

**Universidade Estadual de Campinas (SP)**

**Instituto de Química**

**Departamento de Química Analítica**

**Dissertação de Mestrado**

**ANÁLISE QUÍMICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS PARA  
ESTUDOS AGROAMBIENTAIS**

**Aluna: Audrey de Arruda Falcão**

**Orientador: Prof. Dr. João Carlos de Andrade**

**Campinas, 2005.**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
DA UNICAMP**

|       |   |
|-------|---|
| F181a | <p>Falcão, Audrey de Arruda.<br/>Análise química de resíduos sólidos para estudos agroambientais / Audrey de Arruda Falcão. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.</p> <p>Orientador: João Carlos de Andrade.</p> <p>Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Resíduos sólidos. 2. Métodos de análise. 3. Agricultura. 4. Agroambiental. I. Andrade, João Carlos. II. Instituto de Química. III. Título.</p> |
|-------|---|

**Título em inglês:** Chemical analysis of solid waste for agricultural and environmental studies

**Palavras-chave em inglês:** Solid waste, Analytical methods, Agriculture, Environmental

**Área de concentração:** Química Analítica

**Titulação:** Mestre em Química Analítica

**Banca examinadora:** João Carlos Andrade (presidente), José Alberto Fracassi da Silva (membro), e Ronaldo Severiano Berton (membro)

**Data de defesa:** 12/07/2005

## Dedico

Aos meus pais José e Clarice.

Aos meus irmãos Lavínio e Cassiano.

As minhas cunhadas Marila e Kely.

Aos meus sobrinhos Isabella, Manuella,  
Heitor e Luma.

Ao meu noivo M. Rodrigo.

"O valor das coisas não está no tempo em que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis."

(Fernando Pessoa)

# Agradecimentos

Ao Prof. Dr. João Carlos de Andrade, pela excelente orientação e conselhos.

A Alcoa Alumínio S/A - Poços de Caldas pelo financiamento do projeto.

A Dra. Mônica Ferreira de Abreu pelo total apoio.

A Dra. Aline Renée Coscione pela amizade e ajuda.

A todos os colaboradores do Instituto de Química que de alguma maneira colaboraram para realização desse trabalho.

As amigas, Gyda, Janaína e Terezinha pelo apoio, pelas sugestões e eu não poderia deixar de agradecer, pelas horas agradáveis que passamos juntas.

A todos do Laboratório B200 pelo companheirismo e por tornarem o Lab. um ambiente agradável de trabalho.

## Curriculum vitae resumido

---

Nome: Audrey de Arruda Falcão  
Data de nascimento: 15/08/1979  
Naturalidade: Araraquara - SP  
Nacionalidade: Brasileira

### 1. Formação Acadêmica

---

Pós – graduação: Mestrado em Química  
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas / SP – Brasil.  
Defesa: 12/07/2005

Graduação: Bacharelado em Química Tecnológica  
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, São Paulo – Brasil.  
Instituto de Química – Campus de Araraquara / SP - Brasil.  
Período: 1999-2002

### 2. Produção científica: trabalhos resumidos publicados em anais de eventos

---

FALCÃO, A. A.; JÚNIOR, O. G. Solubilização de Rocha Fosfática por *Thiobacillus thiooxidans*. In: XIV Congresso Brasileiro de Iniciação Científica da UNESP, 2002, Presidente Prudente - SP. CD – ROM do evento, referência: nº 1054

FALCÃO, A. A.; ANDRADE, J. C. de; ABREU, M. F. de. Avaliação de métodos para protocolo de análise de resíduos sólidos para uso agrícola: pH e condutividade elétrica. In: XLIII Congresso Brasileiro de Química da Associação Brasileira de Química, Ouro Preto - MG. Livro de resumos do evento, referência: página 304 (A03 - 034)

FALCÃO, A. A.; ANDRADE, J. C. de; COSCIONE, A. R. A tomada de decisões em modelamento de reações: um exemplo didático. In: XLIV Congresso Brasileiro de Química, Fortaleza - CE. CD – ROM do evento, referência: nº 233 B

FALCÃO, A. A.; ANDRADE, J. C. de; ABREU, M. F. de. Seleção de métodos para análise de resíduos sólidos. In: XLIV Congresso Brasileiro de Química da Associação Brasileira de Química - Química e Humanismo, Fortaleza - CE. CD – ROM do evento, referência: nº 233 A

FALCÃO, A. A.; ANDRADE, J. C. de; ABREU, M. F. de. Caracterização de resíduos sólidos para aplicação agrícola. In: XXX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo - Solos, Sustentabilidade e Qualidade Ambiental, Recife - PE. CD – ROM do evento, referência: Audrey de Arruda Falcão

### 3. Livros

---

FALCÃO, A. A.; ANDRADE, J. C. de; ABREU, M. F. de. Análise química de resíduos sólidos para estudos agroambientais.  
(em andamento)

### 4. Experiência na área

---

Monitoria de Química Fundamental (Curso de Química - Bacharelado)  
Período: março a dezembro de 2000 (dedicação de 12 horas semanais)  
Local: Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara / SP.

Programa de Estágio Docente (PED II)  
Período: agosto de 2004 a janeiro de 2005  
Local: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química, Campinas / SP.

Estágio: Divisão de Produção (controle de qualidade / análises)  
Período: 14/01/2002 a 28/02/2002 (total de 268 horas)  
Instituição: Departamento Autônomo de Água e Esgotos de Araraquara / SP

Estágio: Laboratório Central (controle de qualidade de processo e produtos / análises)  
Período: 15/07/2002 a 14/01/2003 (dedicação de 40 horas semanais)  
Local: Alcoa Alumínio S/A – Poços de Caldas / MG

Estágio: Centro de Solos e Recursos Agroambientais (Laboratório: rotina e pesquisa)  
Período: 03/ 2003 a 03/ 2005  
Local: Instituto Agrônomo de Campinas / SP

Empresária Júnior - Gerente de Projetos e de Recursos Humanos  
Química Júnior Projetos & Consultoria - Extensão Universitária  
Período: março de 1999 a julho de 2002  
Instituição: Universidade Estadual Paulista - UNESP, Campus de Araraquara / SP.

Docente de Química (Ensino)  
Projeto CUCA - Curso Unificado (pré-vestibular) – Extensão Universitária  
Período: março de 2001 a julho de 2002 (dedicação de 10 horas semanais)  
Instituição: Universidade Estadual Paulista - UNESP, Campus de Araraquara / SP.

Agente da Inovação  
Agência de Inovação da UNICAMP, INOVA  
Período: desde janeiro de 2005  
Instituição: Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas / SP.

## RESUMO

ANÁLISE QUÍMICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS PARA ESTUDOS AGROAMBIENTAIS. A prática de utilizar resíduos orgânicos e inorgânicos como fertilizantes é cada vez mais importante na agricultura. Os riscos da disposição indiscriminada de resíduos no solo são associados principalmente com o transporte dos poluentes pela infiltração dos líquidos percolados, que são responsáveis pela contaminação do subsolo e das águas subterrâneas. Antes de ser usado na agricultura, o resíduo deve ser analisado para verificar se não contém substâncias incluindo microrganismos, em quantidades que possam ser prejudiciais ao solo e às águas subterrâneas. Há relativamente poucos métodos de referência para a análise química de tais resíduos. De uma maneira geral, os métodos recomendados para a análise dos resíduos são aqueles geralmente empregados para análises de solo. Assim o objetivo do presente projeto é avaliar e selecionar os métodos usados nas análises de solos que poderiam ser utilizados para caracterizar resíduos inorgânicos e orgânicos, solo e a mistura desses três. Isto torna possível analisar a viabilidade do uso agrícola de diferentes tipos de resíduos. Os métodos avaliados foram baseados nos procedimentos existentes e usados oficialmente nos EUA pela EPA (Agência de Proteção Ambiental) e no Brasil pelo IAC (Instituto Agrônomo de Campinas) para análises de solos. Os resultados deste estudo agroambiental permitem a avaliação das diferentes características químicas do resíduo, bem como o impacto em uma possível disposição no solo.



## **ABSTRACT**

**CHEMICAL ANALYSES OF SOLID WASTES FOR AGRO-ENVIRONMENTAL STUDIES.** The practice of using organic and inorganic wastes as fertilizers is an increasingly important agricultural practice. The risks of indiscriminate disposal of waste onto the soil are associated mainly with the transport of pollutants by the infiltration of percolated liquids, which are responsible for the contamination of the subsoil and underground waters. Before being used in agriculture, the waste must be analyzed to verify if it does not contain substances, including microorganisms, in amounts that can be harmful to the soil and to underground waters. There are relatively few reference methods for the chemical analysis of such wastes. In a general way, the methods recommended for analysis of wastes are those commonly employed for soil analyses. Thus, the objective of the present project is to evaluate and select methods used in soil analysis that could be used to characterize solid inorganic and organic wastes, soil and a mixture of these three. This makes it possible to analyze the viability of agricultural use of different types of waste. The methods evaluated were based on existing procedures used officially in the USA by the EPA (Environmental Protection Agency) and in Brazil by the IAC (Campinas Agronomy Institute) for soil analyses. The results of this agro-environmental study permit the evaluation of the different chemical characteristics of the waste, as well as their potential impact from possible disposal on soil.

## ÍNDICE

|  |      |
|--|------|
| Capa.....  | i    |
| Ficha catalográfica.....                                     | ii   |
| Banca examinadora.....                                       | iii  |
| Dedicatória.....   | iv   |
| Pensamento.....  | v    |
| Agradecimentos.....  | vi   |
| Curriculum vitae resumido.....                               | vii  |
| Resumo.....  | ix   |
| Abstract.....  | x    |
| Índice.....  | xi   |
| Lista de figuras.....  | xiii |
| Lista de tabelas.....  | xiv  |
| INTRODUÇÃO.....  | 1    |
| OBJETIVO.....  | 6    |
| CAPÍTULO I - A PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO PELO PROCESSO BAYER..... | 7    |
| A geração do “red mud”.....                                  | 11   |
| CAPÍTULO II - ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO.....           | 15   |
| Aplicação agrícola do biossólido.....                        | 19   |
| CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL.....                       | 21   |
| PARÂMETROS AVALIADOS.....                                    | 22   |
| 1. Determinação de pH.....                                   | 22   |
| Em água.....   | 23   |
| Em $\text{CaCl}_2$ .....                                     | 24   |
| Método EPA .....   | 25   |
| 2. Determinação da condutividade elétrica.....               | 26   |
| Em extrato 1:10 (m/v).....                                   | 26   |
| Em extrato 1:5 (v/v).....                                    | 27   |
| Em extrato 1:2 (v/v).....                                    | 28   |

|   |    |
|---|----|
| 3. Determinação da umidade a 60°C e dos sólidos voláteis .....                                | 29 |
| 4. Determinação de nitrogênio total.....  | 30 |
| Nitrogênio total.....   | 30 |
| 5. Determinação de nitrogênio inorgânico.....   | 34 |
| Nitrogênio inorgânico (método da destilação por arraste a vapor).....                         | 35 |
| 6. Determinação de carbono orgânico.....  | 39 |
| Método volumétrico.....   | 39 |
| 7. Abertura de amostras para medidas espectrofotométricas de absorção e emissão atômicas..... | 42 |
| Método EPA 3051.....  | 42 |
| Método EPA 3050 B.....  | 44 |
| 8. Determinação de sódio e potássio.....  | 45 |
| Fotometria de chama.....  | 46 |
| 9. Teores totais dos macronutrientes, micronutrientes e metais presentes.....                 | 48 |
| ICP-OES.....  | 48 |
| 10. Determinação de Cloro, na forma de cloreto .....  | 50 |
| Método potenciométrico direto, usando eletrodo seletivo.....                                  | 50 |
| 11. Determinação de Boro, na forma de borato.....   | 52 |
| Método colorimétrico da a zometina – H.....   | 52 |
| 12. Determinação de Flúor total, na forma de fluoreto .....                                   | 55 |
| Fusão com NaOH e determinação potenciométrica com eletrodo seletivo.....                      | 55 |
| 13. Determinação do potencial de neutralização.....   | 58 |
| Método da titulação potenciométrica.....  | 58 |
| 14. Determinação granulométrica.....  | 60 |
| Método da pipeta e do densímetro.....   | 61 |
| CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....  | 68 |
| CAPÍTULO V - CONCLUSÕES.....  | 78 |
| CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....   | 80 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1.</b> Fluxograma resumido do processo Bayer.....                        | 8  |
| <b>Figura 2.</b> Mina de Bauxita em Poços de Caldas / MG.....                      | 9  |
| <b>Figura 3.</b> Lago de rejeito da Alcoa Alumínio S/A - Poços de Caldas / MG..... | 12 |
| <b>Figura 4.</b> Fluxograma do processo de tratamento de esgotos da ETEJ.....      | 18 |
| <b>Figura 5.</b> Curva de calibração para potássio.....                            | 47 |
| <b>Figura 6.</b> Curva de calibração para sódio.....                               | 48 |
| <b>Figura 7.</b> Curva de calibração para boro.....                                | 55 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1.</b> Composição química característica do “red mud” gerado por algumas refinarias da Alcoa - Alumínio S/A..... | 13 |
| <b>Tabela 2.</b> Dados para programação do forno de microondas.....  | 43 |
| <b>Tabela 3.</b> Comprimentos de onda sugeridos para determinação por ICP OES, em condições de rotina.....                 | 49 |
| <b>Tabela 4.</b> Classificação das frações de partículas, de acordo com seu tamanho.....                                   | 60 |
| <b>Tabela 5.</b> Tempo necessário, a diferentes temperaturas, para sedimentação de partículas.....                         | 63 |
| <b>Tabela 6.</b> Fatores de correção da leitura do densímetro, de acordo com a temperatura da suspensão.....               | 64 |
| <b>Tabela 7.</b> Conversão da leitura do densímetro em frações argila ou (argila + silte)..                                | 65 |
| <b>Tabela 8.</b> Resultados obtidos para determinação de pH nos diferentes métodos testados.....                           | 70 |
| <b>Tabela 9.</b> Resultados obtidos para determinação da CE nos diferentes métodos testados.....                           | 71 |
| <b>Tabela 10.</b> Resultados obtidos para determinação da umidade e dos sólidos voláteis.....                              | 72 |
| <b>Tabela 11.</b> Resultados obtidos para determinação de nitrogênio.....  | 73 |
| <b>Tabela 12.</b> Resultados obtidos para determinação de carbono orgânico.....  | 74 |
| <b>Tabela 13.</b> Valores dos teores totais dos elementos.....   | 75 |
| <b>Tabela 14.</b> Valores para B, F, Cl e poder de neutralização.....  | 77 |
| <b>Tabela 15:</b> Resultados da análise granulométrica pelo método do densímetro.....                                      | 77 |
| <b>Tabela 16:</b> Métodos recomendados.....  | 79 |

## INTRODUÇÃO

O solo é definido como um material mineral e/ou orgânico, não-consolidado na superfície da terra, que serve como um meio natural para crescimento e desenvolvimento das plantas terrestres. A sua formação é influenciada por fatores genéticos e ambientais do material de origem, clima (incluindo efeitos de umidade e temperatura), macrorganismos, microrganismos e topografia, resultando em diferentes tipos de solos, com propriedades e características físicas, químicas, mineralógicas, biológicas e morfológicas peculiares (Curi *et al.*, 1993).

A aplicação de diferentes tipos de resíduos na agricultura é uma prática que está sendo utilizada tanto para benefício do solo, como para destino de grandes quantidades de rejeitos, mas para a avaliação do impacto ambiental dessa prática, além de se definir os níveis aceitáveis dos elementos e compostos no solo, é preciso que existam protocolos de análise apropriados para a caracterização química, tanto do solo como dos resíduos, e de mistura das matrizes.

Antes de ser utilizado na agricultura, o resíduo, de qualquer procedência, deve ser analisado para verificar se em sua composição não há substâncias e microorganismos em quantidades elevadas, que possam vir a prejudicar o solo e os aquíferos subterrâneos. Aqueles que não atenderem às especificações determinadas pelos órgãos responsáveis pelo controle ambiental, mesmo após tratamentos, não poderão ser utilizados, devendo ser disposto em locais apropriados, como os aterros sanitários.

No estado de São Paulo, esse material somente poderá ser utilizado em áreas agrícolas, se proporcionar um benefício para a cultura escolhida e se forem seguidos os critérios ambientais estabelecidos pela CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. A norma P 4.230 (Cetesb, 1999) estabelece os procedimentos, os critérios e os requisitos para elaboração de projetos, implantação e operação de sistemas de aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico, de despejos líquidos sanitários ou industriais, em áreas

agrícolas, visando atender as exigências ambientais. Lodos contendo metais em concentrações superiores aos limites estabelecidos pela norma, não são aceitáveis para aplicação em solo agrícola (Cetesb, 1999).

O monitoramento da área onde o resíduo foi aplicado, é importante para determinar se as condições de aplicação foram atendidas. Segundo a CETESB, deverão ser efetuadas as determinações necessárias para análise química do solo para fins de fertilidade, segundo métodos de análise de solos que são utilizadas pelo IAC – Instituto Agrônomo de Campinas. Para a caracterização do lodo, ressaltamos que a maioria dos métodos citados, também são os utilizados para análise de solos (Cetesb, 1999; Sabesp, 2005).

Os organismos são extremamente importantes na decomposição da matéria orgânica dos solos. Podemos chamar de matéria orgânica o material "morto" que sofrerá ação de outros organismos, numa seqüência de eventos que começa com animais maiores até chegar aos microscópicos, transformando a matéria orgânica em compostos que ficarão no solo por um determinado tempo até serem novamente aproveitados.

Esses compostos contêm nutrientes, que são elementos fundamentais para o desenvolvimento dos vegetais. Esses nutrientes são classificados em macronutrientes e micronutrientes, e a fertilidade dos solos refere-se à quantidade desses nutrientes que estão presentes nos solos. Dezesesseis elementos são considerados essenciais para o crescimento das plantas e estão divididos em dois grupos principais, os minerais e os não-minerais (Malavolta, 1976).

Os macronutrientes, carbono, hidrogênio e oxigênio participam da fotossíntese e são encontrados na atmosfera e na água, sendo chamados de nutrientes não-minerais. Os produtos da fotossíntese (carboidratos) são responsáveis pela maior parte do crescimento das plantas, por isso, quantidades insuficientes de dióxido de carbono, água ou luz, reduzem o crescimento das plantas. Os macronutrientes minerais, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre são fornecidos pelo solo.

Os micronutrientes minerais, boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco, são geralmente menos deficientes no solo e metabolizados em quantidades

menores pelas plantas. Quando não se encontram no solo, as folhas mostram partes amareladas e se deformam, podem aparecer torcidas e enrugadas ou encrespadas nas bordas. A pequena participação dos elementos minerais na constituição dos vegetais e o próprio termo "micronutrientes" podem sugerir menor grau de importância, mas todos são essenciais para o desenvolvimento e reprodução das plantas. O critério adotado para a separação é meramente quantitativo, uma vez que os micronutrientes desempenham suas funções no metabolismo vegetal, requerendo menores quantidades comparativamente à demanda de macronutrientes.

O nitrogênio é responsável pela cor verde da folhagem e é o principal elemento químico para formação de proteínas. O fósforo ajuda a formar raízes fortes e abundantes, contribui para formação e amadurecimento dos frutos e é indispensável na formação de sementes. O potássio está relacionado com a formação de talos fortes e vigorosos, além de proteger a planta de enfermidades. O cálcio ajuda no crescimento da raiz e do talo das plantas e também facilita a absorção dos nutrientes. O magnésio é o elemento principal na formação da clorofila, sem a qual as plantas não produzem carboidratos.

Todos os elementos essenciais são importantes para uma adequada fertilidade do solo e igualmente necessários para o desenvolvimento dos vegetais (Lopes, 1998; Malavolta, 1976).

Esse conjunto de informações, mostra a dependência das plantas com relação ao que está presente nos solos, por isso a utilização de resíduos de qualquer espécie na agricultura precisa ser exaustivamente planejada, com análises químicas, ensaios em laboratório, estudos em casa de vegetação, ensaios de campo, ou seja, todos os meios disponíveis devem ser utilizados para estudar a viabilidade de se aplicar um determinado resíduo no solo, que já tem suas características de origem.

Os resíduos sólidos industriais são originados das atividades dos diversos setores produtivos, tais como a metalúrgica, a química, a petroquímica, a papelaria, a alimentícia etc. São bastante variados, e podem ser representados por cinzas, lodos, óleos, resíduos alcalinos ou ácidos, plásticos, papéis, madeiras, fibras, borrachas, metais, escórias, vidros e cerâmicas, dentre outros. Tais resíduos são classificados com base na sua periculosidade e solubilidade (Pereira, 2001).



De acordo com a Norma Brasileira-NBR 10004 (ABNT, 1987 a), os Resíduos Classe I são perigosos, tendo periculosidade por inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade; os Resíduos Classe II são não-inertes, podendo ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água; e os Resíduos Classe III são inertes, não representando maiores problemas para a saúde pública ou riscos para o meio ambiente.

Durante o processamento industrial podem ser gerados todos os tipos de resíduos, o que recomenda atenção nos setores operacional e do ambiente industrial, a fim de evitar a mistura desses resíduos durante as atividades de acondicionamento, coleta, tratamento e destino final.

Atualmente, algumas indústrias brasileiras estão realizando programas internos para reciclagem dos seus resíduos sólidos, pois a segregação do material, ainda na fonte geradora, diminui o volume total de resíduos, reduz os custos operacionais e, em alguns casos, pode gerar uma nova receita para indústria. Entre os principais tipos de reciclagem estão as de material orgânico, para fabricação de compostos e fertilizantes; a de papel, cartões, cartolinas e papelões, para fabricação de papel reciclado; a de plásticos, cacos de vidro e metais, para uso na própria indústria ou fabricação de produtos recicláveis, como embalagens.

A incineração de resíduos sólidos industriais é uma alternativa para redução do seu volume, sendo bastante discutida. Os que a defendem consideram que é uma forma de eliminar possíveis riscos para a saúde pública, enquanto os que a combatem argumentam que a má operação dos incineradores pode ser uma nova fonte de poluição atmosférica (gases e material particulado).

A disposição dos resíduos em aterros industriais é muito utilizada, pois essas grandes escavações no terreno armazenam grande volume desse material. Contudo, os aterros sanitários precisam ser construídos e operados com grande segurança, para que não ocorra contato do material com o solo ou percolação de líquidos para o aquífero livre.

No caso de poluição do meio ambiente, próximo de aterros industriais, o responsável pelo empreendimento pode ter transtornos jurídicos para justificar esse passivo ambiental. Vale observar que as normas brasileiras de aterros de resíduos

perigosos e não perigosos estabelecem que, após o encerramento da capacidade do aterro, a empresa responsável deverá monitorar as águas subterrâneas por 20 anos e realizar a manutenção do mesmo (Bastos, 2003; Campos, 1999).

A utilização do lodo das Estações de Tratamento de Efluentes como condicionador de solos agrícolas é uma prática em diversos países como nos Estados Unidos, na Inglaterra, na Austrália e no Japão. Além do alto teor de matéria orgânica do lodo há ainda a presença de nutrientes essenciais à planta, como o Nitrogênio e o Fósforo.

É importante salientar que um resíduo só deve ser incorporado ao solo quando não prejudicar suas propriedades e características originais, mas beneficiar de algum modo a adaptação das culturas. Vários tipos de rejeitos podem ser incorporados ao solo, tais como os resíduos de estações de tratamento de esgotos, desde que sejam controlados e monitorados. Os riscos da disposição indiscriminada de resíduos no solo associam-se principalmente ao transporte de poluentes pela infiltração de líquidos percolados, responsáveis pela contaminação do subsolo e das águas subterrâneas nos locais de disposição.

## OBJETIVO

Este trabalho consiste na avaliação e seleção de métodos de análises de resíduos sólidos, para uso em análises de rotina de amostras para controle agroambientais. Os testes foram efetuados com dois tipos distintos de resíduos: um com características predominantemente inorgânicas (lama resultante do processamento da bauxita – “red mud”, cedido pela empresa Alcoa Alumínio S/A - Poços de Caldas / MG), e outro com características predominantemente orgânicas (lodo de esgoto, cedido pela estação de tratamento de esgotos de Jundiaí / SP), com possibilidade de serem incorporados ao solo. Os métodos avaliados foram baseados em procedimentos já existentes para análises de solos e lodos, como os métodos oficiais da US – EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América, do inglês: *US Environmental Protection Agency*) e os do Sistema IAC para avaliação da fertilidade de solos (Raij *et al.*, 2001 a). De maneira geral, os métodos recomendados para análise de resíduos orgânicos (lodos) são os empregados para análise de solos, mas para fins agroambientais existem poucas referências com relação às análises químicas. O presente trabalho propõe protocolos de análise que possam ser aplicados indistintamente para a caracterização química, tanto dos resíduos orgânicos e inorgânicos, como do solo, e da mistura dessas matrizes.

## **CAPÍTULO I**

### **A PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO PELO PROCESSO BAYER**

A bauxita que se forma em regiões tropicais e subtropicais, por ação do intemperismo sobre aluminossilicatos, é o minério de maior importância industrial na obtenção do alumínio e de outros compostos de alumínio; é um mineral heterogêneo formado de hidróxidos de alumínio hidratados contendo impurezas.

Bauxita é uma rocha residual na qual a alumina tri-hidratada e mono-hidratada predominam na forma dos minerais de gibsite, boemita e diásporo. A gênese da bauxita ocorre quando silicatos de alumínio, cálcio, potássio e sódio são atacados pelo ácido carbônico provenientes de chuvas e ácidos orgânicos provenientes de plantas, bactérias e outros organismos formando carbonatos alcalinos, hidróxidos e silicatos de alumínio hidratados. O minério extraído em diferentes partes do mundo difere na mineralogia de óxidos de alumínio e no conteúdo de impurezas tais como kaolinita, quartzo, hidróxidos de ferro, entre outros.

Os teores destes componentes na bauxita são parâmetros determinantes na qualidade do minério; baixos teores de óxido de ferro aumentam a filtrabilidade da pasta; altos teores de sílica aumentam o custo do processo, uma vez que parte desta sílica, a chamada sílica reativa na forma de kaolinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), reage com a soda cáustica formando precipitados insolúveis descartados.

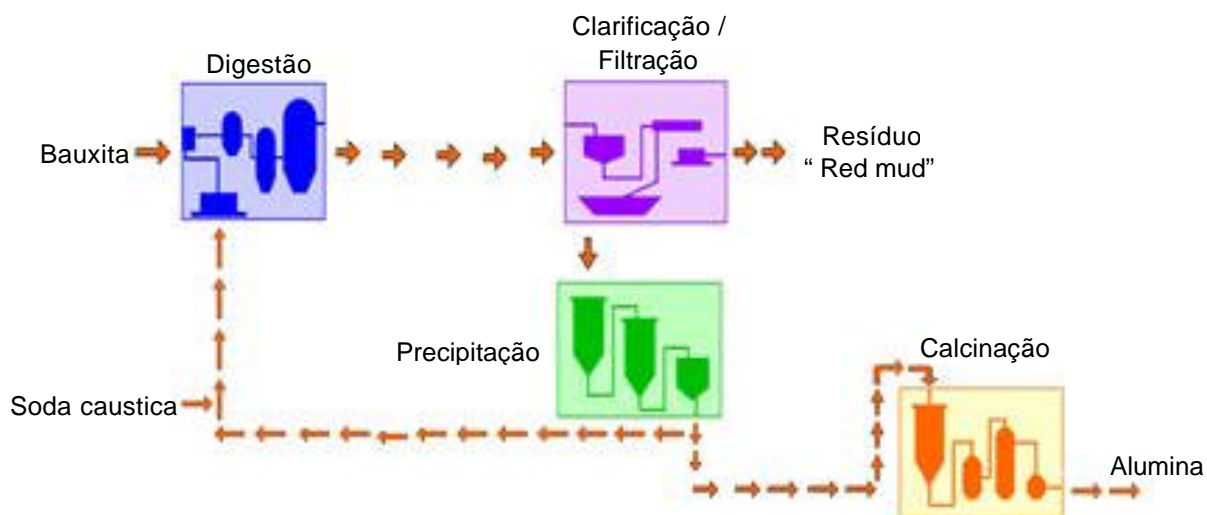
Após a lavra, a bauxita é transportada para a fábrica de alumínio em seu estado natural, iniciando-se a primeira reação química da série que viabilizará a obtenção da alumina/alumínio através da moagem da bauxita e incorporação de solução de soda cáustica transformando a matéria prima em uma pasta com alta concentração de sólidos, que será aquecida sobre pressão e receberá novas adições

de soda cáustica subsequentes, formando uma solução que passa por processos de sedimentação e filtração para eliminar impurezas.

Essa solução livre de impurezas está pronta para a produção do óxido de alumínio (também chamado de alumina). Em equipamentos chamados precipitadores, o hidróxido de alumínio (também chamado de alumina trihidratada ou hidrato) contido na solução precipita-se através do processo chamado de "cristalização por semente". Esse material depois de cristalizado, lavado e seco por meio de aquecimento é o primeiro produto do processo de produção do alumínio: a alumina, pó branco e refinado, de consistência semelhante ao açúcar.

A Alcoa Alumínio S/A em Poços de Caldas - MG, utiliza-se do Processo Bayer, ilustrado na Figura 1, para a produção de alumina e do processo eletrolítico para a produção de alumínio.

A bauxita proveniente da região do Planalto de Poços de Caldas contém alto conteúdo em gibsita ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), o que a torna economicamente viável para a produção do alumínio. Ao contrário da boemita e do diásporo, a gibsita necessita de baixas temperaturas (140 a 150°C) e pressões (300 a 500 kPa) para o seu processamento. Outros constituintes percentualmente importantes da bauxita desta região são os óxidos de ferro, silício e titânio.



**Figura 1:** Fluxograma resumido do processo Bayer.

Fonte: Alcoa, 2005.

Outra característica fundamental da bauxita na região de Poços de Caldas é o teor de alumina que chega a aproximadamente 52% para alumina total e 44% para alumina disponível e cor variando do branco, creme, amarelo, cinza, rosa e marrom para o vermelho em função do estado de hidratação e do tamanho de partículas dos minerais de ferro.

As jazidas de bauxita existentes no planalto de Poços de Caldas estão localizadas em um maciço alcalino que ocupa uma área aproximada de 1600 km<sup>2</sup>, e encontram-se superficialmente, com profundidade média de 4,5 m, o que possibilita sua extração a céu aberto.

Encontrada ocorrência de bauxita no solo a delimitação da jazida é feita através de sondagens. Uma amostra representativa é retirada de cada metro perfurado para análise química e a partir desta delimita-se o corpo de minério (pontos de sondagem adjacentes com parâmetros desejáveis para a lavra, teores de sílica e alumina disponível ou aproveitável) e estima-se seu volume e massa.

A extração da bauxita utilizada na planta da Alcoa Alumínio em Poços de Caldas é realizada em diferentes frentes de mineração; nestas áreas retroescavadeiras “garimpam” o minério que é transportado e depositado por caminhões em pátios intermediários próximos a mina de onde é direcionado para o pátio da fábrica de alumínio, a Figura 2 ilustra uma mina de bauxita.



**Figura 2:** Mina de bauxita em Poços de Caldas / MG.

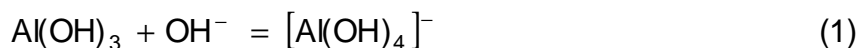
Fonte: Alcoa, 2005.

Análises químicas são realizadas em laboratório para controle de qualidade do minério e do produto final. As áreas de mineração de onde a bauxita é extraída são reflorestadas com espécies nativas arbóreas, arbustivas e herbáceas da região após a retirada do minério, trabalho realizado com o suporte do CEPA - Centro de Estudos e Pesquisas Ambientais da Alcoa (Figueiredo, 2000; Alcoa, 2005).

Antes da digestão, a etapa de moagem da bauxita é necessária para que o ataque da soda cáustica à alumina disponível na matéria-prima seja eficiente, uma vez que a moagem aumenta a área superficial da bauxita suscetível ao ataque cáustico.

A bauxita estocada no pátio da fábrica é transportada, através de pás-carregadeiras para a tremonha onde ocorre uma classificação bruta do minério através da retirada de grandes rochas e vegetais. Da tremonha a bauxita cai por gravidade em uma esteira de avental que a descarrega na correia transportadora que conduz a bauxita até o moinho de martelos. Durante este percurso, eletroímãs existentes ao longo da esteira retiram componentes metálicos brutos indesejados na matéria-prima. Na entrada do moinho de martelos, a bauxita recebe as primeiras quantidades de soda cáustica, através da adição de uma solução diluída de NaOH, a uma temperatura de 75°C, proveniente de outras etapas do processo. A moagem da bauxita prossegue no moinho de barras onde novas quantidades de licor usado são adicionadas ao minério formando uma pasta de bauxita. Esta pasta é estocada e homogeneizada em tanques cilíndricos, até passar para a próxima etapa do processo, a digestão.

A etapa da digestão tem como objetivo, primeiramente, a dissolução da alumina contida na bauxita em uma solução de hidróxido de sódio para formar o aluminato de sódio, a uma temperatura de aproximadamente 145°C e uma pressão de 300 kPa. A dissolução da alumina ocorre através da reação química (1).



Em temperaturas próximas a 145°C, a dissolução do óxido de alumínio na forma de aluminato de sódio é extremamente rápida. Esta reação de dissolução é

reversível, sendo a reversibilidade fortemente dependente da temperatura e da concentração da solução de hidróxido de sódio.

Outra reação química que ocorre durante a etapa da digestão é a reação (2) de dessilicação. Nesta reação, a sílica reativa existente na forma de kaolinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e outros silicatos de alumínio, é dissolvida em soda cáustica, formando aluminato de sódio e silicatos de sódio solúveis. A solução resultante, rica em silicatos, é instável; ocorrendo a precipitação da sílica na forma de complexos de silicatos de sódio e alumínio, denominados produtos de dessilicação. A concentração de sílica reativa na bauxita e a temperatura de reação determinam a quantidade de produtos de dessilicação formada. Estes parâmetros devem ser rigidamente controlados para que o teor final de sílica na alumina e, conseqüentemente, a pureza do produto sejam bem especificados.



## A geração do “red mud”

A etapa de clarificação consiste na separação do licor verde (solução de aluminato de sódio) dos sólidos. Esta separação é realizada através de lavadores, espessadores e filtração. O objetivo principal desta etapa é produzir uma solução pura de aluminato de sódio dissolvido em soda cáustica (licor verde) para a etapa seguinte do processo, a precipitação.

Nos espessadores, a suspensão recebe adição de um flocculante, a lama precipita no fundo dos espessadores e o licor é clarificado. A lama passa então para os lavadores onde com adição de outro flocculante é lavada e através de filtração retira-se o máximo de soda cáustica possível (Gois, *et al.*, 2003).

A solução de aluminato de sódio dissolvido em soda cáustica passa para a etapa de precipitação e o resíduo do processamento da bauxita, também chamado de “red mud”, retido nos lavadores, é bombeado até os lagos de rejeitos, ilustrados



na Figura 3. Estes lagos são construídos apropriadamente para minimizar o impacto ambiental devido à deposição dos resíduos.

Os lagos mais antigos da empresa estão localizados sobre terrenos abaixo dos quais não existem lençóis freáticos, apenas poços artesianos, o que minimiza a poluição ambiental.

Os lagos mais recentes são denominados “lagos de drenagem” e possuem uma camada de areia, na qual um sistema de tubulação é destinado à recuperação da água drenada pelo solo e uma camada impermeabilizante de argila, que protege o solo original de qualquer tipo de contaminação.



**Figura 3:** Lago de rejeito da Alcoa Alumínio S/A - Poços de Caldas / MG.

Fonte: Alcoa, 2005.

A composição química e características do resíduo do processamento da bauxita dependem do minério do qual é derivado e também do processo e condições de fabricação ao qual a bauxita foi submetida para extração da alumina. Pode também ser afetado pela granulometria do minério de bauxita e pela água utilizada no processo industrial. A composição química de várias amostras de resíduo de bauxita de fábricas da Alcoa localizadas em diversos países estão apresentadas na Tabela 1. O enriquecimento de  $\text{FeO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  no resíduo, é devido à retirada de parte do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  da sua composição. No entanto, de modo geral, no processo de fabricação de alumina, somente 35% do alumínio da bauxita, é extraído, permanecendo no resíduo, quantidade considerável deste elemento (Ferreira, 2001).

**Tabela 1:** Composição química característica do “red mud” gerado por algumas refinarias da Alcoa - Alumínio S/A.

| Local     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO   | Na <sub>2</sub> O |
|-----------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-------|-------------------|
|           | -----%                         |                                |                  |                  |       |                   |
| Austrália | 15-20                          | 25-40                          | 20-30            | 2-4              | 2-4   | 1,5-3             |
| Alemanha  | 22-28                          | 25-35                          | 6-16             | 8-24             | 0,5-4 | 4-9               |
| Brasil-MG | 14,2                           | 48,9                           | 7,3              | 9,7              | -     | -                 |
| Brasil-MG | 19,6                           | 25,4                           | 24,0             | 5,3              | 4,8   | 6,2               |
| EUA       | 16-20                          | 30-40                          | 11-14            | 10-11            | 5-6   | 6-8               |
| Grécia    | 14,9                           | 47,0                           | 7,5              | 5,5              | -     | -                 |
| Hungria   | 14,2                           | 50,5                           | 13,0             | 7,8              | 3,5   | 5,5               |
| Jamaica   | 15,0                           | 51,5                           | 1,7              | 6,7              | 7,0   | 0,9               |
| Japão     | 17-20                          | 39-45                          | 14-16            | 2,5-4            | -     | 7-9               |
| Rússia    | 28,4                           | 22,8                           | 17,0             | 4,3              | 0,7   | 10,8              |
| Suriname  | 24,3                           | 33,4                           | 16,0             | 3,6              | 5,0   | 8,0               |
| Índia     | 21,0                           | 32,2                           | 7,73             | 12,9             | 3,29  | 4,86              |

Fonte: Ferreira, 2001.

A etapa de precipitação corresponde ao processo inverso do que é realizado durante a etapa de digestão da bauxita. No processo de precipitação objetiva-se recuperar o hidrato que foi dissolvido na solução de soda cáustica durante a etapa de digestão. Esta recuperação é possível devido ao caráter reversível da reação (1) que ocorre na etapa de digestão apresentada anteriormente.

Como visto anteriormente, o sentido da reação depende fortemente da temperatura e da concentração dos reagentes/produtos. Isto porque, para uma determinada temperatura existe uma concentração máxima de aluminato de sódio que pode ser dissolvido na solução de soda cáustica (ponto de saturação).

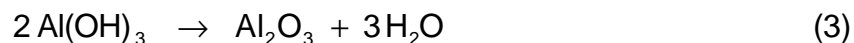
Antes de seguir para a etapa de precipitação, a solução de aluminato de sódio dissolvido em soda cáustica, passa por trocadores de calor. Através da troca térmica faz-se, basicamente, o resfriamento da solução clarificada e o aquecimento da

solução proveniente da etapa de precipitação, que será adicionada na digestão da pasta de bauxita novamente.

A solução de aluminato de sódio dissolvido em soda cáustica que chega à etapa de precipitação já passou pela troca térmica, e encontra-se resfriada e concentrada. No entanto, nestas condições, precisaria de um longo tempo de residência nos precipitadores até que a cristalização do hidróxido de alumínio (hidrato) se efetivasse. Desta forma, para se reduzir este tempo de cristalização, adiciona-se à solução de aluminato de sódio dissolvido em soda cáustica alguns cristais já formados de hidrato, denominados “sementes de cristalização”. As sementes possuem granulometrias variadas e são extraídas do próprio processo de precipitação nos classificadores.

A classificação é realizada em três etapas, originando-se as sementes primárias, secundárias e terciárias, que se diferenciam pela granulometria dos seus cristais: grossos, médios e finos, respectivamente. As quantidades utilizadas de cada um dos tipos de sementes determinam algumas das características finais da alumina calcinada, como, por exemplo, a sua granulometria.

A calcinação é última etapa do processo Bayer e objetiva transformar todo o hidrato cristalizado, durante a precipitação, em alumina. Esta transformação é realizada através do aquecimento do hidróxido de alumínio até temperaturas superiores a 1000°C. A decomposição térmica do hidrato em alumina é caracterizada pela retirada das três moléculas de água que compõem a estrutura do hidróxido, como mostra a reação (3).



A alumina formada a partir da evaporação das moléculas de água do hidrato pode apresentar diferentes estruturas cristalinas, de acordo com as condições de calcinação (temperaturas de secagem) utilizadas, resultando em diferentes produtos com aplicações variadas.

Após ser calcinada, a alumina com característica para redução segue para as salas de cubas, onde passará por uma redução eletrolítica, produzindo alumínio.

## **CAPÍTULO II**

### **ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO**

As estações de tratamento de esgoto (ETE) de um modo geral são constituídas de diversas unidades, usualmente na forma de tanques, cada uma desempenhando uma ou mais funções específicas. No entanto, as unidades são operadas de maneira integrada, formando um sistema de tratamento para atingir o objetivo comum que é a remoção de determinados constituintes do esgoto, principalmente para a recuperação da qualidade da água.

O tratamento de esgoto, efetuado pelas ETE, é uma simulação dos fenômenos que ocorrem na natureza, no solo e na água. Esses fenômenos podem ser de origem física, química ou biológica. A maior diferença é que nas ETE esse tratamento pode ser efetuado sob condições controladas, em um período de tempo menor e sem alguns inconvenientes sanitários e ambientais que ocorrem quando o esgoto é lançado “in natura”, sem controle.

Os métodos de tratamento utilizam fenômenos físicos, químicos e biológicos. Exemplo de fenômeno físico é o que ocorre em tanques, bacias ou lagoas de sedimentação (sedimentadores de lodo orgânico ou biológico) e caixas de areia (desarenadores); nesse caso, não ocorrem reações ou transformações que modifiquem a natureza do material sólido em questão (lodo ou areia), apenas sua separação. Quando ocorrem fenômenos químicos ou biológicos nesses tanques, devido a reações ou transformações, estes são denominados reatores, nos reatores ocorrem modificações na natureza dos constituintes dos esgotos. Os reatores químicos caracterizam-se por reações que ocorrem entre substâncias químicas diferentes, existentes nos esgotos ou adicionadas nos tanques. Já nos reatores biológicos, tais reações ocorrem com a interferência de microorganismos, que

participam ativamente no decréscimo da matéria orgânica, e outros constituintes que se deseja remover (Campos, 1999).

Uma estação de tratamento de esgoto, deve estar situada nas proximidades de um corpo receptor, que pode ser um lago, uma represa, ou um curso d'água qualquer. O esgoto que chega na estação é chamado "esgoto bruto" e escoar por um tubo de grandes dimensões chamado "interceptor".

Na entrada da estação de tratamento de esgoto, geralmente existe uma estação elevatória que bombeia o esgoto para cima até o nível superficial onde começa o tratamento.

O primeiro procedimento consiste em reter os materiais maiores tais como galhos de árvores, objetos conduzidos e arrastados pelo caminho, os quais ficam presos nos sistemas de gradeamento que possui malhas com espaçamentos diferentes em vários níveis. A seguir o esgoto passa pelos desarenadores ou caixas de areia para a retirada dos materiais sólidos granulares.

O próximo passo ocorre nos decantadores primários onde as partículas sólidas sedimentam no fundo do tanque. Entretanto, algumas partículas são muito pequenas e não possuem peso suficiente para precipitarem. Por isso, geralmente na entrada da estação de tratamento de esgoto, é adicionada uma substância coagulante a fim de unir essas partículas formando outras maiores e mais densas que consigam sedimentar com seu peso próprio no decantador.

No decantador o movimento da água não deve sofrer muita turbulência para facilitar a sedimentação. Os sedimentos acumulados no fundo do decantador são denominados "lodos" e são retirados pelo fundo do tanque, encaminhados para reatores.

Nestes reatores as bactérias e microorganismos consomem a matéria orgânica constituinte do lodo. Assim ocorre uma diminuição do volume do lodo que pode ser encaminhado para filtros prensa e câmara de desidratação onde ocorre uma diminuição ainda maior de seu volume e daí é encaminhado para aterros sanitários ou é utilizado na agricultura.

Em estações onde o tratamento primário é suficiente o processo termina nesta etapa. No caso da necessidade do tratamento secundário, o esgoto é levado do

decantador primário para tanques de aeração onde ocorre o tratamento por "lodos ativados" que nada mais é do que a recirculação do lodo acumulado no decantador secundário. No decantador secundário há novamente a sedimentação, o lodo restante também chamado de biossólido é sedimentado no fundo e, a seguir, a água já tratada é despejada no corpo receptor, que em geral, é um rio ou lago. O escoamento até o corpo receptor é feito por uma tubulação denominada emissário (Sperling, 1996; Campos, 1999; Bastos, 2003).

A estação de tratamento de esgotos de Jundiaí (ETEJ), construída pela CSJ – Companhia Saneamento de Jundiaí (CSJ, 2005) e inaugurada em 1998, possui duas lagoas de aeração e quatro de decantação. Foi a primeira no Brasil a utilizar ar difuso em lagoas com difusores flutuantes de membrana. É um sistema moderno e robusto que não emite aerossóis, respeitando a população vizinha.

Apesar de Jundiaí ter cerca de 330 mil habitantes, toda essa estrutura de saneamento também atende um grande parque industrial, totalizando uma carga equivalente a uma população de um milhão de habitantes.

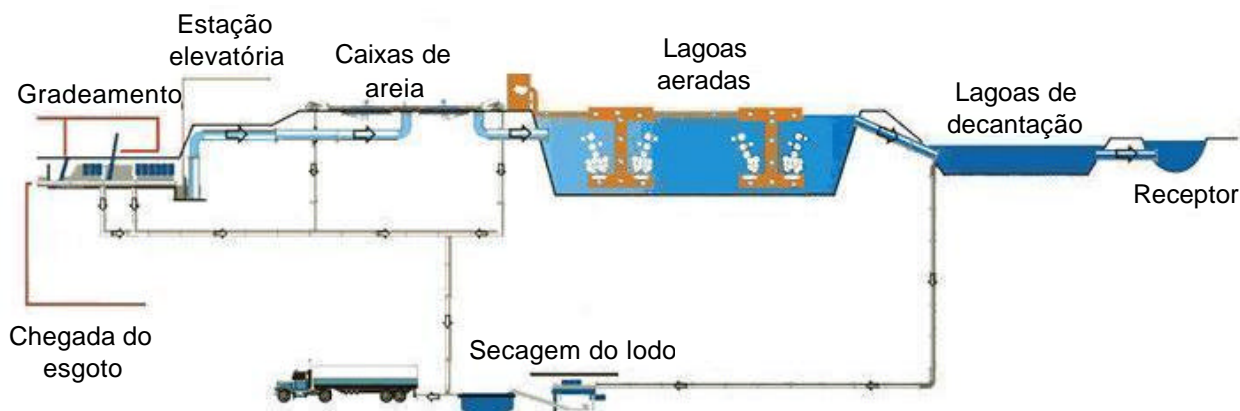
A ETEJ demandou investimentos da ordem de R\$ 20 milhões e poderia tratar os resíduos de uma cidade com um milhão de habitantes (sem indústrias).

Ela faz parte do processo de recuperação do Rio Jundiaí (menor e mais poluída bacia do Estado de São Paulo) e foi construída pela iniciativa privada. O DAE-Departamento de Águas e Esgotos de Jundiaí, realizou um processo licitatório e concedeu a construção e a operação (por 20 anos) à empresa vencedora, a CSJ. A empresa ganhadora da concorrência construiu a ETEJ onde passou a tratar os esgotos residenciais, comerciais e industriais do município de Jundiaí.

A Estação tem quase 500 mil metros quadrados, sendo a maior do interior do Estado de São Paulo. Há ainda uma área para que ela possa ser ampliada para o dobro do tamanho. Mas, já de início, a Estação trata 100% do esgoto coletado na cidade. Jundiaí é a primeira cidade a atingir a marca. A coleta do esgoto que vai para a Estação já ultrapassa 90% do total produzido na cidade.

O tratamento de esgoto traz muitas vantagens para as regiões atendidas, como a redução de doenças transmitidas pelo esgoto, e a atração de empresas ecologicamente responsáveis para o local.

O esgoto chega até a ETEJ através de interceptores com diâmetros variados desde 0,30 m a 2,00 m de diâmetro, de origem doméstica ou industrial. O esgoto que chega na estação de tratamento passa por cinco etapas de tratamento, a Figura 4 ilustra o tratamento de esgotos da ETEJ (CSJ, 2005).



**Figura 4:** Fluxograma do processo de tratamento de esgotos da ETEJ.

Fonte: CSJ, 2005.

O gradeamento é a primeira etapa do tratamento, existem dois níveis de plataformas com grades de diferentes espaçamentos que fazem a retenção de sólidos grosseiros, que chegam na estação, como plásticos, garrafas, panos, etc.

Logo em seguida o esgoto é direcionado a um tanque de bombeamento de esgoto bruto, através da estação elevatória. Neste local existem bombas submersas, com capacidade para bombear até 750 litros por segundo cada uma delas e lançar o esgoto para outra etapa do tratamento.

A próxima etapa são as caixas de remoção de areia, que estão situadas antes das lagoas de tratamento. Estas caixas são conhecidas como desarenadores. Como o próprio nome diz, nesta caixa a areia que é conduzida juntamente com o esgoto permanece retida para evitar o assoreamento das lagoas.

Nas lagoas aeradas vai ocorrer uma intensa formação de flocos (floculação), estas lagoas de aeração são responsáveis por boa parte da eficiência da remoção das cargas orgânicas.

Nelas, o esgoto recebe muito oxigênio, através de sopradores que produzem na massa de água, minúsculas bolhas de ar, para que as bactérias e outros microorganismos que degradam o esgoto utilizem o oxigênio dissolvido e se mantenham vivos. A aeração é um método natural, portanto não são administrados produtos químicos para ocorrer a floculação. O esgoto permanece neste local por quatro dias.

Após a formação dos flocos, o esgoto é conduzido às lagoas de decantação permanecendo por mais um dia, o que promove a separação entre a porção sólida (lodo) e líquida do esgoto.

O lodo gerado, também chamado de biossólido, se deposita no fundo destas lagoas, que posteriormente será tratado e disposto para secagem e destino final, uma de suas utilizações poderá ser como condicionador de solos na agricultura.

O esgoto tratado, parte líquida, é conduzido ao rio Jundiá que recebe todo o efluente da ETEJ com características consideradas de bom padrão, visto que atinge uma eficiência em torno de 93 a 95 % de remoção da carga orgânica poluidora (Campos, 1999; DAE, 2005; CSJ, 2005).

## **Aplicação agrícola do biossólido**

O lodo processado proveniente das ETE, permitindo o seu manuseio de forma segura na agricultura é denominado de biossólido. Para a sua disposição final devem ser considerados alguns aspectos, a sua produção, a qualidade (metais e microorganismos), o seu grau de umidade, condições do solo, taxa de aplicação e culturas agrícolas recomendadas (Bettiol e Camargo, 2000).

Normalmente, o lodo de esgoto estritamente doméstico possui uma quantidade baixa de metais potencialmente tóxicos, mas quando esgotos industriais e águas de chuva entram no sistema de captação do esgoto urbano, este pode ter sua concentração de metais aumentada significativamente.

Para aplicação dos biossólidos na agricultura é necessário regulamentar essa atividade, fixando as condições e restrições de forma que a aplicação seja realizada



de maneira segura para a população e o ambiente (Bettiol e Camargo, 2000; Andrade, 2004).

Com o crescente aumento da população, uma grande quantidade do lodo de esgoto é esperada para os próximos anos. Desta forma, para o projeto de novas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), torna-se necessário considerar o destino a ser dado ao lodo gerado, bem como avaliar a composição química desse material, pois a disposição de lodos contendo metais potencialmente tóxicos acima dos limites estabelecidos pela CETESB no Estado de São Paulo, não poderão ser utilizados na agricultura. No entanto, mesmo que acondicionados em aterros, pode-se prever no futuro a necessidade de reutilização dessas áreas, o que implica na sua remediação, mesmo que para fins não estritamente agrícolas (Cetesb, 1999).

## CAPÍTULO III

### PARTE EXPERIMENTAL

Foram utilizados nesse trabalho reagentes de grau analítico e água destilada / deionizada. As soluções estoque e os extratos dos resíduos foram estocados em frascos de polietileno, em geladeira. As composições das soluções padrão estoque foram verificadas a cada 15 dias e as medidas no extrato foram efetuadas o mais rápido possível, não ultrapassando um período de estocagem maior que sete dias.

As transferências de volume foram efetuadas com equipamentos volumétricos apropriados e calibrados. Todas as pesagens foram efetuadas em balanças apropriadas e calibradas, em papel manteiga ou navícula. Todo o material foi previamente lavado e seco, depois de ficar em banho de ácido nítrico 10% (v/v).

Foram avaliados o resíduo inorgânico ("red mud"), proveniente da extração de óxido de alumínio do minério bauxita, que foi cedido pela Empresa Alcoa Alumínio S/A, localizada em Poços de Caldas - MG, o resíduo orgânico foi proveniente do tratamento de esgoto da ETE (Estação de Tratamento de Esgoto) de Jundiaí e uma amostra de solo da região de Piracicaba - SP. As amostras de resíduos foram coletadas seguindo a Norma Brasileira-NBR 10007 (ABNT, 1987 b) para amostragem de resíduos.

As amostras foram preparadas de acordo com as determinações a serem realizadas. Para as determinações de pH, condutividade elétrica, umidade, e nitrogênio inorgânico foram utilizadas as amostras "in natura", ou seja, a amostra com a umidade de campo, que foi conservada em geladeira.

Para as demais determinações, a amostra foi seca a 60 – 65<sup>0</sup>C, moída em almofariz e peneirada (0,500 mm – Mesh 35 - ASTM). Os detalhamentos experimentais serão fornecidos no formato de protocolos.

As medidas analíticas foram realizadas em equipamentos de uso em rotina do IAC. Essencialmente, foram usados um pHmetro Metrohm, provido de eletrodo de vidro combinado, modelo 692 pH / “Ion meter”, um fotômetro de chama Micronal, modelo B 256 e um ICP OES (espectrofotômetro de emissão atômica) Jobin Yvon, modelo JY 50P, usando as linhas de emissão características de cada elemento. As amostras foram abertas em um forno de microondas CEM, modelo MDS – 2000. As análises de nitrogênio foram realizadas em destiladores a vapor, da marca Micronal.

Foram realizadas análises por fluorescência de Raio-X na Unicamp, em um espectrômetro de fluorescência de Raio-X por energia dispersiva da marca Shimadzu, para uma varredura inicial dos componentes das amostras. Todos os equipamentos foram, previamente calibrados antes da realização das medidas.

## **PARÂMETROS AVALIADOS**

Os procedimentos analíticos testados e comparados são os propostos pelo sistema IAC de análise, pela US-EPA e por outros procedimentos modificados de uso comum em laboratórios de análise de solo.

### **1. Determinação de pH**

---

A determinação de pH em resíduos é importante, pois esta propriedade é um indicador das suas condições químicas. A acidez (ou alcalinidade) interfere na forma como os vários elementos químicos essenciais ao desenvolvimento vegetal estão disponíveis, favorecendo ou não a sua liberação para uso pelas plantas. No solo funciona como um indicador da acidez, representado pela atividade do íon  $H^+$  que corresponde ao hidrogênio dissociado existente em solução, em equilíbrio com a acidez da fase sólida. Sua determinação é feita através de eletrodos mergulhados em uma suspensão de solo (ou resíduo) em água ou em cloreto de cálcio e medida

com potenciômetro, devidamente calibrado, usando eletrodo de vidro combinado (Quaggio e Raij, 2001; Camargo *et al.*, 1986; Lopes, 1998).

Do ponto de vista químico, os ácidos são substâncias que, em solução, liberam prótons (íons hidrogênio), ao contrário, bases são substâncias receptoras de prótons. Os ácidos podem ser classificados em fortes, quando se dissociam completamente, enquanto os fracos, parcialmente. Em solos, a maior parte do hidrogênio não está dissociada, daí o seu comportamento de ácido fraco. Em solos muito ácidos ocorre a dissolução do alumínio, que passa a ser um componente importante da acidez dos solos, sendo um dos responsáveis pelos efeitos desfavoráveis da acidez sobre os vegetais, por ser um elemento fitotóxico (Quaggio, 2000; Raij, 1991).

- Em água

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método é utilizado na rotina do IAC.

### Reagentes

1. Soluções - tampão para calibração (pH 4,00 e 7,00).
2. Água deionizada.

### Procedimento

1. Pesar uma massa de 10,00 g ( $\pm$  1 mg) de resíduo ou solo “in natura”, em um frasco plástico com tampa. Adicionar 50,0 mL de água deionizada.
2. Colocar o frasco plástico tampado em um agitador com movimento circular horizontal a 220 rpm por 5 minutos. Após agitação da mistura deixar em repouso por 15 minutos.

### 3. Em seguida, realizar as medidas do pH.

- Em  $\text{CaCl}_2$

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos.

O pH determinado em água está sujeito a quantidades de sais variáveis no solo, que mesmo em pequenos teores, afetam o valor do pH. A solução proposta para não ocorrer esse problema é a determinação do pH em soluções salinas, que permite nivelar o efeito dos sais em solos não salinos. O método foi descrito de acordo com o proposto por Quaggio e Raij. (2001).

#### Reagentes

1. Soluções - tampão para calibração (pH 4,00 e 7,00).
2. Solução de cloreto de cálcio  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ : Dissolver 1,47 g ( $\pm 1 \text{ mg}$ ) de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em água destilada. Diluir a 1,0 L de solução. Observação: O pH dessa solução deve estar entre 5,00 e 5,50. Se não estiver, deve ser ajustado com soluções diluídas de HCl ou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

#### Procedimento

1. Transferir, com cachimbo,  $10 \text{ cm}^3$  de resíduo ou solo seco a  $60^\circ\text{C}$  para frasco plástico com tampa. Adicionar 25,0 mL da solução de cloreto de cálcio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Cachimbo é um utensílio calibrado, utilizado para medir volume de materiais sólidos, por exemplo, solos. Pode substituir a balança nas medidas de quantidades de amostra, em procedimentos de rotina (Andrade *et al.*, 2001).

2. Deixar 15 minutos em repouso. Colocar o frasco plástico tampado e agitar a mistura em um agitador com movimento circular horizontal a 220 rpm por 10 minutos. Após a agitação, deixar em repouso por 30 minutos.
3. Em seguida, sem agitar, realizar as medidas do pH.

- Método EPA

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito de acordo com o procedimento da EPA 9045 C (EPA, 1995).

### Reagentes

1. Soluções - tampão para calibração (pH 4,00 e 7,00).
2. Água deionizada

### Procedimento

1. Pesar uma massa de 20,00 g ( $\pm 1$  mg) de resíduo ou solo “in natura” em frasco plástico com tampa. Adicionar 20,0 mL de água deionizada (se o resíduo apresentar-se numa forma pastosa, adicionar mais 20,0 mL de água deionizada).
2. Colocar o frasco plástico tampado e agitar a mistura em um agitador com movimento circular horizontal a 220 rpm por 5 minutos. Após agitação, deixar em repouso por 15 minutos (amostras de resíduo - condição 1) ou 60 minutos (amostras de solo - condição 2).

## 2. Determinação da condutividade elétrica

---

Os sais solúveis ocorrem em quantidades variáveis no solo, por exemplo, em condições de clima árido e semi-árido onde a disponibilidade de água no solo é menor que a evaporação, pode haver acúmulo de sais no solo.

Um excesso de sais prejudica a germinação, desenvolvimento e produtividade das plantas, pois exige da planta um gasto maior de energia para absorção de água do solo, prejudicando seus processos metabólicos.

A medida da condutividade elétrica (CE) apresenta uma estimativa da quantidade total de sais presentes na solução (resíduo-água ou solo-água), levando-se em consideração que a resistência para passagem de corrente elétrica diminui com o aumento da concentração de sais (Raij *et al.*, 2001 b).

- Em extrato 1:10 (m/v)

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito de acordo com o proposto por Camargo *et al.* (1986).

### Reagentes

1. Água deionizada.

### Procedimento

1. Pesar uma massa de 5,00 g ( $\pm 1$  mg) de resíduo ou solo “in natura” em frasco plástico com tampa. Adicionar 50,0 mL de água deionizada.

2. Colocar o frasco plástico tampado e agitar a amostra em um agitador com movimento circular horizontal a 220 rpm por 30 segundos. Após agitação, deixar em repouso por 30 minutos. Repetir esse procedimento por 5 vezes.
3. Em seguida, sem agitar, realizar as medidas da CE. Ligar aparelho com uma hora de antecedência. Antes de realizar as medidas, lavar a célula de condutividade três vezes com água deionizada e então enchê-la com o extrato.

- Em extrato 1: 5 (v/v)

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito de acordo com o proposto por Raij *et al.* (2001 b).

### Reagentes

1. Água deionizada

### Procedimento

1. Transferir, com cachimbo, 10 cm<sup>3</sup> de resíduo ou solo seco ao ar para frasco plástico com tampa. Adicionar 50,0 mL de água deionizada. Deixar em repouso por 30 minutos.
2. Colocar o frasco plástico tampado e agitar a amostra em um agitador com movimento circular horizontal a 220 rpm por 15 minutos. Centrifugar o extrato por 10 minutos a 6000 rpm.
3. Em seguida, sem agitar, realizar as medidas da CE no sobrenadante. Ligar o aparelho com uma hora de antecedência. Antes de realizar as medidas, lavar a



célula de condutividade três vezes com água deionizada e então enchê-la com o extrato.

- Em extrato 1: 2 (v/v)

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito de acordo com o proposto por Raij *et al.* (2001 b).

### Reagentes

1. Água deionizada.

### Procedimento

1. Transferir 100,0 mL de água deionizada para um frasco de vidro de 150,0 mL com tampa e volume aferido. Adicionar, o resíduo ou solo “in natura” aos poucos, até atingir a marca de 150,0 mL.
2. Colocar o frasco de vidro tampado e agitar a amostra em um agitador com movimento circular horizontal a 220 rpm por 20 minutos. Centrifugar o extrato por 10 minutos a 6000 rpm.
3. Em seguida, sem agitar, realizar as medidas da CE no sobrenadante. Ligar o aparelho com uma hora de antecedência. Antes de realizar as medidas, lavar a célula de condutividade três vezes com água deionizada e então enchê-la com o extrato.

### 3. Determinação da umidade a 60°C e dos sólidos voláteis

---

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito de acordo com o proposto por Kiehl, (1985) e procedimento realizado em rotina no IAC.

#### Procedimento

1. Umidade: pesar 10,00 g ( $\pm 1$  mg) de resíduo ou solo “in natura” em cápsula de porcelana, previamente pesada, anotar a massa (massa úmida). Secar em estufa a 60 - 65°C, até obter peso constante (cerca de 24 horas), pesar novamente e anotar a massa (massa seca).

Cálculos:

$$\text{Umidade, \%} = \frac{100 \times (\text{massa úmida} - \text{massa seca})}{\text{massa úmida}}$$

2. Sólidos voláteis: pesar 2,50 g ( $\pm 1$  mg) de resíduo ou solo seco a 60 - 65°C em cápsula de porcelana, previamente pesada, anotar a massa (massa a 60°C). Colocar em mufla a 500°C, por 4 horas, esperar esfriar, pesar novamente e anotar a massa (massa a 500°C).

Cálculos:

$$\text{Sólidos voláteis, \%} = \frac{100 \times (\text{massa } 60^{\circ}\text{C} - \text{massa } 500^{\circ}\text{C})}{\text{massa } 60^{\circ}\text{C}}$$

## 4. Determinação de nitrogênio total

---

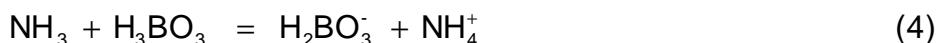
O Nitrogênio total encontra-se principalmente na forma orgânica, este envolve espécies químicas heterogêneas que abrange desde compostos de baixa massa molar até compostos de fórmulas complexas e resistentes à decomposição (Cantarella e Trivelin, 2001 a).

É importante a determinação do teor de nitrogênio e sua relação com o teor de carbono no que diz respeito à evolução e comportamento da matéria orgânica no solo, pois a decomposição da mesma fornece praticamente mais de 90% do nitrogênio do solo (Camargo *et al.*, 1986; Lopes, 1998).

- Nitrogênio total

Os métodos de Kjeldahl têm sido empregados há muitas décadas na determinação de nitrogênio total em solos. O nitrogênio orgânico é convertido em amônio por digestão com ácido sulfúrico. O amônio é determinado após destilação por arraste de vapor, na forma de amônia, adicionando-se solução concentrada de hidróxido de sódio ao extrato da digestão (Cantarella e Trivelin, 2001 a).

Para a determinação do amônio, o extrato da digestão (extrato sulfúrico) é alcalinizado com hidróxido de sódio, produzindo amônia, que é arrastada por vapor de água e recolhida em solução de ácido bórico e indicadores, de acordo com a reação 4.



O borato de amônio é retrotitulado com solução padronizada de ácido sulfúrico. A quantidade de ácido sulfúrico utilizado é proporcional ao nitrogênio, na forma amônio, presente na amostra. A titulação ocorre de acordo com a reação 5.



Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito de acordo com o proposto por Cantarella e Trivelin (2001 a).

### Reagentes

1. Ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 18,0 mol  $\text{L}^{-1}$ ).
2. Mistura digestora: misturar 1000,00 g ( $\pm 1$  mg) de sulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) p.a., 100,00 g ( $\pm 1$  mg) de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) p.a. e 10,00 g ( $\pm 1$  mg) de selênio p.a. Todos os reagentes devem ser previamente moídos (peneira 0,500 mm – Mesh 35 - ASTM) e secos. Estocar a mistura em recipiente fechado. Identificar e datar. Cuidado: evitar inalar o selênio ou seu contato com a pele, para isso alguns cuidados devem ser tomados no seu manuseio, como o uso de máscara e luvas de segurança.
3. Solução de hidróxido de sódio 10,0 mol  $\text{L}^{-1}$ : dissolver cuidadosamente 400,00 g ( $\pm 1$  mg) de NaOH em 600,0 mL de água destilada, esfriar. Transferir para balão volumétrico de 1000,0 mL e completar o volume. Acondicionar em recipiente de plástico, com tampa. Identificar e datar.
4. Mistura indicadora de vermelho de metila e verde de bromocresol: dissolver 0,30 g ( $\pm 1$  mg) de verde de bromocresol e 0,165 g ( $\pm 1$  mg) de vermelho de metila em 500,0 mL de etanol. Acondicionar em frasco de vidro, identificar e datar.
5. Solução de ácido bórico 20,00 g  $\text{L}^{-1}$  e indicador: dissolver 80,0 g ( $\pm 1$  mg) de ácido bórico em cerca de 2,0 L de água destilada aquecida a 60-70°C. Esfriar, adicionar 80,0 mL da mistura indicadora e acrescentar água destilada até completar o volume a 4,0 L. Acrescentar gota a gota uma solução de NaOH 0,025 mol  $\text{L}^{-1}$  até que o ácido bórico - indicador adquira coloração púrpura avermelhada ( $\pm$  pH 5,0). Acondicionar em frasco de vidro, identificar e datar.

6. Solução de ácido sulfúrico  $0,036 \text{ mol L}^{-1}$ : dissolver 8,0 mL de ácido sulfúrico concentrado em 4,0 L de água deionizada. Agitar. Padronizar a solução com THAM (tris-hidroximetil amino metano, massa molar =  $121,14 \text{ g mol}^{-1}$ ) usando vermelho de metila como indicador (dissolver 0,20 g ( $\pm 1 \text{ mg}$ ) de vermelho de metila em 60,0 mL de etanol e diluir com água a 100,0 mL). Para a padronização da solução de ácido sulfúrico  $0,036 \text{ mol L}^{-1}$ , pesar em balança analítica, em béquer de 50,0 mL, cerca de 0,130 g ( $\pm 1 \text{ mg}$ ) de THAM. Adicionar cerca de 10,0 mL de água deionizada para dissolver o reagente, 5 gotas do indicador vermelho de metila e proceder a titulação com a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sob agitação com agitador magnético, até o ponto de viragem amarelo para laranja. Repetir três vezes a titulação, pois o ponto de viragem é de difícil visualização. Corrigir a massa de THAM titulada levando em consideração a pureza do reagente. A padronização da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é dada por:

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (\text{mmol mL}^{-1}) = \frac{m_{\text{THAM}} \times 0,5}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 0,12114}$$

em que:  $m_{\text{THAM}}$  é a massa, de THAM (em g) utilizada na padronização do ácido sulfúrico;  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  é o volume, do ácido sulfúrico (em mL) gasto na titulação ; 0,5 é o fator para a reação do ácido sulfúrico com o THAM (0,5 mmol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por mmol de THAM) e 0,12114 é a massa molar do THAM em  $\text{g mmol}^{-1}$ .

A concentração da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é expressa (fator do ácido sulfúrico) em miligramas de N por mililitro do ácido gasto na titulação, multiplicando-se a concentração (em  $\text{mmol mL}^{-1}$ ) do ácido por 28,02 ( $\text{mg N mmol}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Identificar e datar o frasco.

### Procedimento

1. Amostra: Pesar uma massa de 0,10 g ( $\pm 1 \text{ mg}$ ) de resíduo ou solo seco a  $60^\circ\text{C}$  e moído (peneira 0,500 mm – Mesh 35 - ASTM) em um pedaço pequeno de papel lenço, pois como a amostra em pó é muito leve isso evita a perda de amostra na

parede do tubo digestor. Transferir para um tubo de digestão (tipo Folin-Wu). Adicionar ao tubo de digestão 1,00 g ( $\pm$  1 mg) da mistura digestora, com uma medida (tipo colher).

## 2. O processamento da amostra.

### Condição 1

Adicionar 3,0 mL de ácido sulfúrico concentrado ao tubo de digestão. Colocar os tubos de digestão em um bloco digestor e cobrir os tubos com um pequeno funil de vidro (diâmetro de 25 mm). Aquecer cuidadosamente até a temperatura atingir cerca de 360°C e deixar sob aquecimento por 3 horas. O conteúdo dos tubos deve ficar claro. Fazer uma prova em branco.

### Condição 2

Adicionar 4,0 mL de ácido sulfúrico concentrado ao tubo de digestão. Colocar os tubos de digestão em um bloco digestor e cobrir os tubos de digestão com um pequeno funil de vidro (diâmetro de 25 mm). Aquecer cuidadosamente até a temperatura atingir cerca de 360°C e deixar sob aquecimento por 5 horas. O conteúdo dos tubos deve ficar claro. Fazer uma prova em branco. Esta condição é a normalmente utilizada para análise de solos.

3. Remover os tubos do bloco digestor e deixar esfriar até temperatura ambiente. Antes de retirar os funis, lavar com cerca de 5,0 mL de água deionizada.

## 4. Procedimento para a destilação (a vapor).

Ligar a resistência do frasco produtor de vapor e regular a quantidade de vapor produzida, ajustando o reostato, assegurando que o destilado não esteja quente ao sair do condensador. O condensador deve estar conectado a água corrente para o resfriamento da serpentina.

5. Abrir a rolha de escape do vapor localizada sobre o frasco com a resistência elétrica. Conectar o tubo de digestão ao suporte de borracha, verificando se a ponta do tubo de teflon está mergulhada no líquido dentro do tubo.
6. Acrescentar ao tubo de digestão, através da torneira localizada sobre o conjunto de destilação, 15,0 ml de NaOH 10,0 mol L<sup>-1</sup>. Fechar a rolha de escape do vapor localizada sobre o frasco com a resistência elétrica, para permitir o fluxo de vapor dentro do sistema. Recolher o destilado em um erlenmeyer contendo 20,0 mL da solução de ácido bórico e indicador, mantendo a ponta do condensador mergulhada na solução. Interromper a destilação após o volume de destilado ter atingido 40,0 mL, retirar o frasco de ácido bórico, abrir a rolha para escape do vapor, desconectar o tubo de digestão e enxaguar com água destilada o tubo de teflon.
7. Titular o conteúdo do erlenmeyer (destilado) com a solução padronizada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A viragem deve ocorrer de verde para rosa.
8. Efetuar o cálculo para determinação da concentração de N em mg kg<sup>-1</sup>.

$$N \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = \frac{(V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ amostra}} - V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ branco}}) \times F_{\text{ácido}} \times V_{\text{total}} \times 1000}{V_{\text{destilado}} \times m_{\text{solo}}}$$

no qual:  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ amostra}}$  e  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ branco}}$  são os volumes de ácido sulfúrico, (em mL) gastos nas titulações das amostras e da prova em branco, respectivamente;  $F_{\text{ácido}}$  é o fator do ácido sulfúrico, (em mg N mL<sup>-1</sup> de ácido);  $V_{\text{total}}$  é o volume, (em mL) do extrato de digestão;  $V_{\text{destilado}}$  é o volume, (em mL) da alíquota do extrato destilado,  $m_{\text{solo}}$  é a massa do solo, (em g) e 1000 (g kg<sup>-1</sup>) é o fator para converter g para kg. Como destilou-se o volume total do tubo de digestão, o  $V_{\text{total}}$  é igual ao  $V_{\text{destilado}}$ .

## 5. Determinação de nitrogênio inorgânico

Uma pequena parte do nitrogênio presente no solo, chamado de nitrogênio inorgânico, encontra-se nas formas de íons amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e nitrito

(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), essas são as formas aproveitáveis para as plantas e por isso de maior interesse vegetal. O nitrogênio inorgânico pode originar-se da decomposição da matéria orgânica ou de fertilizantes minerais e orgânicos adicionados ao solo (Raij, 1991).

- Nitrogênio inorgânico (método da destilação por arraste a vapor)

As formas de nitrogênio inorgânico presentes em solos (amônio, nitrato e nitrito) podem ser extraídas com diversas soluções de sais ou água. No método descrito, para recuperar quantitativamente essas espécies químicas, é utilizado o extrato de cloreto de potássio. O extrato é destilado após a adição de óxido de magnésio, empregado para alcalinizar o meio e converter o amônio em amônia, que é arrastada por vapor de água e recolhida em solução de ácido bórico e indicadores, de acordo com a reação 4. Em seguida, ao extrato é adicionado liga de Devarda (liga metálica contendo Cu, Al e Zn), para reduzir o nitrato e o nitrito a amônia, que também é arrastada por vapor de água e recolhida em solução de ácido bórico e indicadores.

O borato de amônio é retrotitulado com solução padronizada de ácido sulfúrico. A quantidade de ácido sulfúrico utilizado é proporcional ao amônio, retido na solução de ácido bórico. A titulação ocorre de acordo com a reação 5.

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito de acordo com o proposto por Cantarella e Trivelin (2001 b).

### Reagentes

1. Solução de cloreto de potássio 1,0 mol L<sup>-1</sup>: dissolver 75,00 g (± 1 mg) de KCl com cerca de 700,0 mL de água deionizada. Completar o volume da solução em balão volumétrico de 1,0 L.



2. Óxido de magnésio calcinado: Colocar o MgO em cadinho de porcelana e aquecer a 700°C por 2 horas. Deixar esfriar em dessecador com KOH. Armazenar em frasco fechado, identificar e datar.
3. Liga de Devarda: Liga metálica contendo 50% de Cu, 45% de Al e 5% de Zn (peneira 0,074 mm - Mesh 200 – ASTM).
4. Mistura indicadora de vermelho de metila e verde de bromocresol: dissolver 1,00 g ( $\pm 1$  mg) de verde de bromocresol e 0,66 g ( $\pm 1$  mg) de vermelho de metila em 1,0 L de etanol. Acondicionar em frasco de vidro, identificar e datar.
5. Solução de ácido bórico 20,0 g L<sup>-1</sup> e indicador: dissolver 100,0 g ( $\pm 1$  mg) de ácido bórico em cerca de 3,0 L de água destilada aquecida a 60-70°C. Esfriar, adicionar 100,0 mL da mistura indicadora e acrescentar água destilada para completar o volume a 5,0 L. Acrescentar gota a gota uma solução de NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup> até que o ácido bórico - indicador adquira coloração vinho escura ( $\pm$  pH 5,0). Acondicionar em frasco de vidro, identificar e datar.
6. Solução de ácido sulfúrico 0,0025 mol L<sup>-1</sup>. Dissolver 0,7 mL de ácido sulfúrico concentrado em 5,0 L de água deionizada. Agitar. Padronizar a solução com THAM (tris-hidroximetil amino metano, massa molar = 121,14 g mol<sup>-1</sup>) usando vermelho de metila como indicador (dissolver 0,20 g ( $\pm 1$  mg) de vermelho de metila em 60,0 mL de etanol e diluir com água a 100,0 mL). Para a padronização da solução de ácido sulfúrico 0,0025 mol L<sup>-1</sup>, pesar em balança analítica, em béquer de 50,0 mL, cerca de 0,0090 g ( $\pm 1$  mg) de THAM. Adicionar cerca de 10,0 mL de água deionizada para dissolver o reagente, 5 gotas do indicador vermelho de metila e proceder a titulação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, utilizando agitação magnética, até o ponto de viragem (amarelo para laranja). Repetir três vezes a titulação, pois o ponto de viragem é de difícil visualização. Corrigir a massa de THAM titulada levando em consideração a pureza do reagente. A padronização da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é dada por:

$$C_{H_2SO_4} = (\text{mmol mL}^{-1}) = \frac{m_{THAM} \times 0,5}{V_{H_2SO_4} \times 0,12114}$$

em que:  $m_{\text{THAM}}$  é a massa, em g, de THAM usada na padronização do ácido sulfúrico;  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  é o volume, em mL, do ácido sulfúrico gasto na titulação ; 0,5 é o fator para a reação do ácido sulfúrico com o THAM (0,5 mmol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por mmol de THAM) e 0,12114 é a massa molar do THAM em  $\text{g mmol}^{-1}$ .

A concentração da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é expressa (fator do ácido sulfúrico) em miligramas de N por mililitro do ácido gasto na titulação, multiplicando-se a concentração (em  $\text{mmol mL}^{-1}$ ) do ácido por 28,02 ( $\text{mg N mmol}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Identificar e datar o frasco.

### Procedimento

1. Preparação do extrato em KCl: Pesar uma massa de 5,00 g ( $\pm 1$  mg) do resíduo ou solo “in natura” em frasco plástico com tampa, adicionar 50,0 mL da solução de KCl 2,0  $\text{mol L}^{-1}$ . Colocar o frasco plástico tampado em um agitador com movimento circular horizontal a 220 rpm por 60 minutos, após isso deixar em repouso por 30 minutos, antes de se proceder à análise. Fazer provas em branco para as determinações de cada fração de N inorgânico analisada (10,0 mL de água deionizada e os reagentes específicos para cada determinação, recolher o destilado em solução de ácido bórico indicador).

2. Procedimento para a destilação (a vapor).

Ligar a resistência do frasco produtor de vapor, regular a quantidade de vapor produzida, ajustando o reostato, assegurando que o destilado não esteja quente ao sair do condensador. Estando este conectado à água corrente para o resfriamento da serpentina.

Nitrogênio na forma de Amônio ( $\text{NH}_4^+$ ): transferir, com pipeta volumétrica, 10,0 mL da alíquota do extrato (sobrenadante). Adicionar 0,20 g ( $\pm 1$  mg) de  $\text{MgO}$ , com medida calibrada.

3. Conectar o balão de destilação ao suporte, verificando se a ponta do tubo de vidro está mergulhada no líquido dentro do tubo. Fechar a rolha de escape do vapor localizada sobre o conjunto de destilação, para permitir o fluxo de vapor dentro do sistema. Recolher o destilado em um béquer contendo 5,0 mL da solução ácido bórico e indicador, mantendo a ponta do condensador mergulhada na solução. Interromper a destilação após o volume de destilado ter atingido 40,0 mL, retirar o frasco de ácido bórico e abrir a rolha para escape do vapor.

Nitrogênio na forma de Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e Nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ): utilizar o mesmo extrato de KCl no qual já se determinou o Nitrogênio na forma de Amônio. Manter o balão de destilação conectado ao conjunto de destilação, acrescentar pela abertura lateral do balão de destilação; 0,20 g ( $\pm 1$  mg) da liga de Devarda e proceder a destilação.

4. Fechar a rolha de escape do vapor localizada sobre o conjunto de destilação, para permitir o fluxo de vapor dentro do sistema. Recolher o destilado em um outro béquer contendo 5,0 mL da solução ácido bórico e indicador, mantendo a ponta do condensador mergulhada na solução. Interromper a destilação após o volume do destilado ter atingido 40,0 mL, retirar o frasco de ácido bórico e abrir a rolha para escape do vapor.

5. Titular os conteúdos dos béqueres (destilado) com a solução padronizada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A viragem deve ocorrer de verde para rosa.

6. Efetuar o seguinte cálculo para determinação da concentração de N em  $\text{mg kg}^{-1}$  ou  $\text{mg dm}^{-3}$ :

$$N \left( \text{mg kg}^{-1} \text{ ou } \text{mg dm}^{-3} \right) = \frac{(V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ amostra}} - V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ branco}}) \times F_{\text{ácido}} \times V_{\text{total}} \times 1000}{V_{\text{destilado}} \times m_{\text{solo}}}$$

no qual:  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ amostra}}$  e  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ branco}}$  são os volumes de ácido sulfúrico, em mL, gastos nas titulações das amostras e da prova em branco, respectivamente;  $F_{\text{ácido}}$  é o fator do ácido sulfúrico, em  $\text{mg N mL}^{-1}$  de ácido;  $V_{\text{total}}$  é o volume, em mL, do extrato de digestão;  $V_{\text{destilado}}$  é o volume, em mL, da alíquota do extrato destilado,

$m_{\text{solo}}$  é a massa do solo, em g, ou o volume do solo em  $\text{cm}^3$  e  $1000 (\text{g kg}^{-1})$  é o fator para converter g para kg (ou  $\text{cm}^3$  para  $\text{dm}^3$ ).

## 6. Determinação de Carbono orgânico

A existência da matéria orgânica no solo demonstra a ação dos agentes biológicos. Devido à atividade biológica, o solo passa a conter através da matéria orgânica, dois importantes elementos não existentes no material de origem do solo, carbono e nitrogênio.

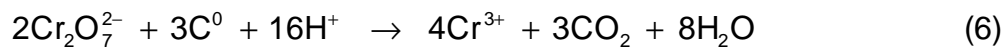
O carbono da matéria orgânica provém do gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) do ar, fixado pelas plantas clorofiladas através do processo da fotossíntese. O nitrogênio provém de pequenas adições anuais de nitrogênio pela água da chuva e fixação do nitrogênio atmosférico por microrganismos (Raij, 1991).

A matéria orgânica dos solos origina-se de resíduos de plantas e de animais em fase de decomposição. Esses resíduos contêm quantidades variáveis de elementos minerais, como o fósforo, o magnésio, o cálcio, o enxofre e os micronutrientes. À medida que a matéria orgânica do solo se decompõe esses elementos são disponibilizados para as plantas em crescimento.

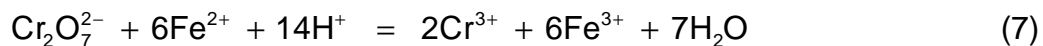
Em condições de excesso de umidade, que impedem a decomposição, pode haver acúmulo acentuado de matéria orgânica, formando-se os chamados solos orgânicos (Lopes, 1998; Raij, 1991).

- Método volumétrico

A determinação da matéria orgânica em solos baseia-se na sua oxidação a gás carbônico por íons dicromato, em meio fortemente ácido, reação 6.



Na determinação por titulação (método volumétrico), a quantidade de carbono orgânico é obtida por diferença entre a quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  gasta na titulação do dicromato da prova em branco (total adicionado) e aquela gasta na titulação do dicromato que restou após a oxidação do carbono da amostra, reação 7.



Alternativamente, pode-se determinar a quantidade de íons  $\text{Cr(III)}$  por colorimetria, medindo-se a intensidade da cor esverdeada produzida por esses íons em solução (Cantarella *et al.*, 2001).

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito baseado no proposto por Cantarella *et al.* (2001), foram feitas algumas modificações de acordo com a análise de solos realizada em rotina no IAC.

### Reagentes

1. Solução de dicromato de potássio  $0,167 \text{ mol L}^{-1}$ : dissolver 49,04 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , previamente seco a  $105^\circ\text{C}$  por duas horas e resfriado em dessecador, em água deionizada e completar o volume a 1L em balão volumétrico. O reagente  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  é padrão primário.
2. Ácido sulfúrico concentrado, p.a.
3. Solução de sulfato ferroso amoniacal  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ : dissolver 78,5 g de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 50,0 mL de ácido sulfúrico concentrado e completar com água deionizada o volume a 1L em balão volumétrico, padronizar a solução.
4. Ácido fosfórico concentrado, p.a.
5. Solução do indicador difenilamina,  $10,0 \text{ g L}^{-1}$ : Dissolver 1,0 g de difenilamina em 100,0 mL de ácido sulfúrico concentrado p.a.

## Procedimento

1. Pesar uma massa de 0,015 g ( $\pm 1$  mg) de resíduo ou solo seco a 60°C em uma navícula e transferir para tubos de digestão (tipo Folin-Wu). Adicionar 5,0 mL da solução de  $K_2Cr_2O_4$  (0,167 mol L<sup>-1</sup>) e 7,5 mL de  $H_2SO_4$  concentrado. Colocar em bloco digestor a 150°C por 30 minutos. Fazer uma prova em branco.
2. Após isso, esperar esfriar e transferir o conteúdo dos tubos de digestão para erlenmeyer de 250,0 mL, lavando com água deionizada. Adicionar 5,0 mL de  $H_3PO_4$  e 3 – 6 gotas de indicador difenilamina, titular com sulfato ferroso amoniacal, a viragem é de marrom esverdeado → verde musgo → azul intenso → verde.
3. Cálculos:

$$C_{Fe^{2+}} \text{ (mol L}^{-1}\text{)} = \frac{\text{mL } K_2Cr_2O_7 \times 0,167 \times 6}{\text{mL } Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \times 6H_2O}$$

onde:  $C_{Fe^{2+}}$  é a concentração em mol L<sup>-1</sup> de  $Fe^{2+}$  na solução de sulfato ferroso amoniacal, mL  $K_2Cr_2O_7$  é o volume de  $K_2Cr_2O_7$  adicionado, 0,167 é a concentração da solução de dicromato, 6 é o número de elétrons envolvidos na reação de redução do Cr(VI) → Cr(III) e mL  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  é o volume de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  utilizado para titular o branco não aquecido.

$$\text{Carbono Orgânico, g kg}^{-1} = \frac{A \times C_{Fe^{2+}} \times 0,003 \times 1000}{m_{\text{amostra}} \text{ (g)}}$$

onde:  $m_{\text{amostra}} \text{ (g)}$  é a massa da amostra seca.

$$A = (mL_{BA} - mL_{\text{amostra}}) \times [(mL_{BF} - mL_{BA}) / mL_{BF}] + (mL_{BA} - mL_{\text{amostra}})$$

Onde:  $mL_{BA}$  é o volume da solução de sulfato ferroso amoniacal (em mL) utilizado para titular o branco aquecido,  $mL_{BF}$  é o volume para titular o branco não aquecido

(utilizado para padronizar o sulfato ferroso amoniacal) e  $mL_{amostra}$  é o volume para titular a amostra analisada.

$$\text{matéria orgânica, g kg}^{-1} = \text{Carbono orgânico (g kg}^{-1}) \times 1,724$$

onde: 1,724 é o fator para converter o teor de Carbono orgânico em teor de matéria orgânica, supondo que, aproximadamente, 58% da matéria orgânica do solo é composta de carbono na forma orgânica. Assim, uma massa de 100 g ( $\pm 1$  mg) de matéria orgânica conteriam 58 g ( $\pm 1$  mg) de carbono na forma orgânica, de modo que 1,000 g de carbono (na forma orgânica), corresponderia a 1,724 g de matéria orgânica na amostra pesada. (Cantarella *et al.*, 2001).

## **7. Abertura de amostras para medidas espectrofotométricas de absorção e emissão atômicas**

---

A abertura da amostra de forma correta garante resultados reais dos teores totais dos macronutrientes, micronutrientes e metais presentes, por isso é muito importante avaliar se o método de abertura da amostra é adequado e se apresentou resultado satisfatório.

- Método EPA 3051 (frasco fechado, utilizando microondas)

Este método é aplicável para digestão ácida por microondas de lodos, sedimentos, solos e óleos, permitindo a determinação dos seguintes elementos: alumínio, antimônio, arsênico, boro, bário, berílio, cádmio, cálcio, crômio, cobalto, cobre, ferro, chumbo, magnésio, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, potássio, selênio, prata, sódio, estrôncio, tálio, vanádio e zinco.

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito baseado no método da EPA

3051, foram feitas algumas modificações de acordo com a análise de solos realizada em rotina no IAC (Abreu *et al.*, 2001 b; EPA, 1994; Satre, 2002)

#### Aparelhos, materiais e reagentes

1. Forno de microondas especial para laboratório.
2. Papel de filtro para filtração lenta, faixa azul.
3. Pipetas volumétricas, balões volumétricos, béqueres e provetas.
4. Ácido nítrico concentrado p.a.

#### Procedimento

1. Pesar 0,5 g ( $\pm 1$  mg) de resíduo ou solo seco a 60°C e moído (peneira 0,500 mm – Mesh 35 - ASTM) em papel manteiga, transferir para frasco de digestão de teflon, adicionar 10,0 mL de ácido nítrico concentrado p.a. e deixar em repouso por aproximadamente 12 horas.
2. Introduzir no forno de microondas com controle de pressão, o método sugerido (Abreu *et al.*, 2001 b) conforme a Tabela 2.

**Tabela 2:** Dados para programação do forno de microondas

|   |                  |
|---|------------------|
| Potência.....                           | 600 W ou 950 W   |
| Pressão (dentro do frasco fechado)..... | 415 kPa (60 psi) |
| Tempo total.....                        | 10 minutos       |
| Tempo de digestão na pressão acima..... | 5,5 minutos      |

Equipamento utilizado: forno de microondas da marca CEM, modelo MDS – 2000.

Fonte: Abreu *et al.*, 2001 b.

3. Após as amostras terem passado pelo processo do forno de microondas, esperar esfriar, transferir quantitativamente o conteúdo dos frascos de digestão lavando com



água deionizada, completar o volume para 50,0 mL em balão volumétrico e filtrar antes das determinações.

- Método EPA 3050 B (frasco aberto, utilizando bloco digestor)

Este método é aplicável para digestão ácida por microondas de lodos, sedimentos, solos e óleos, permitindo a determinação dos seguintes elementos: alumínio, antimônio, bário, berílio, cádmio, cálcio, crômio, cobalto, cobre, ferro, chumbo, magnésio, manganês, molibdênio, níquel, potássio, selênio, prata, sódio, estrôncio, tálio, vanádio e zinco.

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito baseado no proposto pela EPA 3050 B, foram feitas algumas modificações de acordo com a análise de solos realizada em rotina no IAC (Abreu *et al.*, 2001 b; EPA, 1996A)

#### Aparelhos, materiais e reagentes

1. Erlenmeyers com capacidade de 125 mL.
2. Papel de filtro para filtração lenta, faixa azul.
3. Pipetas volumétricas, balões volumétricos, béqueres e provetas.
4. Vidros de relógio ou funis de vidros.
5. Placa de aquecimento
6. Ácido nítrico concentrado p.a.
7. Ácido clorídrico concentrado p.a.
8. Água oxigenada (30% m/m)
9. Solução de ácido clorídrico 1:100 (v/v)
10. Solução de ácido nítrico 1:1 (v/v)

## Procedimento

1. Pesar 500 mg ( $\pm$  1 mg) de resíduo ou solo seco a 60°C e moído (peneira 0,500 mm – Mesh 35 - ASTM) em erlenmeyer de 125 mL, adicionar 10,0 mL de ácido nítrico concentrado 1:1 (v/v) e cobrir com o vidro de relógio ou funil.
2. Aquecer a aproximadamente 95°C em uma chapa de aquecimento por cerca de 10 a 15 minutos, sem ebulição.
3. Esfriar, adicionar 5,0 mL de ácido nítrico concentrado, cobrir com o vidro de relógio e colocar sob refluxo por 30 minutos. Repetir a adição de ácido e colocar novamente sob refluxo.
4. Deixar evaporar a solução para cerca de 5,0 mL, sem ebulição. Não deixar secar
5. Esfriar, adicionar 2,0 mL de água e 3,0 mL de água oxigenada, cobrir com o vidro de relógio, aquecer até a reação com água oxigenada diminuir, deixar esfriar.
6. Continuar adicionando a água oxigenada em alíquotas de 1,0 mL e aquecer até que a reação diminua ou até que a aparência da amostra não se altere. Não adicionar um volume maior do que 10,0 mL de água oxigenada.
7. Adicionar 5,0 mL de ácido clorídrico concentrado e 10,0 mL de água deionizada, cobrir com o vidro de relógio e colocar sob refluxo por 15 minutos sem ebulição.
8. Esfriar, filtrar em papel filtro para filtração lenta, transferir quantitativamente o conteúdo dos erlenmeyers lavando com pequenas porções de HCl 1:100 (v/v) e completar o volume para 50,0 mL em balão volumétrico.

## **8. Determinação de Sódio e Potássio**

---

O potássio é um nutriente essencial para planta, sua função parece estar ligada ao metabolismo e é vital para fotossíntese. A deficiência de potássio não revela sintomas imediatos, inicialmente só ocorre redução de crescimento. A maior parte do potássio é absorvida pelas plantas durante a fase de crescimento vegetativo. As altas taxas de absorção implicam numa forte competição com a absorção de outros cátions (Raij, 1991).

Já o sódio é considerado essencial para algumas plantas, mas uma quantidade excessiva de sódio provoca uma dispersão do solo, limitando o movimento de ar e água devido às más propriedades físicas do solo, isso é problema sério em solos alcalinos, afetando o crescimento vegetal (Lopes, 1998; Raij, 1991).

- Fotometria de chama

Para determinação por fotometria de chama de sódio e potássio utilizar as amostra previamente abertas pelo método da EPA 3051, descrito anteriormente.

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito de acordo com o proposto por Raij *et al.* (2001 b).

### Reagentes

1. Solução padrão de sódio ou potássio ( $1000,0 \text{ mg L}^{-1}$ )
2. Água deionizada

### Procedimento

Esse procedimento pode ser seguido, para a maioria dos fotômetros de chama.

1. Preparar as soluções padrões de 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0  $\text{mg L}^{-1}$  de sódio ou potássio.
2. Ligar o fotômetro de chama e, em seguida, a bomba de vácuo. Regular a chama (azul e larga).
3. Acertar o zero do aparelho com água deionizada. Depois com o padrão alto (20,0  $\text{mg L}^{-1}$ ) ajustar o valor da intensidade para 80.

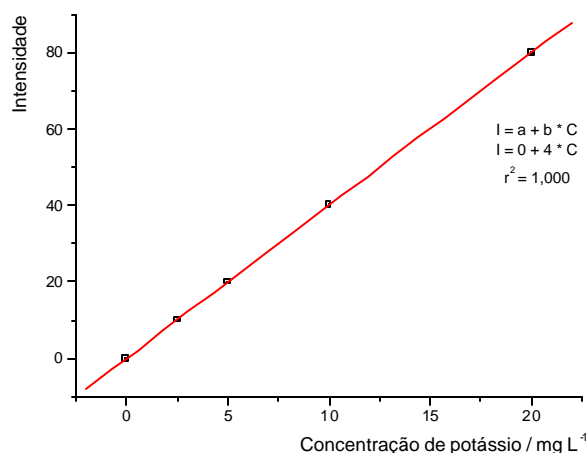
4. Após estabilizar, fazer a leitura dos padrões em ordem crescente (2,5; 5,0; 10,0; e 20,0 mg L<sup>-1</sup>). Após isso realizar as leituras das amostras, previamente abertas (EPA, 1994).
5. Fazer o gráfico da curva de calibração, correlacionando os resultados das leituras com as concentrações de potássio ou sódio.

$$I = a + b \times C$$

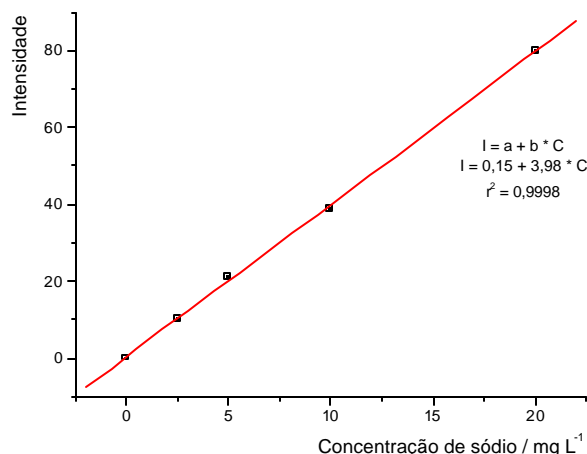
Onde: (I) é o valor da intensidade e (C) é a concentração de Sódio ou Potássio em mg L<sup>-1</sup>.

As Figuras 5 e 6 são exemplos das curvas de calibração obtidas por esse procedimento, para potássio e sódio, respectivamente.

6. Depois para determinar a concentração de Sódio ou Potássio na amostra, substituir na equação da reta encontrada o valor correspondente para Intensidade e calcular a concentração do íon de interesse.



**Figura 5:** Curva de calibração para potássio



**Figura 6:** Curva de calibração para sódio

## 9. Teores totais dos macronutrientes, micronutrientes e metais presentes

A determinação dos macronutrientes, micronutrientes e metais presentes devem ser realizadas, preferencialmente, em um espectrômetro de emissão atômica por plasma induzido de argônio, pela praticidade e rapidez nas medidas. As determinações também podem ser feitas por espectrofotometria UV-VIS e por espectrofotometria de absorção atômica, em chama ou forno de grafite (Abreu *et al.*, 2001 b).

- ICP OES

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito de acordo com o proposto por Abreu *et al.* (2001 b).

### Procedimento de medida

1. Ajustar o espectrômetro do ICP OES utilizando as linhas espectrais dos elementos de interesse. As demais condições de operação devem ser otimizadas dependendo do tipo e marca do equipamento.
2. As condições operacionais para o instrumento utilizado são as seguintes: frequência de 40,68 MHz, potência de 1000 W, vazão de argônio de 12 L min<sup>-1</sup> para alimentação do plasma e nebulizador do tipo fluxo cruzado ("cross-flow"). Para outros equipamentos, consultar o Manual de Operação.
3. As linhas espectrais dos elementos de interesse sugeridas estão na Tabela 3. Outras linhas espectrais podem ser utilizadas desde que não ocorram interferências.

**Tabela 3:** Comprimentos de onda sugeridos para determinação por ICP OES, em condições de rotina

| Elemento | $\lambda$ / nm |
|----------|----------------|
| P        | 178,225        |
| S        | 180,672        |
| Ca       | 317,933        |
| Mg       | 279,079        |
| Cu       | 324,754        |
| Fe       | 259,940        |
| Mn       | 257,610        |
| Zn       | 213,856        |
| Al       | 308,215        |
| Mo       | 202,030        |
| Cd       | 228,802        |
| Cr       | 267,716        |
| Ni       | 231,604        |
| Pb       | 220,353        |
| Co       | 228,616        |

Fonte: Abreu, *et al.* 2001 b.

4. Usar corretor de fundo, de acordo com as instruções do equipamento.
5. Construir a curva de calibração com as soluções preparadas, considerando a faixa de concentração dos elementos nas amostras.
6. Realizar as leituras das amostras, previamente abertas.

## **10. Determinação de Cloro, na forma de cloreto**

---

É importante lembrar que o cloro residual está relacionado com o cloro adicionado no sistema de tratamento de água, por isso é interessante estudar a sua participação na concentração do lodo de esgoto.

O cloreto é um micronutriente essencial na vida vegetal, pois tem uma função importante como cofator, na evolução do oxigênio nos processos fotossintéticos, junto com o manganês. O interesse na determinação do cloreto aponta para as modificações metabólicas provocadas por sua presença em concentrações elevadas no meio nutritivo. Existe uma preocupação maior acerca de sua toxicidade que de sua deficiência, pois o cloreto é um micronutriente imóvel, acumulando-se nas folhas das plantas com o tempo. A toxidez de cloreto manifesta-se pela queima da extremidade e margens das folhas, com bronzeamento prematuro e necrose das mesmas (Malavolta, 1976).

- Método potenciométrico direto, usando eletrodo seletivo

Neste método faz-se uma curva de calibração usando padrões de  $\text{CaCl}_2$  com concentrações conhecidas (0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$ ) e com a força iônica mantida constante em meio tamponado (acetato de sódio e ácido acético).

Mede-se o potencial ( $E_{\text{cel}}$ ) de cada padrão e da amostra utilizando um potenciômetro, um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata e um eletrodo de trabalho (eletrodo de íon seletivo).

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos.

### Reagentes

1. Solução padrão de  $\text{CaCl}_2$  50 mmol  $\text{L}^{-1}$
2. Água deionizada

### Procedimento

1. Obtenção do extrato da amostra

Transferir, 10,00 g ( $\pm 1$  mg) de resíduo ou solo seco a 60°C e moído (peneira 0,500 mm – Mesh 35 - ASTM) para frasco plástico com tampa. Adicionar 20,0 mL de água deionizada e agitar em um agitador com movimento circular horizontal a 220 rpm por 1 hora. Deixar em repouso por 30 minutos e filtrar em papel filtro de filtração lenta.

2. Solução padrão de  $\text{CaCl}_2$  50,0 mmol  $\text{L}^{-1}$ : Pesar 7,35 g ( $\pm 1$  mg) de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , transferir para balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água deionizada.
3. Preparar as soluções padrão de 0; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mmol  $\text{L}^{-1}$  de cloreto, a partir da solução padrão de 50,0 mmol  $\text{L}^{-1}$ .
4. Solução tampão: adicionar 5,7 mL de ácido acético e 13,66 g ( $\pm 1$  mg) de acetato de sódio e completar com água deionizada o volume a 1,0 L em balão volumétrico.
5. Para calibração do equipamento, adicionar 3,0 mL de cada solução padrão com 9,0 mL da solução tampão. Deixar em repouso por 10 minutos. Proceder à calibração do equipamento de acordo com o manual do fabricante.
6. Depois para determinar a concentração de cloreto na amostra, adicionar 3,0 mL do extrato com 9,0 mL da solução tampão. Deixar em repouso por 10 minutos e proceder à leitura.



## 7. Cálculo da concentração de cloreto

$$C \text{ (mg / kg de resíduo)} = C \text{ (mmol L}^{-1}\text{)} \times 71$$

Onde 71 é o fator de correção para a massa de cloreto (2 x 35,45), pois 2 é a relação volume (em mL) / massa (em g) na preparação do extrato e 35,45 g é a massa molar do cloro.

## 11. Determinação de Boro, na forma de borato

---

Agronomicamente, dentro das plantas o transporte do boro ainda é muito discutido, principalmente porque os sintomas de deficiência aparecem nas folhas e ramos novos. A principal característica é a redução do tamanho das folhas e encurtamento dos entrenós.

- Método colorimétrico da azometina-H

A determinação de boro pelo método colorimétrico baseia-se no fato de que em solução aquosa a azometina-H se dissocia no ácido-H (ácido 4-amino-5-hidroxi-2,7- naftalenodisulfônico) e aldeído salicílico, resultando, em presença do ácido bórico, no deslocamento do equilíbrio no sentido a formação da azometina-H, intensificando a cor amarela. Dessa maneira o ácido bórico se comporta como um catalisador da reação e a determinação é feita colorimetricamente no comprimento de onda de 420 nm (Abreu *et al.*, 2001 a).

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito de acordo com o proposto por Abreu *et al.* (2001 a).

## Reagentes

1. Solução padrão de boro ( $1000,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) em meio de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Pesar  $5,72 \text{ g}$  ( $\pm 1 \text{ mg}$ ) de ácido bórico, dissolver em água deionizada e completar o volume para  $1,0 \text{ L}$  em balão volumétrico.
2. Solução de azometina-H 0,9%: dissolver cuidadosamente  $0,90 \text{ g}$  ( $\pm 1 \text{ mg}$ ) de azometina-H em  $100,0 \text{ mL}$  de solução a 2% de ácido ascórbico. Acondicionar em frasco apropriado, identificar e datar, esse reagente deve ser preparado semanalmente e guardado em refrigerador.
3. Solução tampão de acetato de amônio, ácido acético e EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético): dissolver  $500,0 \text{ g}$  ( $\pm 1 \text{ mg}$ ) de acetato de amônio em  $500,0 \text{ mL}$  de água deionizada. Em outro béquer, pesar  $30,0 \text{ g}$  ( $\pm 1 \text{ mg}$ ) de EDTA e dissolver com a água restante (se necessário aquecer para completa dissolução). Juntar ao acetato de amônio dissolvido e adicionar lentamente  $250,0 \text{ mL}$  de ácido acético glacial.
4. Água deionizada

## Procedimento

1. Extrato para medida: Pesar em cadinho de porcelana uma massa de  $250,0 \text{ mg}$  ( $\pm 1 \text{ mg}$ ) de resíduo ou solo seco a  $60^{\circ}\text{C}$  e moído (peneira  $0,500 \text{ mm}$  – Mesh 35 - ASTM). Incinerar em mufla a  $500 / 550^{\circ}\text{C}$ , manter a mufla aberta por 30 minutos para sair o vapor de água e o  $\text{CO}_2$ , após isso fechar a mufla e deixar por 2 horas com a mufla a  $500 / 550^{\circ}\text{C}$ . Deixar os cadinhos na mufla desligada por 12 horas, e dissolver as cinzas com  $10,0 \text{ mL}$  de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Filtrar se necessário. Homogeneizar. Caso o extrato apresente coloração escura, adicionar uma medida tipo colher de carvão ativado, para prevenir a interferência da cor amarela.
2. Procedimento para determinação.  
Transferir  $2,0 \text{ mL}$  da solução padrão ou dos extratos da amostra para tubos de ensaio. Adicionar  $2,0 \text{ mL}$  da solução tampão e homogeneizar. Adicionar  $2,0 \text{ mL}$  da

solução de azometina-H e agitar. Deixar reagir no escuro por 30 minutos, transferir as soluções para celas de caminho óptico de 1cm e proceder à leitura em 420 nm.

As determinações foram feitas em um espectrofotômetro de duplo feixe Hitachi, U-2000. Esse procedimento pode ser seguido, para a maioria dos espectrofotômetros.

3. Preparar as soluções padrão de 0,0; 8,0; 24,0; 40,0; 80,0 e 120,0 mg L<sup>-1</sup> de boro.

4. Acertar o zero do aparelho com água deionizada. Fazer a leitura dos padrões em ordem crescente. Após isso realizar as leituras das amostras.

5. Fazer o gráfico da curva de calibração, correlacionando os resultados das leituras, absorbância, com as concentrações de boro.

$$A = a + b \times C$$

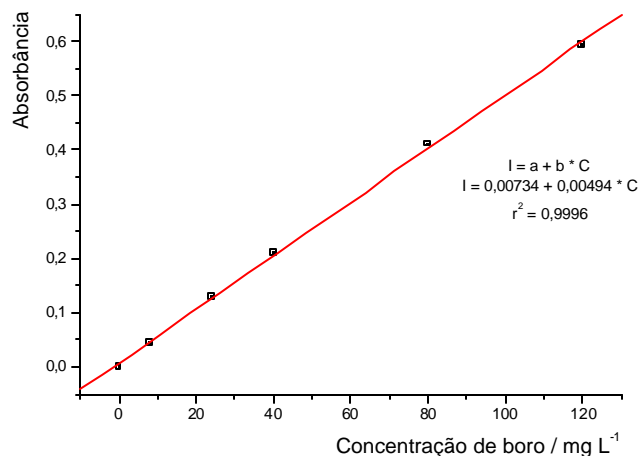
Onde: (A) é o valor da absorbância e (C) é a concentração de Boro em mg L<sup>-1</sup>.

6. Depois para determinar a concentração de Boro na amostra, substituir na equação da reta encontrada o valor correspondente para Intensidade e calcular a concentração do íon de interesse, a Figura 7 exemplifica uma curva de calibração obtida nessas condições.

#### 7. Cálculos

$$C \text{ (mg kg}^{-1} \text{ da amostra)} = C \text{ (mg L}^{-1} \text{ da curva de calibração)} \times 40$$

A concentração de boro na amostra, em mg kg<sup>-1</sup> é igual à concentração (C), obtida pela curva de calibração, multiplicada por 40, pois 40 é a relação volume (em mL) / massa (em g) na preparação do extrato.



**Figura 7:** Curva de calibração para boro

## 12. Determinação de Flúor total, na forma de fluoreto

Nas plantas o flúor é absorvido principalmente pelas folhas. Em solução, é absorvido por toda a superfície foliar, e move-se via apoplasto no interior da folha, chegando até as margens e o ápice por meio da corrente respiratória, onde é acumulado, prejudicando o desenvolvimento das culturas.

- Fusão com NaOH e determinação potenciométrica com eletrodo seletivo

O Flúor é determinado após a fusão da amostra com NaOH, o que promove a decomposição de todos os compostos contendo Flúor no solo ou resíduo.

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito baseado no proposto por McQuaker e Gurney (1977), foram feitas algumas modificações de acordo com a análise de solos realizada em rotina no IAC.

## Reagentes

1. Solução padrão de flúor ( $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ ). Pesar  $0,221 \text{ g}$  de NaF seco a  $100^\circ\text{C}$  por 2 horas, dissolver em água deionizada e completar o volume para  $1,0 \text{ L}$  em balão volumétrico.
2. Solução de hidróxido de sódio  $600,0 \text{ g L}^{-1}$  (aproximadamente  $15,0 \text{ mol L}^{-1}$ ): dissolver  $600,0 \text{ g}$  de NaOH em água deionizada, deixar esfriar e completar o volume para  $1,0 \text{ L}$  em balão volumétrico. Acondicionar em frasco de polietileno, identificar e datar.
3. Ácido clorídrico concentrado, p.a.
4. Solução de ácido clorídrico para limpeza (25% v/v): adicionar  $250,0 \text{ mL}$  de HCl concentrado a  $600,0 \text{ mL}$  de água deionizada, deixar esfriar e completar o volume para  $1,0 \text{ L}$  em balão volumétrico. Acondicionar em frasco de polietileno, identificar e datar.
5. Solução de ácido clorídrico  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ : adicionar  $500,0 \text{ mL}$  de HCl concentrado a  $600,0 \text{ mL}$  de água deionizada, deixar esfriar e completar o volume para  $1,0 \text{ L}$  em balão volumétrico. Acondicionar em frasco de polietileno, identificar e datar.
6. Solução tampão para ajustar a força iônica total (TISAB IV): dissolver  $58,0 \text{ g}$  de NaCl em aproximadamente  $500,0 \text{ mL}$  de água deionizada. Adicionar  $5,0 \text{ g}$  de CDTA ou Complexon IV (ácido 1,2 amino ciclohexano N, N, N',N', tetraacético). Para dissolver, adicionar gota a gota, uma solução de hidróxido de sódio (NaOH)  $8,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Adicionar  $57,0 \text{ mL}$  de ácido acético glacial. Ajustar o pH da mistura em 5,5 com a solução de NaOH, citada anteriormente. Completar o volume para  $1,0 \text{ L}$  em balão volumétrico. Acondicionar em frasco apropriado, identificar e datar.
7. Solução alcalina de cloreto de sódio: dissolver  $67,0 \text{ mL}$  da solução de NaOH  $15,0 \text{ mol L}^{-1}$  em  $500,0 \text{ mL}$  de água deionizada. Adicionar lentamente  $80,0 \text{ mL}$  de HCl concentrado para elevar o pH entre 8 e 9. Completar o volume para  $1,0 \text{ L}$  em balão volumétrico. Acondicionar em frasco apropriado, identificar e datar.
8. Água deionizada

## Procedimento

1. Pesar e transferir para cadinho de níquel, com capacidade para 130,0 mL, uma massa de 500,0 mg ( $\pm 1$  mg) de resíduo ou solo seco a 60<sup>0</sup>C e moído (peneira 0,500 mm – Mesh 35 - ASTM). Umedecer a amostra levemente com água e adicionar com uma pipeta automática 7,0 mL de NaOH 15,0 mol L<sup>-1</sup>. Colocar em uma mufla por 4 horas (subir lentamente a temperatura até 600<sup>0</sup>C). Retirar da mufla, deixar esfriar e adicionar 10,0 mL de água deionizada. Aquecer ligeiramente a amostra para facilitar a dissolução da massa de NaOH fundida, adicionar 8,0 mL de HCl concentrado. Lavar as paredes do cadinho com água deionizada, acertar o pH entre 8 e 9, com HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>. Esfriar a amostra acidificada e transferi-la para um balão volumétrico de 100,0 mL, completar o volume com água deionizada e filtrar em papel de filtro. Fazer uma amostra em branco com todos os reagentes.

### 2. Procedimento para determinação.

As determinações foram feitas em um pHmetro pH / “Ion meter” Metrohm. Para a maioria dos potenciômetros esse procedimento pode ser seguido, qualquer dúvida consultar o manual do fabricante.

3. Preparar as soluções padrão de 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 2,0 e 10,0 mg L<sup>-1</sup> de flúor, utilizar balões volumétricos de 100,0 mL e completar o volume com a solução alcalina de NaCl.

4. Inserir o eletrodo de fluoreto na solução a ser medida, fazer a leitura potenciométrica. Entre cada leitura, enxaguar ligeiramente o eletrodo com água deionizada e secá-lo suavemente com lenço de papel.

5. Para calibração do equipamento, adicionar 15,0 mL da cada solução padrão e 15,0 mL de solução tampão em frasco apropriado e homogeneizar. Ajustar o pH para 5,3 com HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>. Manter sob agitação constante, utilizando barra magnética. Proceder à calibração do equipamento de acordo com o manual do fabricante.

6. Após isso realizar as leituras das amostras. Transferir 7,5 mL da amostra, 7,5 mL de água e 15,0 mL da solução tampão, para frasco apropriado e homogeneizar. Ajustar o pH para 5,3 com HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>. Manter sob agitação constante, utilizando barra magnética.

## 8. Cálculos

$$\text{Flúor (mg kg}^{-1}\text{)} = C (\text{mg L}^{-1}) \times 200$$

A concentração de flúor na amostra, em  $\text{mg kg}^{-1}$  é igual à concentração (C), obtida pela curva de calibração, multiplicada por 200, pois 200 é a relação volume (em mL) / massa (em g) na preparação do extrato.

## 13. Determinação do potencial de neutralização

---

No Brasil, a capacidade neutralizante dos corretivos da acidez do solo é conhecida como poder relativo de neutralização. É expresso em porcentagem, em relação à capacidade de neutralização do carbonato de cálcio puro, por isso o termo relativo. É considerado total pela representação da pureza química da rocha de origem, em bases neutralizantes, denominada poder de neutralização e pelo grau de moagem ou taxa de reatividade, ambos expressos em porcentagem de equivalência do carbonato de cálcio puro (Quaggio, 2000).

- Método da titulação potenciométrica

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito de acordo com o proposto pelo Laboratório Nacional de Referência Vegetal - Lanarv (1988).

### Reagentes

1. Solução de ácido clorídrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  padronizada: adicionar 50,0 ml de HCl concentrado a 300,0 mL de água deionizada, deixar esfriar e completar o volume

para 1,0 L em balão volumétrico, padronizar (Baccan *et al.*, 2001). Acondicionar em frasco de polietileno, identificar e datar.

2. Solução de NaOH 0,25 mol L<sup>-1</sup> padronizada: dissolver 10,0 g (± 1 mg) de NaOH em água deionizada, deixar esfriar e completar o volume para 1,0 L em balão volumétrico, padronizar (Baccan *et al.*, 2001). Acondicionar em frasco de polietileno, identificar e datar.

3. Água deionizada

### Procedimento

1. Pesar 1,00 g (± 1 mg) de resíduo ou solo seco a 60<sup>0</sup>C e moído (peneira 0,500 mm – Mesh 35 - ASTM) e transferir para erlenmeyer de 250,0 mL.

2. Adicionar 50,0 mL de solução padronizada de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> e aquecer suavemente por 5 minutos.

3. Esfriar e transferir a solução para béquer de 250,0 mL. Colocar o béquer sobre um agitador magnético, introduzir o eletrodo de pH, e colocar sobre o copo uma bureta contendo a solução padronizada de NaOH 0,25 mol L<sup>-1</sup>.

4. Agitar moderadamente e titular com a solução de NaOH padronizada, rapidamente, até o pH apresentar valor próximo a 5,0. Continuar a titulação gota a gota até o pH atingir valor 7,0, e assim permanecer por 1 minuto enquanto a solução é agitada. Anotar o volume da solução de NaOH utilizado.

5. Cálculos

Calcular o poder de neutralização do resíduo, em % de CaCO<sub>3</sub> (carbonato de cálcio).

$$PN (\% \text{ de } CaCO_3) = \frac{5(50 \times N_1 - V_2 \times N_2)}{g}$$

onde: PN é o poder de neutralização, N<sub>1</sub> é a concentração da solução de HCl, V<sub>2</sub> é o volume em mL da solução de NaOH, gasto na titulação, N<sub>2</sub> é a concentração da solução de NaOH e g é a massa em g da amostra (resíduo) analisada.



## 14. Determinação granulométrica

Alguns parâmetros físicos e químicos dos solos importantes para o desenvolvimento das plantas são determinados pela sua textura, que expressa a distribuição percentual das partículas primárias e é determinada através da análise granulométrica.

A granulometria dos solos é estabelecida fazendo-se a separação e a determinação percentual de partículas de diferentes tamanhos. As partículas podem ser classificadas pelos seus diâmetros, de acordo com a Tabela 4, utilizada no estado de São Paulo.

**Tabela 4:** Classificação das frações de partículas, de acordo com seu tamanho.

| Fração       | Faixa de tamanho / mm |
|--------------|-----------------------|
| Pedra        | > 20,00               |
| Cascalho     | 2,00 – 20,00          |
| Areia grossa | 0,21 - 2,00           |
| Areia fina   | 0,053 - 0,21          |
| Silte        | 0,002 - 0,053         |
| Argila       | < 0,002               |

Fonte: Raij, 1991.

Textura é o termo empregado para designar a proporção relativa das frações argila, silte ou areias no solo. De uma forma simples, uma amostra de solo é arenosa se contiver mais de 85% de areias, argilosa, se contiver mais de 35% de argila, e barrenta ou franca, menos de 35% de argila e menos de 85% de areias (Raij, 1991).

- Métodos da pipeta e do densímetro

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. Os métodos foram descritos baseado em Camargo *et al.* (1986).

### Reagentes

1. Solução dispersante: pesar 4,00 g ( $\pm 1$  mg) de hidróxido de sódio (NaOH) e 10,0 g ( $\pm 1$  mg) de hexametáfosfato de sódio ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> em um béquer com 50,0 mL de água deionizada, agitando constantemente com agitador magnético. Dissolver os reagentes contidos no béquer e transferir quantitativamente para balão de 1,0 L, completar o volume com água deionizada, acondicionar em frasco apropriado, identificar e datar.
2. Água destilada

### Procedimento

1. Secar as amostras de resíduo a 40°C por 24 horas ou até secar, e ser possível triturar a amostra em almofariz e passar por peneira de 2 mm.
2. Pesar 10,00 g ( $\pm 1$  mg) do resíduo ou solo para o método da pipeta e 20,00 g ( $\pm 1$  mg) para o método do densímetro, em garrafa de Stohmann com capacidade para 500,0 mL.
3. Adicionar o dispersante, 50,0 mL para o método da pipeta e 100,0 mL para o método do densímetro. Não esquecer de fazer os brancos somente com o dispersante.
4. Vedar as garrafas com rolhas de borracha e colocar para agitar, com agitação rotatória a 30 rpm, por 16 horas.

5. Transferir quantitativamente, o conteúdo das garrafas para béqueres de 400,0 mL, passando por peneira de 0,053 mm.
6. Passar o conteúdo das peneiras para béqueres de 400,0 mL, lavando com água destilada e deixar secar a 110°C em estufa. Essa é a fração areia.
7. Transferir quantitativamente, o conteúdo dos béqueres de 400,0 mL, para provetas de 500,0 mL e completar o volume com água destilada.
8. Agitar o conteúdo da proveta por 30 segundos (cronometrar) com bastão de vidro com êmbolo de borracha.

#### Método da pipeta

9. A partir do item 8, programar o tempo de repouso para o método da pipeta de acordo com a temperatura medida na água. Verificar a Tabela 5, com os tempos de sedimentação das partículas.
10. Decorrido o tempo necessário, retirar alíquotas de 10,0 mL, com auxílio de um pipetador automático, nas alturas de 10,0 cm e 5,0 cm, para amostragem de argila + silte e silte respectivamente. Posteriormente, realizar o mesmo procedimento com a prova em branco, com os dispersantes usados.
11. Transferir as alíquotas retiradas para cápsulas de porcelana previamente taradas e numeradas. Deixar secar a 110°C em estufa por 8 horas. Retirar as cápsulas de porcelana da estufa, deixar esfriar em dessecador e pesar em balança analítica. Tem-se a massa da argila e do dispersante.

#### Método do densímetro

12. A partir do item 8, após seis minutos de repouso, introduzir o densímetro na suspensão e proceder a sua leitura, equivalente a argila + silte. Agitar novamente e, após seis horas de repouso, proceder à leitura do densímetro, equivalente à argila. Posteriormente, proceder à leitura da prova em branco, com os dispersantes usados, que geralmente situa-se ao redor de três (3). A leitura do densímetro é convertida em porcentagem de argila com auxílio das Tabelas 6 e 7.

**Tabela 5:** Tempo necessário, a diferentes temperaturas, para sedimentação de partículas.

| Temperatura / °C | Argila  | Argila + silte |
|------------------|---------|----------------|
|                  | t / min | t / s          |
| 10               | 313     | 374            |
| 11               | 315     | 363            |
| 12               | 295     | 354            |
| 13               | 288     | 344            |
| 14               | 280     | 335            |
| 15               | 273     | 327            |
| 16               | 265     | 319            |
| 17               | 258     | 310            |
| 18               | 253     | 303            |
| 19               | 245     | 295            |
| 20               | 240     | 288            |
| 21               | 235     | 281            |
| 22               | 230     | 274            |
| 23               | 223     | 268            |
| 24               | 218     | 262            |
| 25               | 213     | 255            |
| 26               | 208     | 250            |
| 27               | 203     | 244            |
| 28               | 200     | 239            |
| 29               | 195     | 234            |

Fonte: Camargo *et al.*, 1986.

**Tabela 6:** Fatores de correção da leitura do densímetro, de acordo com a temperatura da suspensão.

| Temperatura / °C | Correção |         |
|------------------|----------|---------|
| 8,0              | 2,5      |         |
| 11,0             | 2,5      |         |
| 12,5             | 2,5      |         |
| 14,0             | 2,0      |         |
| 15,0             | 2,0      |         |
| 16,0             | 2,0      |         |
| 18,0             | 1,5      |         |
| 19,0             | 1,0      |         |
| 20,0             | 1,0      |         |
| 21,0             | 0,5      |         |
| 22,0             | 0,0      |         |
| 23,0             | 0,0      | SUBTRAI |
| 24,0             | 0,0      |         |
| 25,0             | 0,5      | SOMA    |
| 26,0             | 1,0      |         |
| 26,5             | 1,5      |         |
| 27,0             | 2,0      |         |
| 28,0             | 2,0      |         |
| 29,0             | 2,5      |         |
| 30,0             | 2,5      |         |
| 31,0             | 3,0      |         |
| 31,5             | 3,0      |         |
| 32,0             | 3,0      |         |
| 34,0             | 3,5      |         |
| 36,0             | 4,0      |         |
| 38,0             | 5,0      |         |
| 39,0             | 5,5      |         |
| 40,0             | 6,0      |         |
| 41,0             | 6,5      |         |

Fonte: Camargo *et al.*, 1986.

**Tabela 7:** Conversão da leitura do densímetro em frações argila ou (argila + silte).

| Leitura | %     | Leitura | %     | Leitura | %      |
|---------|-------|---------|-------|---------|--------|
| 0,0     | -     | 13,5    | 33,75 | 27,0    | 67,50  |
| 0,5     | 1,25  | 14,0    | 35,00 | 27,5    | 68,75  |
| 1,0     | 2,50  | 14,5    | 36,25 | 28,0    | 70,00  |
| 1,5     | 3,75  | 15,0    | 37,50 | 28,5    | 71,25  |
| 2,0     | 5,00  | 15,5    | 38,75 | 29,0    | 72,50  |
| 2,5     | 6,25  | 16,0    | 40,00 | 29,5    | 73,75  |
| 3,0     | 7,50  | 16,5    | 41,25 | 30,0    | 75,00  |
| 3,5     | 8,75  | 17,0    | 42,50 | 30,5    | 75,25  |
| 4,0     | 10,00 | 17,5    | 43,75 | 31,0    | 77,50  |
| 4,5     | 11,25 | 18,0    | 45,00 | 31,5    | 78,75  |
| 5,0     | 12,50 | 18,5    | 46,25 | 32,0    | 80,00  |
| 5,5     | 13,75 | 19,0    | 47,50 | 32,5    | 81,25  |
| 6,0     | 15,00 | 19,5    | 48,75 | 33,0    | 82,50  |
| 6,5     | 16,25 | 20,0    | 50,00 | 33,5    | 83,75  |
| 7,0     | 17,50 | 20,5    | 51,25 | 34,0    | 85,00  |
| 7,5     | 18,75 | 21,0    | 52,50 | 34,5    | 86,25  |
| 8,0     | 20,00 | 21,5    | 53,75 | 35,0    | 87,50  |
| 8,5     | 21,25 | 22,0    | 55,00 | 35,5    | 88,75  |
| 9,0     | 22,50 | 22,5    | 56,25 | 36,0    | 90,00  |
| 9,5     | 23,75 | 23,0    | 57,50 | 36,5    | 91,25  |
| 10,0    | 25,00 | 23,5    | 58,75 | 37,0    | 92,50  |
| 10,5    | 25,25 | 24,0    | 60,00 | 37,5    | 93,75  |
| 11,0    | 27,50 | 24,5    | 61,25 | 38,0    | 95,00  |
| 11,5    | 28,75 | 25,0    | 62,50 | 38,5    | 96,25  |
| 12,0    | 30,00 | 25,5    | 63,75 | 39,0    | 97,50  |
| 12,5    | 31,25 | 26,0    | 65,00 | 39,5    | 98,75  |
| 13,0    | 32,50 | 26,5    | 66,25 | 40,0    | 100,00 |

Fonte: Camargo *et al.*, 1986.

### Fração areia

13. Transferir a areia seca, contida no béquer, para jogos e peneiras com fundo, montado na ordem crescente do tamanho da abertura das malhas das peneiras (0,105; 0,210; 0,500; e 1,000 mm) de baixo para cima.

14. Colocar o jogo de peneiras em agitação vibratória por 2 minutos. Pesquisar as frações da areia contidas em cada uma das peneiras.

### Cálculos

#### Método da pipeta

Dispersante (%) = massa do dispersante  $\times$  500

Argila + Silte (%) = [(massa da argila + massa do silte + massa do dispersante)  $\times$  500 - (% do dispersante)]

Argila (%) = [(massa da argila + massa do dispersante)  $\times$  500 - (% do dispersante)]

Silte (%) = [% (Argila + Silte) - % Argila]

O fator 500 refere-se à correção da porcentagem do dispersante presente em 0,20 g da amostra (0,20 g de amostra está contido em 10,0 mL que foram retirados da proveta, correspondente à fração argila + silte). Por regra de três, se 0,20 g da amostra corresponde a 100%, a massa do dispersante vezes 500 corresponde a porcentagem do dispersante.

#### Método do densímetro

Argila (%) = Valor da leitura\* do densímetro corrigido - 3

\* referente à argila

Silte (%) = Valor da leitura\*\* do densímetro corrigido - 3 - % Argila

\*\* referente à argila + silte

#### Fração areia

Fração areia grossa (%) = massa da areia grossa\*  $\times$  10

\* massa retida na peneira de 0,210 mm

Fração areia fina (%) = 100 - (% Argila + % Silte + % Fração areia grossa)

O fator 10 refere-se à correção da porcentagem da areia grossa presente em 10,00 g da amostra. Por regra de três, se 10,00 g da amostra corresponde a 100%, a massa da areia grossa vezes 10, corresponde a porcentagem da areia.



## **CAPÍTULO IV**

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

A aplicação agrícola de rejeitos industriais, isoladamente ou misturados a outros rejeitos orgânicos ou substratos, tem sido avaliada como possível destinação dos resíduos gerados em vários processos industriais.

Como isso tem uma implicação ambiental importante, é necessário estabelecer protocolos de análise para o monitoramento dos rejeitos imobilizados no sítio industrial, dos compósitos formados pela sua mistura com condicionadores químicos inorgânicos ou orgânicos e dos solos sobre os quais forem adicionados, para fins agrícolas.

Nesse trabalho foram propostos protocolos para a determinação dos teores de macronutrientes e micronutrientes (N, P, K, Ca, Mg, S, B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, e Zn) além de Al, As, Sb, Ba, Be, Cd, Cr, Pb, Hg, Se, Ag, Sr, Tl, V, Na, Cl e F, determinação do pH, da condutividade elétrica, da umidade, dos sólidos voláteis, do carbono orgânico, do potencial de neutralização e da granulometria de materiais e compósitos com potencial para uso agrícola. Tais protocolos foram testados e podem ser usados indistintamente na análise de solos, de lodos das estações de tratamento de esgotos e de compósitos de lixo, bem como em rejeitos industriais, por exemplo, o resíduo alcalino de bauxita ("red mud") e as possíveis composições (rejeito + solo), (rejeito + lodo), (rejeito + compósitos de lixo), etc.

Todo trabalho foi conduzido com base em métodos estabelecidos pela CETESB para caracterização de resíduos, adaptando-se métodos da EPA e protocolos do IAC, que permitem a determinação da maioria dos elementos acima mencionados, por medidas em ICP OES.

Os íons sódio e potássio foram determinados preferencialmente por fotometria de chama, o cloreto e o fluoreto foram determinados potenciometricamente. O teor de nitrogênio foi determinado pelo método de Kjeldahl que, por ser um método clássico, tem sido empregado há muitas décadas na determinação de nitrogênio total em solos e mostrou bons resultados para resíduos, não havendo necessidade de se testar outros métodos. Outro método instrumental como o CHN, não foi testado por ainda não ser parte integrante da rotina de um grande número de laboratórios.

Para a determinação do carbono orgânico optou-se pelo método volumétrico, que baseia-se na oxidação da matéria orgânica com íons dicromato em meio fortemente ácido. Outros métodos possíveis para a determinação de carbono orgânico em solos são os que utilizam a oxidação com peróxido de hidrogênio, a perda por ignição (Kiehl, 1985) e a espectroscopia de infravermelho próximo (Fidêncio, 2002). Esses métodos não foram testados pelo seu custo ou por ainda não serem parte integrante da rotina de um grande número de laboratórios.

Para todos os métodos testados, as amostras foram processadas em triplicatas de quatro amostras, três de resíduo inorgânico e uma de resíduo orgânico. Os resultados obtidos para as amostras inorgânicas não apresentam diferenças significativas em função do local de coleta no lago de rejeito. Nesse trabalho foram coletadas amostras de rejeito da bauxita próximas da saída do processo, no centro do lago de estabilização e próximas a extremidade do lago.

Para comparação direta, o método de determinação dos teores totais dos macronutrientes, micronutrientes e metais por ICP OES foi testado na análise de um solo argiloso da região de Piracicaba / SP. Esse solo participou desse estudo, pois foi utilizado em um experimento desenvolvido pelo departamento de mineração da Alcoa Alumínio S/A, utilizando o resíduo “red mud” juntamente com esse solo para avaliação do crescimento de algumas culturas.

Um material de referência do NIST-National Institute of Standards & Technologg (SRM - Standard Reference Material® - 2782) foi utilizado para avaliar os resultados obtidos para determinação dos teores totais dos elementos por ICP OES. Esse material, que é utilizado na avaliação de métodos de análise de lodos e outras matrizes semelhantes, consiste em um lodo industrial seco, pulverizado e esterilizado

por radiação, originado de uma indústria farmacêutica. Nesse caso, as medidas foram realizadas em quintuplicata.

- Determinação de pH

Na Tabela 8 apresentamos os resultados das medidas de pH, para a comparação entre os diferentes métodos testados, que foram pH em água, pH em  $\text{CaCl}_2$  e pH segundo o método da EPA. Para o método da EPA, os resíduos foram analisados pela condição 1 (como resíduo) e pela condição 2 (como solo), conforme descrito no protocolo analítico. Foram calculadas as médias aritméticas a partir dos dados obtidos para cada tipo de resíduo (orgânico e inorgânico). O desvio padrão relativo (DPR) foi calculado para avaliação da precisão dos métodos.

**Tabela 8:** Resultados obtidos para determinação de pH nos diferentes métodos testados.

| Método                | Resíduo inorgânico |         | Resíduo orgânico |         |
|-----------------------|--------------------|---------|------------------|---------|
|                       | média              | DPR / % | média            | DPR / % |
| pH em $\text{CaCl}_2$ | 11,14              | 0,44    | 5,41             | 0,55    |
| pH em água            | 11,56              | 0,35    | 6,14             | 2,40    |
| pH EPA (1)*           | 12,35              | 0,08    | 5,72             | 1,39    |
| pH EPA (2)*           | 12,08              | 0,17    | 5,85             | 1,71    |

\* (1) e (2) referem-se às diferentes condições descritas no protocolo analítico.

O pH variou de 11,14 a 12,35 para o material inorgânico e de 5,41 a 6,14 para o orgânico. De um modo geral, o pH em  $\text{CaCl}_2$  apresentou o maior desvio padrão relativo, 0,44 para o material inorgânico, enquanto que o pH em água apresentou 2,40 para o orgânico (Gomes, 1984).

De acordo com as normas da CETESB para a caracterização de lodos de origem industrial, devem ser realizados ensaios de elevação de pH provocados pelo mesmo, de modo que o pH resultante da mistura solo – lodo não ultrapasse os

limites de 5,0 a 7,0. A determinação deve ser feita com a suspensão do solo em cloreto de cálcio (Rocca *et al.*, 1993; Cetesb, 1999).

Com bases nesses dados recomenda-se que as medidas de rotina de pH sejam efetuadas pelo método da EPA 9045 C, condição 1. A determinação é feita na suspensão do solo em água, o que facilita a análise. Este método apresentou menores desvios padrão relativos com relação ao pH em água, utilizado na rotina do IAC, sendo um diferencial do método.

- Condutividade elétrica

A condutividade elétrica não é um parâmetro monitorado pela CETESB para aplicação de lodos, mas sugere-se a sua determinação nos solos que recebem esse tipo de resíduo, pois pode dar uma idéia do seu conteúdo salino, visto que uma quantidade de sais em excesso no solo prejudica a vida das culturas.

Na Tabela 9 apresentamos os resultados da determinação da condutividade elétrica (CE), para os diferentes métodos testados, que foram baseados nas diferentes proporções entre resíduo / água, em extratos 1:2 (v/v), 1:5 (v/v) e 1:10 (m/v), respectivamente. Foram calculadas as médias aritméticas a partir dos dados obtidos para os resíduos (orgânico e inorgânico). O desvio padrão relativo (DPR) foi calculado para avaliação da precisão dos métodos.

**Tabela 9:** Resultados obtidos para determinação da CE nos diferentes métodos testados.

| Método         | Resíduo inorgânico         |         | Resíduo orgânico           |         |
|----------------|----------------------------|---------|----------------------------|---------|
|                | média / dS m <sup>-1</sup> | DPR / % | média / dS m <sup>-1</sup> | DPR / % |
| <b>CE 1:2</b>  | 7,24                       | 7,60    | 9,69                       | 5,30    |
| <b>CE 1:5</b>  | 2,94                       | 3,10    | 5,74                       | 0,70    |
| <b>CE 1:10</b> | 1,81                       | 2,50    | 3,30                       | 1,82    |

Como esperado, os valores da CE foram maiores para a extração 1:2, pois a resistência para passagem de corrente elétrica diminui com o aumento da concentração de sais, independente do tipo de resíduo, apresentando os maiores desvios padrão relativos de (5,30 a 7,60). Pela praticidade, recomenda-se que as medidas de rotina de CE sejam efetuadas pelo método utilizado em rotina pelo IAC (extrato 1:10), que apresentou os menores desvios padrão relativos.

- Umidade e sólidos voláteis

Na Tabela 10 apresentamos os resultados da determinação da umidade e dos sólidos voláteis. Foram calculadas as médias aritméticas a partir dos dados obtidos para os resíduos (orgânico e inorgânico). O desvio padrão relativo (DPR) foi calculado para avaliação da precisão dos métodos.

**Tabela 10:** Resultados obtidos para determinação da umidade e dos sólidos voláteis

| <b>Método</b>           | <b>Resíduo inorgânico</b> |                | <b>Resíduo orgânico</b> |                |
|-------------------------|---------------------------|----------------|-------------------------|----------------|
|                         | <b>média / %</b>          | <b>DPR / %</b> | <b>média / %</b>        | <b>DPR / %</b> |
| <b>Umidade</b>          | 45,42                     | 1,13           | ND                      | ND             |
| <b>Sólidos voláteis</b> | 24,90                     | 0,87           | 53,86                   | 1,52           |

ND: Não foi detectado no resíduo orgânico, pois esse já havia sido previamente seco ao ar, para evitar a perda da amostra por desenvolvimento de fungos.

- Determinação de Nitrogênio

Na Tabela 11 apresentamos os resultados para determinação de nitrogênio. Os resultados apresentados referem-se à soma do nitrogênio orgânico ou total (determinado pelo método de Kjeldahl) e inorgânico (determinado pelo método da destilação por arraste a vapor), para o resíduo orgânico. Como era de se esperar o resíduo inorgânico não apresenta nitrogênio, pois devido a sua composição e o pH

da matriz, o nitrogênio inorgânico que pudesse estar presente já teria sido liberado na forma de amônia. Foram calculadas as médias aritméticas a partir dos dados obtidos para o resíduo (orgânico e inorgânico). O desvio padrão relativo (DPR) foi calculado para avaliação da precisão dos métodos. Os resíduos orgânico e inorgânico foram analisados pela condição 1 (como resíduo) e pela condição 2 (como solo), conforme descrito no protocolo analítico.

**Tabela 11:** Resultados obtidos para determinação de nitrogênio.

| <b>Método</b> | <b>Resíduo orgânico</b>  |                |
|---------------|--------------------------|----------------|
|               | <b>g kg<sup>-1</sup></b> | <b>DPR / %</b> |
| Condição 1    | 25,30                    | 2,63           |
| Condição 2    | 24,56                    | 1,43           |

O método de Kjeldahl é bastante conhecido e se mostrou satisfatório para determinação do nitrogênio total em resíduos, utilizando a condição 1 descrita no protocolo analítico, essa condição é mais rápida e utiliza uma quantidade menor de reagente. Para a determinação do nitrogênio inorgânico em resíduos, recomenda-se o método da destilação por arraste a vapor, utilizado para determinação em solos.

- Determinação de Carbono orgânico

Na Tabela 12 apresentamos os resultados para determinação do carbono orgânico (CO), pelo método volumétrico. Foram calculadas as médias aritméticas a partir dos dados obtidos para os resíduos (orgânico e inorgânico). O desvio padrão relativo (DPR) foi calculado para avaliação da precisão dos métodos.

**Tabela 12:** Resultados obtidos para determinação de carbono orgânico.

| Método      | Resíduo orgânico   |         |
|-------------|--------------------|---------|
|             | g kg <sup>-1</sup> | DPR / % |
| Volumétrico | 271,69             | 5,26    |

O método volumétrico usado para a determinação de carbono orgânico em análises de solo pode ser utilizado nas amostras de resíduo. Como esperado o resíduo inorgânico não apresenta carbono orgânico, pois a pouca matéria orgânica que pudesse estar presente já foi degradada pelo próprio processo de geração do resíduo, na digestão com soda cáustica.

- Determinação dos teores totais dos elementos por ICP OES

Na Tabela 13 apresentamos os resultados para avaliação dos métodos de determinação de Na, K e teor total dos elementos P, Ca, Mg, S, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn, Al, As, Cd, Cr, Pb, Hg e Se, através do método de abertura de amostra EPA 3051, determinação por ICP OES e fotometria de chama, esse tipo de abertura foi exaustivamente testado. Os resultados para abertura em frasco aberto EPA 3050 B não foram apresentados, pois não se mostraram consistentes nas várias replicatas realizadas. Os valores obtidos pela abertura em frasco aberto mostram-se bem mais baixos que os obtidos usando abertura com microondas, e diferentes entre as replicatas da mesma amostra. Os métodos da EPA 3051 e 3050 B para abertura de amostra, permitem determinar outros elementos além dos citados acima, mas como não eram de interesse nesse estudo não foram avaliados (Abreu *et al.*, 2002).

Foram realizados testes com um material de referência NIST (SRM 2782), usado na avaliação de métodos de análise de lodos e outras matrizes semelhantes. Esse material consiste em um lodo industrial seco, pulverizado e esterilizado por radiação, originado de uma indústria farmacêutica. Os resultados utilizando o tipo de abertura recomendado (ácido nítrico em microondas, EPA 3051) e determinação por ICP OES, são apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13:** Valores dos teores totais dos elementos.

| Elemento | Resíduo orgânico    | Resíduo inorgânico  | Solo               | SRM 2782                |                             |
|----------|---------------------|---------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------------|
|          | % (m/m)             | % (m/m)             | mg cm <sup>3</sup> | Valor medido<br>% (m/m) | Valor referência<br>% (m/m) |
| P        | 1,14                | 0,21                | **                 | 0,51 ± 0,11             | 0,50 ± 0,06                 |
| Ca       | 2,22                | 3,05                | **                 | 0,44 ± 0,03             | 0,47 ± 0,02                 |
| S        | 4,40                | 0,078               | ND                 | 0,22 ± 0,09             | 0,20                        |
| Fe       | 3,01                | 12,5                | 835,54             | 20,7 ± 0,9              | 25,4 ± 1,6                  |
|          | mg kg <sup>-1</sup> | mg kg <sup>-1</sup> | mg cm <sup>3</sup> | mg kg <sup>-1</sup>     | mg kg <sup>-1</sup>         |
| Al       | 24274               | 121980              | ND                 | 1663 ± 50               | 1553 ± 82                   |
| Zn       | 2851                | 190                 | 0,776              | 1343 ± 75               | 1167 ± 57                   |
| Mn       | 974                 | 2280                | 5,671              | ND                      | 258 ± 15                    |
| Cr       | 221                 | ND                  | 0,917              | 74,2 ± 16               | 66,1 ± 9,3                  |
| Cu       | 886                 | ND                  | 0,696              | 2944 ± 64               | 2435 ± 47                   |
| Ni       | 360                 | 360                 | 0,235              | 101,9 ± 17              | 95,9 ± 4,7                  |
| Cd       | ND                  | ND                  | 0,608              | 4,40 ± 0,17             | 4,17 ± 0,09                 |
| Mg       | 2113                | 180                 | **                 | 1241 ± 30               | 484 ± 28                    |
| Na*      | 960                 | 39550               | ND                 | ND                      | ND                          |
| K*       | 1030                | 2180                | **                 | ND                      | ND                          |

ND: não foi detectado.

(\*) determinação por fotometria de chama.

(\*\*) P, K, Ca e Mg em solos são determinados pelo método da resina trocadora de íons (Raij e Quaggio, 2001).

Notam-se os elevados teores de Al, Fe, Ca, nos resíduos orgânicos e inorgânicos avaliados. Além disso, nota-se que o teor de Na é bastante alto no resíduo inorgânico testado, como consequência do processamento da bauxita.

Com relação à determinação por ICP OES, a abertura da amostra é um fator muito importante e que deve ser levado em consideração nas escolhas dos métodos de determinação. Recomenda-se a abertura em microondas utilizando ácido nítrico,



pois outros tipos de abertura, como a utilização de ácido fluorídrico em microondas (EPA, 1996 b) e a abertura em frasco aberto (EPA, 1994), apresentam alguns inconvenientes para utilização em rotina. Para utilização do ácido fluorídrico, temos o problema com o material de vidro, que não pode ser utilizado, e os perigos no manuseio. A abertura em frasco aberto utilizando bloco digestor é um processo lento e os resultados com relação aos teores totais obtidos, mostram-se bem mais baixos que os obtidos utilizando abertura com microondas.

Os resultados para o material de referência, utilizando o tipo de abertura recomendado (ácido nítrico em microondas, EPA 3051) e determinação por ICP OES, estão apresentados na Tabela 13.

Além dos macronutrientes, micronutrientes e metais detectados por ICP OES, na análise por fluorescência de Raio-X também foi detectada a presença dos elementos Si, Ti, Zr, V, Os, Ir e Y no resíduo inorgânico e Si, Ti, Zr, V, Os, Pb, Sr e Ag no resíduo orgânico.

- Determinação de B, Cl, F e poder de neutralização

Na Tabela 14 apresentamos os resultados para a determinação de B (borato), F (fluoreto), Cl (cloreto) e o potencial de neutralização (em porcentagem de carbonato de cálcio, como descrito anteriormente no protocolo analítico) dos resíduos orgânicos e inorgânicos. Esses métodos foram testados a partir de métodos desenvolvidos para análise de solos, substratos e fertilizantes e foram apresentados nesse trabalho, pois os resultados obtidos são satisfatórios, os métodos são de fácil execução e podem dar mais subsídios na avaliação do potencial de reuso desses resíduos.

**Tabela 14:** Valores para B, F, Cl e poder de neutralização.

| <b>Elemento</b>           | <b>B</b><br><b>mg kg<sup>-1</sup></b> | <b>F</b><br><b>mg kg<sup>-1</sup></b> | <b>Cl</b><br><b>mg kg<sup>-1</sup></b> | <b>CaCO<sub>3</sub></b><br><b>% (m/m)</b> |
|---------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|---|
| <b>Resíduo orgânico</b>   | 451,5                                 | 225,1                                 | 18,53                                  | 14,34                                     |
| <b>Resíduo inorgânico</b> | 490,4                                 | 344,0                                 | 1,490                                  | -2,17*                                    |

\* O resíduo orgânico apresentou originalmente característica ácida.

- Determinação da granulometria

Na Tabela 15 apresentamos os resultados obtidos para determinação da granulometria pelo método do densímetro, para os resíduos orgânicos e inorgânicos. A classificação das partículas de acordo com seu tamanho já foi discutida no protocolo analítico descrito anteriormente.

**Tabela 15:** Resultados da análise granulométrica pelo método do densímetro.

| <b>Fração</b>                           | <b>Resíduo inorgânico</b> | <b>Resíduo orgânico</b> |
|---|---------------------------|-------------------------|
| <b>Areia grossa (g kg<sup>-1</sup>)</b> | 1,0                       | 12,0                    |
| <b>Areia fina (g kg<sup>-1</sup>)</b>   | 0,0                       | 0,95                    |
| <b>Silte (%)</b>                        | 44,5                      | ND                      |
| <b>Argila (%)</b>                       | 50,0                      | 17,5                    |

ND: não foi detectado.

Para obtenção de resultados satisfatórios na análise granulométrica pelo método da pipeta, alguns pontos como a sucção das pipetagens sempre com a mesma intensidade, uma boa calibração das pipetas e a correção devido à massa do dispersante, são importantes para sucesso na análise. Os resultados relacionados à análise granulométrica pelo método da pipeta não foram apresentados, pois não se mostraram consistentes. Recomenda-se o método do densímetro para análise de resíduos inorgânicos e orgânicos, pois é um método rápido e bastante utilizado em análises de rotina, onde não se exige muita precisão para análise granulométrica.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

A aplicação agrícola de rejeitos industriais misturados a outros rejeitos orgânicos e/ou inorgânicos tem sido avaliada como possível destinação dos resíduos gerados em vários processos industriais.

Como isso tem uma implicação ambiental muito importante, foi necessário desenvolver protocolos de análises para o monitoramento dos rejeitos imobilizados no sítio industrial, e dos solos sobre os quais forem adicionados, para fins agrícolas.

Esse estudo demonstra que os métodos geralmente utilizados em análise de solos (Raij *et al.*, 2001 a; EPA, 2005) também podem ser empregados para caracterizar resíduos sólidos, com características inorgânicas ou orgânicas, bem como, mistura dessas matrizes. Tais protocolos podem ser utilizados em estudos agroambientais para o monitoramento dos solos antes, durante e após as adições de resíduos.

Os protocolos de análise descritos possibilitam determinar os seguintes parâmetros agronômicos:

- ✓ pH e a condutividade elétrica,
- ✓ umidade e os sólidos voláteis,
- ✓ carbono orgânico (matéria orgânica),
- ✓ potencial de neutralização,
- ✓ granulometria,
- ✓ teores de macronutrientes e micronutrientes (N, P, K, Ca, Mg, S, B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, e Zn) além de Al, As, Sb, Ba, Be, Cd, Cr, Pb, Hg, Se, Ag, Sr, Tl, V, Na, Cl e F.

Os métodos recomendados para determinação de cada parâmetro, são apresentados na Tabela 16.

**Tabela 16:** Métodos recomendados.

| <b>Parâmetro</b>                | <b>Método</b>             |
|---------------------------------|---------------------------|
| pH                              | EPA 9045 C                |
| Condutividade elétrica          | Proporção 1:10 (m/m)      |
| Umidade                         | 60-65°C por 24 horas      |
| Sólidos voláteis                | 500°C por 4 horas         |
| Nitrogênio                      | Destilação a vapor        |
| Carbono orgânico                | Volumétrico               |
| Abertura da amostra             | EPA 3051                  |
| Macro, micronutrientes e metais | ICP OES                   |
| Sódio e potássio                | Fotometria de chama       |
| Poder de neutralização          | Titulação potenciométrica |
| Boro (borato)                   | Espectrofotométrico       |
| Cloro (cloreto)                 | Potenciométrico – ES      |
| Flúor (fluoreto)                | Potenciométrico – ES      |
| Granulometria                   | Densímetro                |

Os procedimentos propostos foram baseados e modificados a partir de recomendações conhecidas e regulamentadas por órgãos oficiais, mostrando-se rápidos e de fácil execução em laboratórios de rotina.

## CAPÍTULO VI

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos sólidos. Rio de janeiro, 1987 a. 63f.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10007: Amostragem de resíduos. Rio de janeiro, 1987 b. 14f.
- ABREU, M. F. de; ABREU, C. A; ANDRADE, J. C. de. Determinação de boro em água quente, usando aquecimento com microondas. *In*: RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. (Ed.). *Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais*. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001 a. cap. 15, p.231-240.
- ABREU, M. F. de; ABREU, C. A; ANDRADE, J. C. de. Determinação de fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, cobre, ferro, manganês, zinco, níquel, cádmio, cromo e chumbo em ácido nítrico usando métodos da US-EPA. *In*: RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. (Ed.). *Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais*. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001 b. cap. 17, p.251-261.
- ABREU, C. A., ABREU, M. F. de; BERTON, R.S. Análise química de solos para metais pesados. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, v. 1, p. 646 - 692, jul. 2002.
- ALCOA. Alcoa Alumínio S/A. Disponível em: <<http://www.alcoa.com.br>>. Acesso em 09 jun. 2005.
- ANDRADE, C. A. de. *Fração orgânica de biossólidos e efeitos no estoque de carbono e qualidade da matéria orgânica de um latossolo cultivado com eucalipto*.

2004. Tese de doutorado. Solos e nutrição de plantas. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2004.

- ANDRADE, J. C. de; FERREIRA, M. E.; BATAGLIA, O. C. Procedimentos básicos em um laboratório de análise. *In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. (Ed.). Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais*. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. cap. 2, p.40-56.

- BACCAN, N.; ANDRADE, J. C. de; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. *Química analítica quantitativa elementar*. 3 ed. revisada, 2ª reimpressão, São Paulo: Edgar Blücher, 2001.

- BASTOS, R. K. X. (Coord.). *Utilização de esgotos tratados em fertirrigação, hidroponia e piscicultura*. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003.

- BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Ed.). *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000.

- CAMARGO, O. A. de; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. *Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas*: Boletim técnico 106, Campinas: Instituto Agronômico, 1986.

- CAMPOS, J. R (Coord.). *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. Rio de Janeiro: ABES, 1999.

- CANTARELLA, H; QUAGGIO, J. A.; RAIJ B. van. Determinação da matéria orgânica. *In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. (Ed.). Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais*. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. cap. 9, p.173-180.

- CANTARELLA, H; TRIVELIN, P. C. O. Determinação de nitrogênio total em solo. *In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. (Ed.). Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais*. Campinas: Instituto Agronômico, 2001 a. cap. 18, p.262-269.

- CANTARELLA, H; TRIVELIN, P. C. O. Determinação de nitrogênio inorgânico em solo pelo método da destilação a vapor. *In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C. de;*

CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. (Ed.). *Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais*. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001 b. cap. 19, p.270-276.

- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. P 4.230: Aplicação de lodos de sistema de tratamento biológico em áreas agrícolas. Critérios para projeto e aplicação: Manual Técnico. 1999. 32f.

- CSJ. Companhia Saneamento de Jundiaí Disponível em: <<http://www.saneamento.com.br>>. Acesso em 09 jun. 2005.

- CURI, N.; LARACH, J. O. I.; KAMPF, N.; MONIZ, A. C.; FONTES, L. E. F. *Vocabulário de ciência do solo*. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1993.

- DAE. Departamento de Águas e Esgotos de Jundiaí S/A. Disponível em: <<http://www.daejundiai.com.br>>. Acesso em 09 jun. 2005.

- EPA. United States Environmental Protection Agency. Disponível em: <<http://www.epa.gov>>. Acesso em: 09 jun. 2005.

- EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3050 B: Acid digestion of sediments, sludges, and soils. United States, 1996 a. 12f. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm>>. Acesso em: 09 jun. 2005.

- EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3051: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. United States, 1994. 20f. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm>>. Acesso em: 09 jun. 2005.

- EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3052: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. United States, 1996 b. 14f. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm>>. Acesso em: 09 jun. 2005.

- EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 9045 C: Soil and Waste pH. United States, 1995. 6f. Disponível em: < >. Acesso em: 09 jun. 2005.

- FERREIRA, C. A. G. *Efeito do estudo do solo de horizonte A e do gesso no comportamento de espécies florestais em áreas degradadas pela disposição de resíduo de bauxita*. 2001. Tese de doutorado. Centro de estudos ambientais – Campus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2001.
  
- FIDÊNCIO, P. H.; POPPI, R. J.; ANDRADE, J. C. de; CANTARELLA, H. Determination of organic matter in soil using near-infrared spectroscopy and partial least square regression. Commun. Soil Sci. Plant Anal. v. 33, p. 1607 - 1615, 2002.
  
- FIGUEIREDO, B. R. *Minérios e ambiente*. Campinas: Editora da Unicamp, 2000.
  
- GOIS, C. C.; LIMA, R. M. F.; MELO, A. C. Sedimentação de resíduo Bayer utilizando flocculantes hidroxamatos e poliacrilamida. Revista Escola de Minas, Ouro Preto, v. 56, n. 2, 2003. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S037044672003000200010](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S037044672003000200010)>. Acesso em 09 jun. 2005.
  
- GOMES, F. P. *A estatística moderna na pesquisa agropecuária*. Campinas: POTAFOS, 1984.
  
- KIEHL, J. E. *Fertilizantes Orgânicos: Análise de Fertilizantes Orgânicos*. Campinas: Editora Agronômica Ceres, 1985.
  
- LABORATÓRIO NACIONAL DE REFERÊNCIA VEGETAL - LANARV. Análise de corretivos, fertilizantes e inoculantes: métodos oficiais do Laboratório Nacional de Referência Vegetal. Brasília: LANARV, 1988. 104p.
  
- LOPES, A. S. *Manual internacional de fertilidade do solo*. 2.ed. Piracicaba: ANDA/POTAFOS, 1998.
  
- MALAVOLTA, E. *Manual de Química Agrícola: Nutrição de plantas e fertilidade do solo*. Campinas: Editora Agronômica Ceres, 1976.
  
- McQUAKER, N. R.; GURNEY, M. Determination of total fluoride in soil and vegetation using an alkali fusion-selective ion electrode technique. Anal. Chem. v. 49, p. 53 - 56, 1977.
  
- PEREIRA, J. A. R. Geração de resíduos industriais e controle ambiental. Saber, Belém, v. 3, 2001. Disponível em: <[http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivo/sti/publicacoes/futAmaDiOportunidades/rev20011213\\_01.pdf](http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivo/sti/publicacoes/futAmaDiOportunidades/rev20011213_01.pdf)>. Acesso em 09 jun. 2005.



- QUAGGIO, J. A. *Acidez e calagem em solos tropicais*. Campinas: Instituto Agrônomo, 2000.
- QUAGGIO, J. A.; RAIJ B. van. Determinação do pH em cloreto de cálcio e da acidez total. *In*: RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. (Ed.). *Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais*. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. cap. 10, p.181-188.
- RAIJ, B. van. *Fertilidade do solo e adubação*. Piracicaba: Editora Agronômica Ceres, 1991.
- RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. (Ed.). *Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais*. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001 a.
- RAIJ, B. van; GHEYI, H. R.; BATAGLIA, O. C. Determinação da condutividade elétrica e de cátions solúveis em extratos aquosos de solos. *In*: RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. (Ed.). *Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais*. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001 b. cap. 20, p.277-284.
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A. Determinação de fósforo, cálcio, magnésio e potássio extraídos com resina trocadora de íons. *In*: RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. (Ed.). *Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais*. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. cap. 11, p.189-199.
- ROCCA, A. C. C *et al*. *Resíduos Sólidos Industriais*. 2.ed. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1993.
- SABESP. Companhia de Saneamento do estado de São Paulo. Disponível em: <<http://www.sabesp.com.br>>. Acesso em 09 jun. 2005.
- SATRE, J. SAHUQUILLO, M. V., RAURET, G. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in enviromental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Anal. Quim. Acta*. Barcelona, v. 462, p. 59 - 72, 2002.
- SPERLING, M. von. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.