of Agricultural and Environmental Sciences, 2002. 4 p. (Bulletin, 1142).
- GEE, G.W.; BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A. (Ed). **Methods of soil analysis**. 2nd ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. pt. 1: Physical and mineralogical methods, p. 383-411.
- GENNARI, M.; NÉGRE, M.; VINDROLA, D. Adsorption of the herbicides imazapyr, imazethapyr and imazaquin on soils and humic acids. **Journal of Environmental Science and Health. Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes**, Philadelphia, v. 33, n. 5, p. 547-567, 1998.
- GHOSH, R.K.; SINGH, N. Sorption of metolachlor and atrazine in fly ash amended soils: Comparison of optimized isotherm models. **Journal of Environmental Science and Health. Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes**, Philadelphia, v. 47, n. 7, p. 718-727, 2012.

GOETZ, A.J.; LAVY, T.L.; GBUR, E.E. JR. Degradation and field persistence of imazethapyr. **Weed Science**, Lawrence, v. 38, n. 4-5, p. 421-428, 1990.

HARALDSEN, T.K.; PEDERSEN, P.A.; GRONLUND, A. Mixtures of bottom wood ash and meat and bone meal as NPK fertilizer. In: INSAM, H.; KNAPP, B.A. (Ed). **Recycling of biomass ashes**. New York: Springer, 2011. chap. 3, p. 33-44.

HAYNES, R.J.; MOKOLOBATE, M.S. Amelioration of Al toxicity and P deficiency in acid soils by additions of organic residues: a critical review of the phenomenon and the mechanisms involved. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 59, n. 1, p. 47-63, 2001.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, Amsterdam, v. 99, p. 225-243, 2001.

KAHL, J.S.; FERNANDEZ, L.J.; RUSTAD, L.E.; PECKENHAM, J. Threshold application rates of wood ash to an acidic Forest soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, p. 220-227, 1996.

KHANNA, P.; RAISON, R.; FALKINER, R. Chemical properties of ash derived from *Eucalyptus* litter and its effects on forest soil. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 66, p. 107-125. 1994.

KNAPP, B.A.; INSAM, H. Recycling of biomass ashes: current technologies and future reseaech needs. In: INSAM, H.; KNAPP, B.A. (Ed). **Recycling of biomass ashes**. New York: Springer, 2011. chap. 1, p. 1-16.

KONSTANTINOOU, I.K.; ALBANIS, T.A. Adsorption-desorption studies of selected herbicides in soil-fly ash mixtures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 48, n. 10, p. 4780-4790, 2000.

KRAEMER, A.F.; MARCHESAN, E.; GROHS, M.; AVILA, L.A.; MACHADO, S.L.O.; ZANELLA, R.; MASSONI, F.S.; SARTORI, G.M.S. Lixiviação do imazethapyr em solo de várzea sob dois sistemas de manejo. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, n. 6, p. 1660-1666, 2009.

KUOKKANEN, M.; PÖYKIÖ, R.; KUOKKANEN, T.; NURMESNIEMI, H. Wood ash: a potential forest fertilizer. In: PAUKKERI, A.; YLÄ-MELLA, J.; PONGRÁCZ, E. (Ed.). **Energy research at the University of Oulu**. Oulu: University of Oulu, 2009. p. 89-93.

LOUX, M.M.; LIEBL, R.A.; SLIFE, F.W. Adsorption of imazaquin and imazethapyr on soils, sediments, and selected adsorbents. **Weed Science**, Lawrence, v. 37, n. 5, p. 712-718, 1989a.

_____. Availability and persistence of imazaquin, imazethapyr and clomazone in soil. **Weed Science**, Lawrence, v. 37, p. 259-267, 1989b.

LUDWIG; B.; HEIL, B.; FLESSA, H.; BEESE, F. Use of ¹³C and ¹⁵N mass spectrometry to study decomposition of *Calamagrostis epigeios* in soil column experiments with and without ash additions. Isotopes in **Environmental and Health Studies**, Abingdon, v. 36, p. 49-61, 2000.

MAEDA, S.; SILVA, H.D.; CARDOSO, C. Resposta de *Pinus taeda* à aplicação de cinza de biomassa vegetal em Cambissolo Húmico, em vaso. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, n. 56, p. 43-52, 2008.

MAJUMDAR, K.; SINGH, N. Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. **Chemosphere**, Kidlington, v. 66, n. 4, p. 630-637, 2007.

MANDRE, M.; KORSJUKOV, R.; OTS, K. Effect of wood application on the biomass distribution and physiological state of Norway spruce seedlings on sandy soils. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 265, p. 301-314, 2004.

MATERECHERA, S.A. Using wood ash to ameliorate acidity and improve phosphorus availability in soils amended with partially decomposed cattle or chicken manure. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 43, n. 13, p. 1773-1789, 2012.

MEIWES, K.J. Application of lime and wood ash to decrease acidification of forest soils. **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 85, n. 1, p. 143-152, 1995.

MILLS, J.A.; WITT, W.W. Efficacy, phytotoxicity, and persistence of imazaquin, imazethapyr, and clomazone in no-till double-crop soybeans (*Glycine max*). **Weed Science**, Lawrence, v. 37, p. 353-359, 1989

MISRA, M.K.; RAGLAND, K.W.; BAKER, A.J. Wood ash composition as a function of furnace temperature. **Biomass & Bioenergy**, Kidlington, v. 4, n. 2, p. 103-116, 1993.

MORO, L.; GONÇALVES, J.L.M. Efeitos da “cinza” de biomassa florestal sobre a produtividade de povoamentos puros de *Eucalyptus grandis* e avaliação financeira. **IPEF**, Piracicaba, n. 48/49, p. 18-27, 1995.

NAYLOR, L.M.; SCHMIDT, E. Paper mill ash as a fertilizer and fields trials. **Tappi Journal**, Newton, v. 72, p. 199-206, 1989.

NOLASCO, A.M.; GUERRINI, I.A.; BENEDETTI, V. Uso de resíduos urbanos e industriais como fontes de nutrientes e condicionadores de solos florestais. In: GONÇALVES, J.L.M.; BENEDETTI, V. **Nutrição e fertilização florestal**. Piracicaba: IPEF, 2000. cap. 13, p. 385-414.

NORSTROM, S.H.; BYLUND, D.; VESTIN, J.L.K.; LUNDSTROM, U.S. Initial effects of wood ash application to soil and soil solution chemistry in a small, boreal catchment. **Geoderma**, Amsterdam, v. 187, p. 85-93, 2012.

NURMESNIEMI, H.; MAKELA, M.; POYKIO, R.; MANSKINEN, K.; DAHL, O. Comparison of the forest fertilizer properties of ash fractions from two power plants of pulp and paper mills incinerating biomass-based fuels. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 104, p. 1-6, 2012.

OBERNBERGER, I.; BIEDERMANN, F.; WIDMANN, W.; RIEDL, R. Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. **Biomass & Bioenergy**, Kidlington, v. 12, n. 3, p. 211-224, 1997.

OHNO, T.; ERICH, M.S. Effect of wood ash application on soil-ph and soil test nutrient levels. **Agriculture Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 32, n. 3/4, p. 223-239, 1990.

OLIVEIRA JUNIOR, R.S.; KOSKINEN, W.C.; FERREIRA, F.A.; KHAKURAL, B.R.; MULLA, D.J.; ROBERT, P.J. Spatial variability of imazethapyr sorption in soil. **Weed Science**, Lawrence, v. 47, p.243-248, 1999.

PARK, B.B.; YANAI, R.D.; SAHM, J.M.; BALLARD, B.D.; ABRAHAMSON, L.P. Wood ash effects on soil solution and nutrient budgets in a willow bioenergy plantation. **Water, Air, and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 159, p. 209-224, 2004.

PARK, N.D.; RUTHERFORD, P.M.; THRING, R.W.; HELLE, S.S. Wood pellet fly ash and bottom ash as an effective liming agent and nutrient source for rye grass (*Lolium perenne* L.) and oats (*Avena sativa*). **Chemosphere**, Kidlington, v. 86, n. 4, p. 427-432, 2012.

PAULA, M.O.; TINÔCO, I.F.F.; RODRIGUES, C.S.; SILVA, E.N.; SOUZA, C.F. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 13, n. 3, p. 353–357, 2009.

PITMAN, R.M. Wood ash use in forestry: a review of the environmental impacts. **Forestry**, Oxford, v. 79, n. 5, p.563-588, 2006.

POYKIO, R.; RONKKOMAKI, H.; NURMESNIEMI, H.; PERAMAKI, P.; POPOV, K.; VALIMAKI, I.; TUOMI, T. Chemical and physical properties of cyclone fly ash from the grate-fired boiler incinerating forest residues at a small municipal district heating plant (6 MW). **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 162, n. 2-3, p. 1059-1064, 2009.

PRADO, R.M.; CORRÊIA, M.C.M.; NATALE, W. Efeito da cinza da indústria de cerâmica no solo e na nutrição de mudas de goiabeira. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 24, n. 5, p. 1493-1500, 2002.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. 285 p.

REGITANO, J.B.; PRATA, F.; DIAS, N.M.P.; LAVORENTI, A.; TORNISIELO, V.L. Sorção-dessorção do fungicida clorotalonil em solos com diferentes teores de matéria orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 1, p. 267- 274, 2002.

REICHARDT, K. Capacidade de campo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 12, p. 211-216, 1988.

RENNER, K.A.; MEGGITT, W.F.; PENNER, D. Effect of soil-ph on imazaquin and imazethapyr adsorption to soil and phytotoxicity to corn (*Zea mays*). **Weed Science**, Lawrence, v. 36, n. 1, p. 78-83, 1988.

RESENDE, M.; CURTI, N.; KER, J.C.; REZENDE, S.B. **Mineralogia de solos brasileiros: Interpretação e aplicações**. 2. ed. Lavras:UFLA, 2005. 201 p.

RIEMENS, M.M.; DUECK, T.; KEMPENAAR, C.; LAMBERTUS, A.P.L.; MARTIN, J.J. Sublethal effects of herbicides on the biomass and seed production of terrestrial non-crop plant species, influenced by environment, development stage and assessment date. **Environmental Pollution**, Toronto, v. 157, p. 2306-2313, 2009

SAARSALMI, A.; MÄLKÖNEN, E.; PIIRAINEN, S. Effects of wood ash fertilization on forest soil chemical properties. **Silva Fennica**, Helsinki, v. 35, n. 3, p. 355-368, 2001.

SAARSALMI, A.; SMOLANDER, A.; KUKKOLA, M.; AROLA, M. Effect of wood ash and nitrogen fertilization on soil chemical properties, soil microbial processes, and stand growth in two coniferous stands in Finland. **Plant Soil**, Dordrecht, v. 331, p. 329–340, 2010.

SAARSALMI, A.; SMOLANDER, A.; KUKKOLA, M.; MOILANEN, M.; SARAMAKI, J. 30-Year effects of wood ash and nitrogen fertilization on soil chemical properties, soil microbial processes and stand growth in a Scots pine stand. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 278, p. 63-70, 2012.

SAS INSTITUTE. **The SAS System, release 9.2**. Cary, 2008.

SANTALLA, M.; OMIL, B. Effectiveness of wood ash containing charcoal as a fertilizer for a forest plantation in a temperate region. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 346, n. 1/2, p. 63-78, 2011.

SINGH, N.; RAUNAQ,; SINGH, S.B. Effect of fly ash on sorption behavior of metribuzin in agricultural soils. **Journal of Environmental Science and Health. Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes**, Philadelphia, v. 47, n. 2, p. 89-98, 2012.

SOFIATTI, V.; LIMA, R.L.S.; GOLDFARB, M.; BELTRÃO, N.E.M. Cinza de madeira e lodo de esgoto como fonte de nutrientes para o crescimento do algodoeiro. **Revista de Biologia de Ciência da Terra**, Campina Grande, v. 7, n. 1, p. 144-152, 2007.

SOMESHWAR, A.V. Wood and combination wood-fired boiler ash characterization. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, p. 962-972, 1996.

SONG, N.H.; CHEN, L.; YANG, H. Effect of DOM on mobility and activation of chlorotoluron in soils and wheat. **Geoderma**, Amsterdam, v. 146, p. 344–352, 2008.

SONG, N.H.; ZHANG, S.; HONG, M.; YANG, H. Impact of dissolved organic matter on bioavailability of chlorotoluron to wheat. **Environmental Pollution**, Kidlington, v. 158, p. 906–912, 2010.

STOUGAARD, R.N.; SHEA, P.J.; MARTIN, A.R. Effect of soil type and pH on adsorption, mobility, and efficacy of imazaquin and imazethapyr. **Weed Science**, Lawrence, v.38, p.67-73, 1990.

TAO, Q.H.; TANG, H.X. Effect of dye compounds on the adsorption of atrazine by natural sediment. **Chemosphere**, Kidlington, v. 56, p. 31–38, 2004.

- THEVENOT, M.; DOUSSET, S.; HERTKORN, N.; KOPPLIN, P.S.; ANDREUX, F. Interactions of diuron with dissolved organic matter from organic amendments. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 407, p. 4297–4302, 2009.
- TULONEN, T.; ARVOLA, L.; OLLILA, S. Limnological effects of wood ash application to the subcatchments of boreal humic lakes. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, p. 946-953. 2002.
- UNGER, Y.L.; FERNANDEZ, I.J. The short-term effects of wood-ash amendment on forest soils. **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 49, n. 3/4, p. 299-314, 1990.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludge, soils and oils. In: _____. **SW-846: test methods for evaluating solid waste, physical and chemical methods**. Washington, 1998. 20 p.
- UETA, J.; PEREIRA, N.L.; SHUHAMA, I.K.; CERDEIRA, A.L. **Biodegradação de herbicidas e biorremediação: microrganismos degradadores do herbicida atrazina**. Herbário – Toxicologia, 2004. Disponível em: <<http://www.herbario.com.br/bot/toxicologia/biodegre.htm>>. Acesso em: 05 ago. 2011.
- VISCHETTI, C. Measured and simulated persistence of imazethapyr in soil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 54, p. 420-427, 1995.
- WANG, P.; OLSSON, B.A.; ARVIDSSON, H.; LUNDKVIST, H. Short-term effects of nutrient compensation following whole-tree harvesting on soil and soil water chemistry in a young Norway spruce stand. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 336, n. 1/2, p. 323-336, 2010.
- WEBER, A.; KARSITO, M.; LEPPANEN, R.; SUNDMAN, V.; SKUJINS, J. Microbial activities in a histosol: effects of wood ash and NPK fertilizers. **Soil Biology and Biochemistry**, Kidlington, v. 17, p. 291-296, 1985.

ANEXO

Tabela A - Teste de comparação múltipla de médias para as variáveis analisadas dos três solos estudados

Tratamento/Variáveis	RQd					LVd					LVAd				
	Controle	C-1	C-11	C-27	Calcário	Controle	C-1	C-11	C-27	Calcário	Controle	C-1	C-11	C-27	Calcário
pH	3,96 C	4,11 C	5,59 A	5,66 A	4,94 B	4,15 C	4,24 C	5,23 A	5,34 A	4,89 B	4,01 E	4,32 D	5,60 B	5,89 A	5,08 C
Al (mmol _c dm ⁻³)	4,66 C	4,10 B	0,60 A	0,80 A	0,66 A	8,55 C	6,26 B	1,06 A	1,06 A	1,56 A	7,43 C	3,90 B	0,36 A	0,40 A	0,40 A
H + Al (mmol _c dm ⁻³)	46,52 D	40,40 C	20,68 AB	16,38 A	24,89 B	105,81 B	94,09 B	42,84 A	38,67 A	57,67 A	66,97 D	52,69 C	24,06 A	20,24 A	34,59 B
P (mg dm ⁻³)	9,09 B	10,61 B	15,75 A	17,49 A	9,78 B	9,85 B	12,56 B	23,74 A	20,75 A	11,66 B	6,17 B	7,91 B	14,85 A	14,30 A	6,17 B
K (mmol _c dm ⁻³)	0,80 D	2,50 C	4,73 A	4,04 B	0,77 D	1,18 C	4,23 B	7,02 A	4,76 B	1,05 C	0,40 C	3,85 B	6,59 A	3,43 B	0,30 C
Ca (mmol _c dm ⁻³)	4,66 D	6,00 D	23,00 B	28,00 A	12,00 C	31,33 C	32,00 C	66,00 A	71,00 A	52,33 B	4,00 D	5,66 D	28,66 B	33,00 A	15,00 C
Mg (mmol _c dm ⁻³)	1,00 C	2,00 C	4,33 B	4,33 B	10,33 A	5,00 D	6,00 D	10,66 B	9,33 C	24,00 A	4,00 C	4,00 C	7,66 B	7,66 B	16,33 A
Cu (mg dm ⁻³)	0,36 ns	0,36 ns	0,34 ns	0,30 ns	0,32 ns	1,71 B	1,54 A	1,48 A	1,48 A	1,67 B	0,82 ns	0,85 ns	0,84 ns	0,69 ns	0,79 ns
Fe (mg dm ⁻³)	202,57 E	178,13 D	103,41 B	78,10 A	142,67 C	41,52 B	41,68 B	26,82 A	24,32 A	31,03 A	45,48 D	34,22 C	23,86 AB	21,36 A	27,95 B
Mn (mg dm ⁻³)	12,22 B	11,84 B	9,26 A	9,27 A	8,20 A	72,74 B	71,63 B	57,91 AB	51,95 A	61,46 AB	1,45 A	2,96 B	6,46 B	4,74 B	1,93 A
Zn (mg dm ⁻³)	1,24 B	1,50 B	0,96 A	0,91 A	1,15 AB	2,01 C	1,92 C	1,52 A	1,51 A	1,70 B	0,63 ns	0,58 ns	0,80 ns	0,64 ns	0,76 ns

Médias seguidas de mesma letra maiúscula nas linhas não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade; ns - não significativo