

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**UTILIZAÇÃO DO LODO GERADO NO TRATAMENTO POR
ELETROCOAGULAÇÃO DE CHORUME COMO FONTE DE
NUTRIENTES NO CRESCIMENTO INICIAL DE MILHO (*Zea
mays* L.)**

Fernando Silva Betim

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória - ES
2016**

Fernando Silva Betim

**UTILIZAÇÃO DO LODO GERADO NO TRATAMENTO POR
ELETROCOAGULAÇÃO DE CHORUME COMO FONTE DE
NUTRIENTES NO CRESCIMENTO INICIAL DE MILHO (*Zea mays* L.)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Honório Coutinho de Jesus

**VITÓRIA
2016**

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Betim, Fernando Silva, 1991-
B563u Utilização do lodo gerado no tratamento por eletrocoagulação
de chorume como fonte de nutrientes no crescimento inicial de
milho (zea mays L.) / Fernando Silva Betim. – 2016.
92 f. : il.

Orientador: Honório Coutinho de Jesus.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Resíduos orgânicos. 2. Resíduos sólidos. 3. Lodo residual.
4. Milho. 5. Espectrometria de emissão óptica por plasma
acoplado indutivamente. 6. Eletrocoagulação. I. Jesus, Honerio
Coutinho de, 1963-. II. Universidade Federal do Espírito Santo.
Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

Utilização do lodo gerado no tratamento por eletrocoagulação de chorume como fonte de nutrientes no crescimento inicial de milho (*Zea mays* L.)

Fernando Silva Betim

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

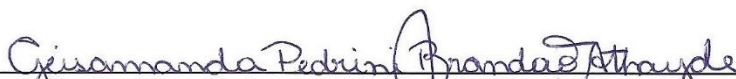
Aprovado em 28/03/2016 por:



Prof. Dr. Honório Coutinho de Jesus
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador



Dr. Luiz Carlos Prezotti
INCAPER



Profa. Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde
Universidade Federal do Espírito Santo

Aos meus pais, Evilásio e Elineide, minha irmã, Luiza, minha namorada, Thaís, e a todos os meus amigos, por todo o apoio e os momentos juntos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Evilásio e Elineide, meus melhores amigos, os quais sempre batalharam, ajudaram e apoiaram para que eu pudesse alcançar meus objetivos.

À minha irmã, Luiza, pelo exemplo, apoio e carinho ao longo dos anos.

À Thaís, namorada, companheira, amiga, pelo amor, carinho, apoio e paciência.

Ao professor Honório Coutinho de Jesus, pela orientação ao longo dos anos de graduação e mestrado.

À professora Geisamanda Pedrini Brandão Athayde e ao Luiz Carlos Prezotti, por comporem essa banca.

Aos demais professores ao longo dessa jornada, em especial a Lucicleide, Rogerinho, Thiago Maduro e Zé Luís, por ajudarem a despertar o interesse pelas ciências, aos professores da Química Analítica pelas dicas preciosas e conhecimento compartilhado, e aos professores Luiz Carlos Machado e Milton Koiti Morigaki, que me ensinaram a ver a Química de uma maneira diferente.

Aos companheiros de turma, Thalles, Gustavo, Renan Castro, Renan Barrada, Júlia, Letícia, Luiza e Mariana, pelos anos de amizade ao longo da graduação.

Aos calouros, Ângelo, Bruno, Dedéu, Ian, Johann, Leonnam, Ramon, Rohne, Vitor, Zeca, Amanda, Jéssica, Juh, Júlia, Nath, Provete, Tereza, Vilena, pelas risadas e pelos cafés.

Aos companheiros de mestrado, Kaká, Mayara, Gio, Luciana, Thiago e Fogaça.

Aos companheiros de LQA ao longo desses 5 anos e meio.

Aos amigos de Nova Venécia, Mine, Jésley e Taís, e aos de Colatina, Ariadi, Gabriel, Lígia e Víctor Hugo.

Aos colegas de Veneciano, CEFET-ES, Independente, Pensionatos, Judô, Jiu-Jitsu e afins.

À Marca Ambiental, pela cessão do chorume utilizado.

Ao Laboratório de Plasma Térmico do DFIS/UFES, em especial ao professor Alfredo, pela utilização da fonte para os tratamentos de eletrocoagulação e uso da oficina.

A todos que não foram nominalmente citados, mas que contribuíram de uma forma ou de outra.

“O amor nunca falha porque é amor sem fim, sem começo, sem meios de ser interrompido, também se renova à medida que se origina e age no tempo e espaço de todas as dimensões que existem no universo em expansão.” (Shaka de Virgem)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Destino dos resíduos em cidades brasileiras.	19
Figura 2: Destino de resíduos no Brasil, em t dia ⁻¹	20
Figura 3: Mecanismo dos processos eletrolíticos.	24
Figura 4: Os catorze elementos identificados como sendo nutrientes essenciais para as plantas.	30
Figura 5: Representação de uma tocha do ICP OES, onde H representa o campo magnético induzido e I representa a bobina de indução.	33
Figura 6: Configuração da tocha: (a) radial; (b) axial.	34
Figura 7: Elementos analisáveis por ICP OES.	35
Figura 8: Componentes essenciais de um espectrômetro de absorção atômica. ⁸⁰ ..	36
Figura 9: Diagrama de uma lâmpada de cátodo oco. ⁸⁰ ..	37
Figura 10: Reator para tratamento do chorume por eletrocoagulação: (a) vista superior do reator; (b) vista frontal; (c) vista lateral.	44
Figura 11: Reator de Eletrocoagulação em funcionamento.	44
Figura 12: Solo tratados com doses crescentes de lodo, condicionado em vasos plásticos em casa de vegetação.	48
Figura 13: Concentração de sódio (mg kg ⁻¹) no solo por dose de lodo (t ha ⁻¹) aplicada no solo.	59
Figura 14: Concentração de potássio (mg kg ⁻¹) no solo por dose de lodo (t ha ⁻¹) aplicada no solo.	59
Figura 15: Concentração de fósforo (mg kg ⁻¹) no solo por dose de lodo (t ha ⁻¹) aplicada no solo.	60
Figura 16: Concentração de cálcio (mg kg ⁻¹) no solo por dose de lodo (t ha ⁻¹) aplicada no solo.	60
Figura 17: Concentração de magnésio (mg kg ⁻¹) no solo por dose de lodo (t ha ⁻¹) aplicada no solo.	61
Figura 18: Concentração de alumínio (mg kg ⁻¹) no solo por dose de lodo (t ha ⁻¹) aplicada no solo.	61
Figura 19: Concentração de manganês (mg kg ⁻¹) no solo por dose de lodo (t ha ⁻¹) aplicada no solo.	62
Figura 20: Concentração de ferro (mg kg ⁻¹) no solo por dose de lodo (t ha ⁻¹) aplicada	

no solo.....	62
Figura 21: Concentração de cobre (mg kg^{-1}) no solo por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.	63
Figura 22: Concentração de zinco (mg kg^{-1}) no solo por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.	63
Figura 23: pH em função das doses de lodo aplicadas no solo.	66
Figura 24: Acidez potencial em função das doses de lodo aplicadas no solo.	67
Figura 25: Folhas de milho após 30 dias de cultivo.....	70
Figura 26: Massa seca (g) em função da dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada.	71
Figura 27: Altura de folha (cm) em função da dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada.	72
Figura 28: Concentração de sódio (dag kg^{-1}) nas folhas de milho por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.	74
Figura 29: Concentração de potássio (dag kg^{-1}) nas folhas de milho por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.	74
Figura 30: Concentração de fósforo (dag kg^{-1}) nas folhas de milho por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.	75
Figura 31: Concentração de cálcio (dag kg^{-1}) nas folhas de milho por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.	75
Figura 32: Concentração de magnésio (dag kg^{-1}) nas folhas de milho por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.	76
Figura 33: Concentração de alumínio (dag kg^{-1}) nas folhas de milho por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.	76
Figura 34: Concentração de manganês (mg kg^{-1}) nas folhas de milho por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.	77
Figura 35: Concentração de ferro (mg kg^{-1}) nas folhas de milho por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.	77
Figura 36: Concentração de zinco (mg kg^{-1}) nas folhas de milho por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Íons que podem ser encontrados no lixiviado e suas possíveis fontes.	21
Tabela 2: Composição média do lixiviado (valores em mg L ⁻¹ , salvo indicação contrária).	22
Tabela 3: Comprimentos de onda utilizados para os elementos analisados por ICP OES.	41
Tabela 4: Condições instrumentais das análises realizadas por ICP OES.	42
Tabela 5: Condições instrumentais para determinação de zinco por AAS.	42
Tabela 6: Métodos utilizados para análise do extrato de lixiviação.	46
Tabela 7: Métodos utilizados para análise do extrato de solubilização.	46
Tabela 8: Equações obtidas nas curvas de calibração, coeficientes de determinação (R ²), limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) obtidos nos métodos utilizados para os analitos estudados.	52
Tabela 9: Critérios de aceitação para a exatidão segundo a AOAC.	53
Tabela 10: Média das recuperações obtidas e seus respectivos DPM para os analitos em diferentes níveis de concentração.	54
Tabela 11: Resultados obtidos para o extrato de lixiviação do lodo.	55
Tabela 12: Resultados obtidos para o extrato de solubilização do lodo.	55
Tabela 13: Concentrações e seus respectivos DPM dos elementos analisados nas amostras de lodo.	56
Tabela 14: Concentrações e seus respectivos DPM dos elementos analisados nas amostras de solo tratadas com o lodo.	58
Tabela 15: Equações de regressão e coeficientes de determinação (R ²) encontrados para os elementos no solo.	64
Tabela 16: Valores de SB, T, V e ISNa obtidos em função da dose de lodo aplicada.	69
Tabela 17: Massa seca e altura após 30 dias de cultivo, em função da dose de lodo aplicada.	71
Tabela 18: Concentrações e respectivos DPM dos elementos analisados nas folhas de milho cultivadas nos solos tratados com o lodo.	73
Tabela 19: Equações de regressão e coeficientes de determinação (R ²) encontrados para os elementos nas folhas de milho.	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

AOAC – *Association of Analytical Communities*

CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

CRAS – Capacidade de Retenção de Água no Solo

DBO – Demanda Biológica de Oxigênio

DPM – Desvio Padrão da Média

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EC - Eletrocoagulação

F AAS – *Flame Atomic Absorption Spectrometry* (Espectrometria de Absorção Atômica com Chama)

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICP OES – *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado)

INCAPER – Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

LVA – Latossolo Vermelho Amarelo

LVE – Latossolo Vermelho Eutrófico

MO – Matéria Orgânica

NBR – Norma Brasileira

NC – Necessidade de Calagem

pH – Potencial Hidrogeniônico

RNA – *Ribonucleic Acid* (Ácido Ribonucleico)

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

TFSA – Terra Fina Seca ao Ar

USEPA – *US Environmental Protection Agency*

WEF – *Water Environmental Federation*

LISTA DE SÍMBOLOS

µg – micrograma
cm – centímetro
g – grama
ha – hectare
ISNa – Índice de Saturação de Sódio no Solo
K – Kelvin
kg – quilograma
L – litro
mg – miligrama
mL – mililitro
rpm – rotações por minuto
SB – Soma de Bases
t – tonelada
T – Capacidade de troca de Cátions Total
V – Saturação por Bases

RESUMO

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) em grandes lixões são um dos maiores problemas urbanos atuais. Dentre os produtos gerados, há o chorume, um contaminante derivado de processos físicos, químicos e bioquímicos da decomposição do RSU, que, no geral, é composto de matéria orgânica dissolvida, compostos orgânicos xenobióticos, macrocomponentes inorgânicos e metais altamente tóxicos. Dentre os possíveis tratamentos, destaca-se a eletrocoagulação. Após este tratamento, resta-se um lodo, no qual há matéria orgânica e diversos nutrientes, altamente importantes para a agricultura. O presente trabalho avaliou a utilização do lodo gerado nesse tratamento como fonte de nutrientes no crescimento inicial de milho. Doses equivalentes a 0, 5, 10, 20, 30 e 40 t ha⁻¹ foram aplicadas em um latossolo e, após 30 dias, o milho foi semeado, sendo colhido após 30 dias. Utilizando-se as técnicas de ICP OES e F AAS, foi verificado o aumento da disponibilidade de Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu e Zn, no solo, e redução da fração tóxica do Al no mesmo, enquanto o P manteve-se constante. Já nas folhas de milho, observou-se aumento nos teores de Na, K, Mn e Fe, redução do Ca e Mg, e P e Al constante. Não foram observados aumentos significativos na massa seca e altura das plantas. Também foi verificado boa linearidade, exatidão e LD e LQ adequados em ambas as técnicas de análise.

Palavras-chave: Chorume. Eletrocoagulação. Lodo. Milho. ICP OES. F AAS.

ABSTRACT

The urban solid wastes (USW) in landfills are one of biggest urban issues today. Among them, there is leachate, a contaminant derivate from physical, chemical and biochemical decomposition of leachate, which, in general, is composed of dissolved organic matter, xenobiotic organic compounds, inorganic macroconstituents and highly toxic metals. Among the possible treatments, electrocoagulation stands out. After this treatment, an organic matter, agriculture important nutrients rich sludge remains. This study evaluated the use of sludge generated in the leachate treatment as a source of nutrients in the early growth of maize. Doses equivalent to 0, 5, 10, 20, 30 and 40 t ha⁻¹ were applied to the soil and in after 30 days, the maize was seeded, and harvested after 30 days. It was verified, using ICP OES techniques and F AAS techniques, increased availability of Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu and Zn, reduction of Al toxic fraction, and constant P in the soil. In maize leaves, there was an increase in the levels of Na, K, Mn, Fe and Zn, reduction of Ca and Mg, and constant P and Al. No significant increases in dry weight and plant height were observed. In addition, both analytical techniques showed good linearity, accuracy and suitable LOD and LOQ.

Keyword: Leachate. Electrocoagulation. Sludge. Maize. ICP OES. F AAS.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS	xii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. RESÍDUOS SÓLIDOS	18
2.2. LIXIVIADO	20
2.2.1. TRATAMENTO	23
2.3. LODO.....	25
2.3.1. USO NA AGRICULTURA	26
2.4. A CULTURA DO MILHO.....	29
2.5. NUTRIÇÃO MINERAL	29
2.6. INSTRUMENTAÇÃO	31
2.6.1. ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES).....	32
2.6.2. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)	35
2.7. CARACTERÍSTICAS DE DESEMPENHO	37
2.7.1. LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ).....	38
2.7.2. EXATIDÃO	38
3. OBJETIVOS	39
3.1. OBJETIVOS GERAIS	39
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	39
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	40
4.1. LIMPEZA DO MATERIAL.....	40
4.2. REAGENTES E SOLUÇÕES	40
4.3. INSTRUMENTAÇÃO	41
4.4. OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE LODO	43
4.5. DETERMINAÇÃO DO pH DO LODO.....	44
4.6. SOLUBILIZAÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO LODO.....	45
4.7. DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS DE LODO	47

4.8. TRATAMENTOS DOS SOLOS COM LODO	47
4.9. EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS DO SOLO	48
4.10. DETERMINAÇÃO DO pH DO SOLO	49
4.11. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ POTENCIAL DO SOLO	49
4.12. PLANTIO DO MILHO	49
4.13. DECOMPOSIÇÃO DAS PLANTAS	50
4.14. CARACTERÍSTICAS DE DESEMPENHO	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1. CARACTERÍSTICAS DE DESEMPENHO	52
5.2. DETERMINAÇÕES NOS EXTRADOS DE LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE LODO	54
5.3. DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE LODO	56
5.4. DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO DISPONÍVEL DOS ELEMENTOS NOS SOLOS TRATADOS COM LODO	57
5.5. DETERMINAÇÃO DO pH E ACIDEZ POTENCIAL NOS SOLOS TRATADOS COM LODO	66
5.6. DETERMINAÇÃO DA MASSA SECA E ALTURA DAS FOLHAS DE MILHO ..	70
5.7. DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO DISPONÍVEL DOS ELEMENTOS NAS FOLHAS DE MILHO	72
6. CONCLUSÕES	81
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

1. INTRODUÇÃO

O tratamento e a disposição final dos mais diversos resíduos gerados atualmente é um grande desafio. Faz-se necessário a criação e a utilização de alternativas para minimizar o impacto gerado em nosso ambiente.

No Brasil, a geração de resíduos sólidos urbanos (RSU) é um problema grande e importante de saneamento ambiental. A decomposição desses resíduos gera um líquido viscoso, com mau odor, denominado chorume. A percolação das águas das chuvas através do leito de resíduos carrega o chorume e forma um líquido enriquecido por matérias orgânica e inorgânica, denominado lixiviado.

Atualmente, os métodos mais comuns de tratamento são os biológicos (por exemplo, lagoas de estabilização) e os físico-químicos. O processo de eletrocoagulação vem se mostrando uma importante ferramenta para o tratamento do lixiviado. Após esse tratamento, resta um lodo, composto por matéria orgânica, macro e micronutrientes e metais potencialmente tóxicos, o qual necessita de uma disposição final.

Uma das principais possibilidades de destinação do lodo é aproveitá-lo na agricultura. Além de reduzir os impactos ambientais associados à disposição inadequada, pode-se avaliar a viabilidade de utilizá-lo como adubo agrícola, observando-se a absorção de nutrientes por plantas.

Para a sua aplicação na agricultura, é necessário caracterizá-lo, a fim de avaliar seu potencial agronômico. Dessa forma, elementos como sódio, potássio, fósforo, cálcio e magnésio, entre outros, devem ser quantificados.

Para isso, faz-se necessário o uso de técnicas analíticas de caracterização que forneçam resultados confiáveis. Algumas técnicas de destaque são a Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) e a Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS), conhecidas por serem técnicas sensíveis e seletivas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. RESÍDUOS SÓLIDOS

Os Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) – mais comumente conhecidos como lixo - são compostos por itens descartados em atividades urbanas, como embalagens de produtos, móveis, roupas, garrafas, restos de comida, jornais, eletrodomésticos, varrição, capinação e poda, advindos de casas, escolas, hospitais, empresas, feiras livres, dentre outros.¹ Em 2014, O Brasil produziu aproximadamente 78,6 milhões toneladas de resíduos sólidos urbanos.²

O sistema de gerenciamento dos RSU é composto por atividades de geração, acondicionamento, coleta, transporte, reaproveitamento, tratamento e destinação final. As três principais formas de disposição final de resíduos sólidos são: lixão (ou depósito a céu aberto), aterro controlado e aterro sanitário.³

O lixão trata-se de uma forma inadequada de disposição final de resíduos sólidos, o qual se caracteriza pela simples descarga do lixo sobre o solo, sem quaisquer medidas de proteção ao meio ambiente ou à saúde pública.^{4,5}

O aterro controlado trata-se de uma técnica de disposição de resíduos no solo, sem causar danos ou riscos à saúde pública, minimizando os impactos ambientais, utilizando-se de alguns princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos, cobrindo-os na conclusão de cada jornada de trabalho. Esta forma de disposição produz poluição, porém, localizada, pois, similarmente ao aterro sanitário, a área de disposição é minimizada. Geralmente não dispõe de impermeabilização de base (comprometendo a qualidade das águas subterrâneas), nem de sistemas de drenagem, remoção e tratamento do lixiviado, ou do biogás gerado.^{5,6}

O aterro sanitário de resíduos sólidos urbanos consiste na técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos ou riscos à saúde pública e à segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza os princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho ou a intervalos menores se for necessário.⁷

Dados do IBGE (2010)⁸ mostram que as cidades brasileiras dispõem seus resíduos principalmente em lixões, sendo que os aterros sanitários ocupam a

segunda colocação, conforme mostra a Figura 1. Vale ressaltar que a maior parte desses lixões são encontradas em cidades com até 50 mil habitantes.

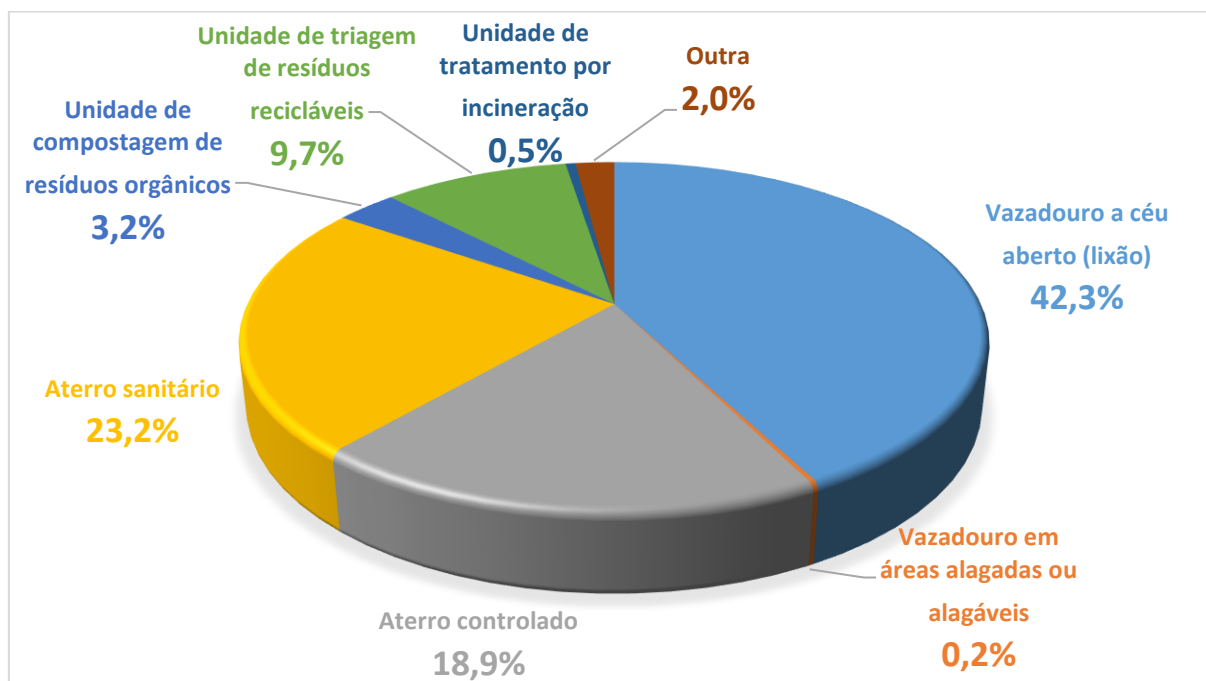


Figura 1: Destino dos resíduos em cidades brasileiras.

Adaptado de: Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, IBGE (2008).⁸

De acordo com a ABRELPE (2014)², a maior parte dos resíduos sólidos, em termos de massa, são destinados a aterros sanitários, de acordo com a Figura 2.

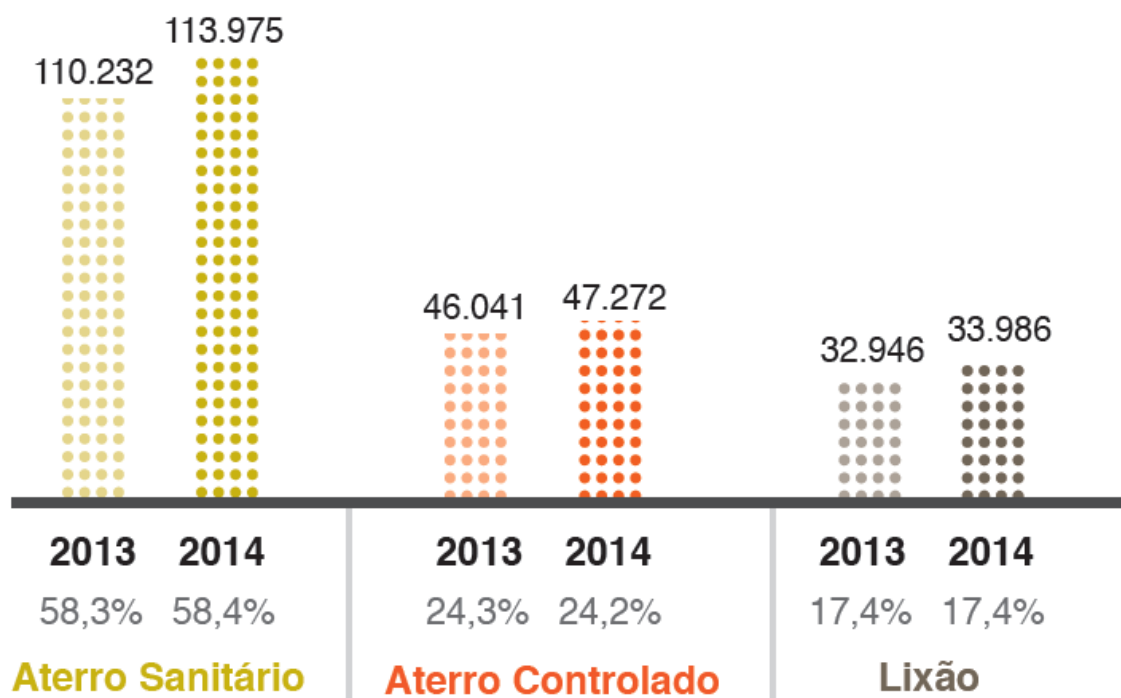


Figura 2: Destino de resíduos no Brasil, em t dia⁻¹.

Fonte: ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (2014).²

No Espírito Santo, dos 78 municípios, 26 depositam seus resíduos em três aterros sanitários privados, localizados em Aracruz, Cariacica e Vila Velha. Enquanto isso, os outros 52 são os responsáveis pelos 102 lixões espalhados pelo Estado. No entanto, ao menos nove dos 26 municípios em situação ambiental adequada estão enfrentando situações econômicas insustentáveis, devido ao fato de se encontrarem distantes dos aterros sanitários que utilizam e, pressupostamente, devem estar incorrendo em elevadas despesas, principalmente com o transporte dos RSU.⁹

2.2. LIXIVIADO

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) em grandes lixões são um dos maiores problemas urbanos, sobretudo o seu efeito no meio ambiente, podendo afetar o ar, o solo e os recursos hídricos ao seu redor, quando não tratados de maneira correta.¹⁰ Dentre eles, há o chorume, um líquido de cor escura, contaminante, derivado de processos físicos, químicos e bioquímicos da decomposição do RSU.¹¹

A norma brasileira NBR 8849 (1985)¹² define lixiviado utilizando o termo

“chorume”. Segundo Lopes (2002)¹³, o lixiviado é formado pela percolação de águas que atravessam a massa de lixo arrastando o chorume, além de outros materiais em solução e/ou suspensão.

O lixiviado pode ser considerado como uma matriz de extrema complexidade, composta por quatro frações principais: matéria orgânica dissolvida (formada principalmente por metano, ácidos graxos voláteis, compostos húmicos e fúlvicos), compostos orgânicos xenobióticos (representados por hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, compostos organoclorados alifáticos, pesticidas e plastificantes), macrocomponentes inorgânicos (dentre os quais se destacam Ca, Mg, Na, K, NH_4^+ , Fe, Mn, Cl^- , SO_4^{2-} e HCO_3^-) e metais potencialmente tóxicos (ex. Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn).¹⁴ Outros compostos, como borato, sulfeto, arsenato, selenato, bário, lítio, mercúrio e cobalto também podem ser encontrados. Entretanto são encontrados em pequenas concentrações e são de importância secundária na constituição global do lixiviado.¹⁵ Uma composição geral de íons que podem ser encontrados no lixiviado, juntamente com suas possíveis fontes, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Íons que podem ser encontrados no lixiviado e suas possíveis fontes. Adaptado de: IPT/CEMPRE (2000)⁴.

Íons	Possíveis fontes
Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}	Material orgânico, entulhos de construção, cascas de ovo
PO_4^{3-} , NO_3^- , CO_3^{2-}	Material orgânico
Al^{3+}	Latas descartáveis, cosméticos, embalagens laminadas em geral
Cu^{2+} , Fe^{2+} , Sn^{2+}	Material eletrônico, latas, tampas de garrafas
Hg^{2+} , Mn^{2+}	Pilhas comuns e alcalinas, lâmpadas fluorescentes
Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}	Baterias recarregáveis (celular, telefone sem fio, automóveis)
As^{3+} , Sb^{3+} , Cr^{x+}	Embalagens de tintas, vernizes, solventes orgânicos
Cl^- , Br^- , Ag^+	Tubos de PVC, negativos de filmes e raio-X

As características do lixiviado são altamente variáveis. Essas variações podem ser atribuídas a fatores como: composição do resíduo; disponibilidade de umidade e oxigênio; *design* e operação do aterro; e idade do resíduo.¹⁶

A composição dos lixiviados é função da idade do aterro. As características e taxas da produção do líquidos e gases gerados variam ao longo do processo de

biodegradação e refletem o processo que acontece dentro do aterro. A duração desses estágios depende das condições físicas, químicas e microbiológicas que se desenvolvem dentro do aterro ao longo do tempo.¹⁷ A Tabela 2 apresenta alguns parâmetros químicos e físico-químicos, juntamente com suas faixas de variação mais frequentes.

Tabela 2: Composição média do lixiviado (valores em mg L⁻¹, salvo indicação contrária).

Adaptado de: Kjeldsen et al. (2002)¹⁵

Parâmetro	Faixa
pH	4,5 – 9
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	2500 – 35000
Sólidos Totais	2000 – 60000
Matéria Orgânica	
Carbono Orgânico Total (COT)	30 – 29000
Demanda Biológica de Oxigênio (DBO ₅)	20 – 57000
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	140 – 152000
Razão DBO ₅ /DQO	0,02 – 0,80
Nitrogênio Orgânico	14 – 2500
Macrocomponentes Inorgânicos	
Fósforo Total	0,1 – 23
Cloreto	150 – 4500
Sulfato	8 – 7750
Bicarbonato	610 – 7320
Sódio	70 – 7700
Potássio	50 – 3700
Amônio	50 – 2200
Cálcio	10 – 7200
Magnésio	30 – 15000
Ferro	3 – 5500
Manganês	0,03 – 1400
Silício	4 – 70
Metais Pesados	

Arsênio	0,01 – 1
Cádmio	0,0001 – 0,4
Crômio	0,02 – 1,5
Cobalto	0,005 – 1,5
Cobre	0,005 – 10
Chumbo	0,001 – 10
Mercúrio	0,00005 – 0,16
Níquel	0,015 – 1,3
Zinco	0,03 – 1000

2.2.1. TRATAMENTO

O aterro sanitário, apesar de ser uma boa alternativa para o gerenciamento dos RSU, tem o inconveniente da geração de lixiviado, o qual não pode ser descartado em qualquer lugar, seja o solo ou corpos d'água, e requer um tratamento adequado antes de ser encaminhado ao meio ambiente.⁵

Devido à complexidade da composição do lixiviado, inúmeras são as alternativas de seu tratamento. Dentre as alternativas, temos os processos biológicos aeróbios e anaeróbios e os métodos físico-químicos, além da disponibilidade de recirculação do lixiviado no próprio aterro.¹⁸ Entre os processos físico-químicos, destacam-se a eletrocoagulação e o reativo de Fenton.⁶

A eletrocoagulação já é conhecida desde o final do século XIX, porém inicialmente foi pouco explorada devido à complexidade das etapas que envolvem processos hidrodinâmicos acoplados a sistemas eletroquímicos. A Eletrocoagulação também é chamada de Eletrofloculação e Eletroflotação.⁵ A técnica de Eletrocoagulação tem despertado interesse devido a sua fácil operação e aplicação para tratamento de efluentes e águas como: tratamentos de efluentes de curtume¹⁹, descontaminação de águas subterrâneas²⁰, tratamento de efluentes de indústria de processamento de coco²¹, da indústria galvânica²², da indústria de laticínios²³, entre outros.

Um reator de Eletrocoagulação (EC) é composto basicamente por um anodo e um catodo, formando assim uma cela eletrolítica. As placas do metal usadas na fabricação dos eletrodos de EC são conhecidas geralmente como “eletrodos de

sacrifício”, que produzem o coagulante *in situ*. Quando conectado a uma fonte de potencial externa, o anodo sofre corrosão devido à oxidação, e o catodo é sujeito a reações de redução.²⁴ A Eletrocoagulação envolve estágios sucessivos como se pode verificar na Figura 3.

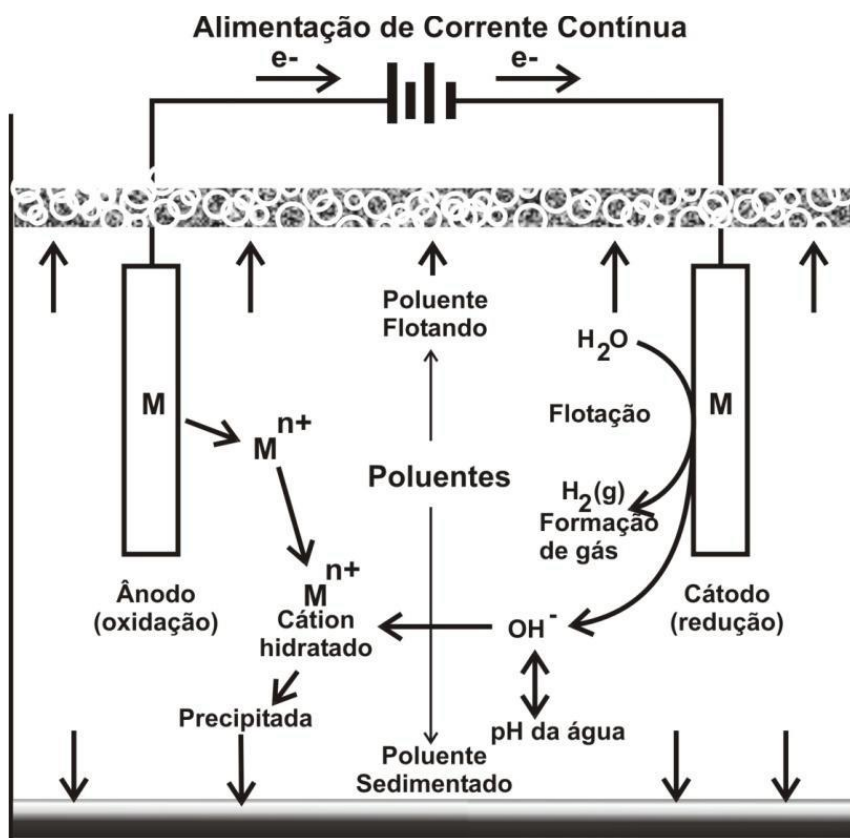
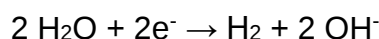


Figura 3: Mecanismo dos processos eletrolíticos.

Adaptado de: Mollah et al. (2004)²⁴

A água é reduzida ao hidrogênio no catodo, representada na equação abaixo. Esse gás ajuda a flotar os poluentes presentes no meio para a superfície.



O eletrodo (comumente de ferro ou alumínio) é dissolvido por oxidação no anodo gerando íons correspondentes do metal, que é hidrolisado quase imediatamente ao hidróxido polimérico de ferro ou de alumínio que são agentes coagulantes excelentes. Os anodos consumíveis (sacrifício) do metal são usados para produzir continuamente hidróxidos poliméricos na vizinhança do anodo. A coagulação ocorre quando estes cátions do metal se combinam com as partículas

negativas carregadas para o anodo pelo movimento eletroforético. Os contaminantes presentes na corrente de água residuária são tratados tanto por reações químicas e precipitação ou ligação física e química aos materiais coloidais que estão sendo gerados pela corrosão do eletrodo. Eles são então removidos por flotação, ou sedimentação e filtração.^{5,6}

A eficiência de um sistema de Eletrocoagulação é refletida na remoção de poluentes e potência elétrica e/ou consumo químico. A seleção apropriada dos materiais utilizados na construção do eletrodo é muito importante, sendo os mais comuns os de alumínio e ferro, devido ao fato de serem baratos, eficazes e prontamente disponíveis. Outros fatores também podem influenciar o processo tais como condutividade do meio, tempo de eletrólise, corrente/densidade de corrente, temperatura e disposição dos eletrodos.²⁵

O processo de eletrocoagulação tem obtido grandes resultados no processamento do chorume. Após esse tipo de tratamento, resta-se um lodo, também chamado biossólido, rico em matéria orgânica, e diversos nutrientes, dentre eles fósforo, nitrogênio e potássio, os quais são altamente importantes para a agricultura, o que possibilita seu uso em plantações.²⁶

2.3. LODO

O destino final do lodo produzido nas estações de tratamento de esgoto tem sido uma das maiores preocupações das empresas geradoras deste resíduo dos órgãos de controle ambiental e da sociedade de uma forma geral.²⁷

As destinações mais utilizadas para o lodo têm sido as seguintes:²⁸

- uso agrícola: aplicação direta no solo, fertilizante e solo sintético;
- aplicação em áreas florestais;
- disposição em aterros sanitários: aterro exclusivo e codisposição com resíduos sólidos urbanos;
- reuso industrial e na construção civil: produção de agregado leve, fabricação de tijolos e cerâmicas e produção de cimentos;
- incineração: incineração exclusiva e coincineração com resíduos sólidos urbanos;
- recuperação de solos: recuperação de áreas degradadas e recuperação de áreas de mineração;

- disposição oceânica.

Segundo Andreoli et al. (2010)²⁵ a reciclagem agrícola tem sido muito utilizada mundialmente por reduzir a pressão de exploração sobre os recursos naturais, reduzir a quantidade de resíduos com restrições ambientais quanto a sua destinação final, viabilizar a reciclagem de nutrientes, promoverem melhorias físicas, especialmente na estruturação do solo e por apresentar uma solução definitiva para a disposição do lodo.

A Water Environmental Federation (WEF) utiliza o termo biossólido para designar o lodo que passa por processo de tratamento biológico e que apresenta potencial de uso benéfico em sistemas agroflorestais, sem apresentar riscos à saúde humana e animal.²⁹

2.3.1. USO NA AGRICULTURA

Entre as diversas alternativas existentes para a disposição final do lodo, uma das mais adequadas seria o uso como fertilizante na agricultura, considerando principalmente a elevada concentração de nutrientes e de matéria orgânica neste resíduo que irá contribuir para melhorar a fertilidade do solo.³⁰

No Brasil, a utilização de biossólidos na agricultura é uma prática pouco expressiva. As pesquisas para o aproveitamento do biossólido na agricultura iniciaram na década de 1980.²⁹

Como efeitos da aplicação do biossólido, são relatados aumentos significativos no diâmetro e altura das árvores, disponibilização de nutrientes e incrementos na produtividade e na biomassa.³¹ Embora seja indiscutível que há o intuito de prosseguir com o desenvolvimento sustentável nos sistemas de reciclagem desses resíduos²⁹, até hoje não existem informações consistentes, em solos brasileiros, que garantem a utilização segura de biossólido na agricultura.³² Ainda assim, vários trabalhos utilizando biossólido na agricultura são encontrados.

Costa et al. (2009)³² avaliaram o efeito residual de biossólido e água residuária no crescimento da cultura do milho cultivado em sucessão a cultura da mamona. Verificou-se que todas as variáveis de crescimento do milho foram superiores para os tratamentos que receberam água residuária. O biossólido apresentou efeito significativo apenas para a variável altura de plantas, aos 20 dias

após semeadura.

A fitodisponibilidade de metais pesados adicionados a solos via biossólido (lodo de esgoto) usando milho como planta teste foi avaliada por Anjos e Mattiazzo (2000).³³ As sucessivas aplicações do biossólido, em doses correspondentes a 78 t ha⁻¹, não proporcionaram aumento de produtividade. Foi observado aumento dos teores de Cu e Zn nas plantas, evidenciando a disponibilidade desses metais adicionados via biossólido. Não foi observada disponibilidade de Cd, Cr, Mn, Ni e Pb para as plantas de milho.

A produção de mudas de *Jatropha curcas* L. (pinhão manso) foi investigada por Camargo et al. (2010),³⁴ utilizando substratos contendo esterco bovino e diferentes concentrações de biossólido, como fontes de matéria orgânica e de nutrientes. De maneira geral, a adição de até 10% de biossólido ao substrato apresentou os melhores resultados de crescimento da muda. Com relação aos metais pesados apenas o níquel foi acumulado crescentemente na planta, à medida em que se aumentaram as doses de biossólido no substrato.

Um biossólido alcalino foi utilizado num estudo de melhora de fertilidade do solo e o estado nutricional de mudas de *Eucalyptus grandis* por Guedes et al (2006).³⁵ O biossólido, em doses de 10 a 160 t ha⁻¹, diminui a acidez do solo e melhora sua fertilidade, aumentando a disponibilidade da maioria dos nutrientes, embora não tenha sido observada diferença significativa na variável altura.

A soja foi objeto de estudo para Lemainski e Silva (2006),³⁶ que definiram parâmetros técnicos e econômicos do uso de biossólido como fertilizante. A eficiência agrônômica dos tratamentos com biossólido, em média, foi 18% superior aos tratamentos com fertilizante mineral, sendo que uma dose de 30 t ha⁻¹ apresentou a melhor relação custo benefício em termos econômicos. Os resultados mostraram a viabilidade agrônômica e econômica do uso do biossólido em substituição ao fertilizante mineral, na produção de soja.

Já de acordo com Behling et al. (2009),³⁷ que avaliaram o efeito da adição de lodo de Estação de Tratamento de Resíduos Industriais na nodulação, no acúmulo de nitrogênio e na produtividade da cultivar de soja Celeste em uma área de Planossolo, os teores de carbono e nitrogênio orgânico no solo aumentaram com a aplicação do lodo, e as doses crescentes (até 100 t ha⁻¹) do lodo propiciaram incrementos de até 1224 kg ha⁻¹ na produtividade de soja, comparada à testemunha, melhorando o potencial produtivo da área.

O uso de diferentes doses de biossólido e adubação mineral no cultivo de milho foi investigado por Gonçalves Jr. et al. (2012),³⁸ visando a absorção inicial de nutrientes e metais pesados em plantas de milho cultivadas em um Latossolo Vermelho Eutrófico (LVE). A aplicação de biossólido em doses até 60 t ha⁻¹ não influenciou na absorção inicial dos macronutrientes, porém proporcionou aumento nos teores de Cu e Zn no tecido foliar. Também foram encontradas concentrações de Pb no tecido foliar do milho, fato que merece atenção, pois aplicações sucessivas de biossólido podem causar aumento das concentrações deste metal no solo e consequentemente nos órgãos das plantas.

Backes et al. (2009)³⁹ avaliaram o efeito da aplicação de diferentes doses de lodo de esgoto no desenvolvimento inicial de plantas de mamoeiro. Após 50 dias, as doses de lodo de até 32 t ha⁻¹ promoveram um aumento na altura das plantas e massa seca do mamoeiro. A concentração de N, K, Mg e S e também dos micronutrientes Cu, Fe, Mn e Zn na parte aérea da planta também sofreram um efeito positivo das doses de lodo, o mesmo não ocorrendo para as concentrações de P e Ca.

No estado do Espírito Santo, o INCAPER realizou pesquisas em culturas como mamão, banana, café conilon, dentre vários outros, tendo obtidas algumas respostas positivas, como aumento da disponibilidade de nutrientes e de produtividade. Algumas áreas, como as microrregiões Litoral Norte, Extremo Norte e Noroeste 1 e 2 apresentam alto potencial de aplicação do lodo.⁴⁰

A Resolução CONAMA 375, de 29 de agosto de 2006, define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados.⁴¹

Apesar de a Resolução CONAMA 375 contemplar apenas lodo de esgoto, outros resíduos vêm sendo estudados na agricultura, como lodo de curtume^{42,43}, dejetos bovinos⁴⁴ e suínos⁴⁵ resíduos industriais^{46,47}, resíduos de rerrefino de óleo⁴⁸, entre outros.

2.4. A CULTURA DO MILHO

A cultura do milho ocupa posição de destaque entre as atividades agropecuárias no Brasil, tanto pela frequência nas propriedades rurais quando por seu valor de produção, superado apenas pela soja.⁴⁹

De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento, a produção de milho na safra 2015/2016 deverá situar-se entre 82.625 e 82.592,5 mil toneladas, comparado com uma produção de 82.625 mil toneladas na safra anterior.⁵⁰

O Brasil vem ocupando a terceira posição mundial em relação à produção, ficando atrás dos Estados Unidos e da China, e na segunda posição mundial em relação às exportações, atrás apenas do Estados Unidos.⁵¹

A crescente demanda mundial por milho nos últimos anos vem sendo impulsionada pelo crescimento econômico dos países asiáticos e pela utilização do cereal para a produção de etanol nos Estados Unidos. Além disso, o consumo interno também tem aumentado de forma considerável, em decorrência do crescimento do setor de carnes, mais especificamente, de aves e suínos.⁵²

Além de ocupar uma considerável área cultivada no território brasileiro, gerando empregos no setor agrícola, o milho é importante pela sua utilização direta na alimentação humana e de animais, bem como na indústria para a produção de cola, amido, óleo, álcool, flocos alimentícios, bebidas e de muitos outros produtos importantes em nosso cotidiano.⁵³

2.5. NUTRIÇÃO MINERAL

O solo é o um importante meio para fornecimento de nutrientes às plantas, sendo facilmente modificável pelo homem (no sentido de torná-lo produtivo), tanto no aspecto físico (aração, por exemplo) , quanto no químico (adubação e calagem).

A Figura 4 apresenta os elementos identificados como nutrientes essenciais para as plantas:

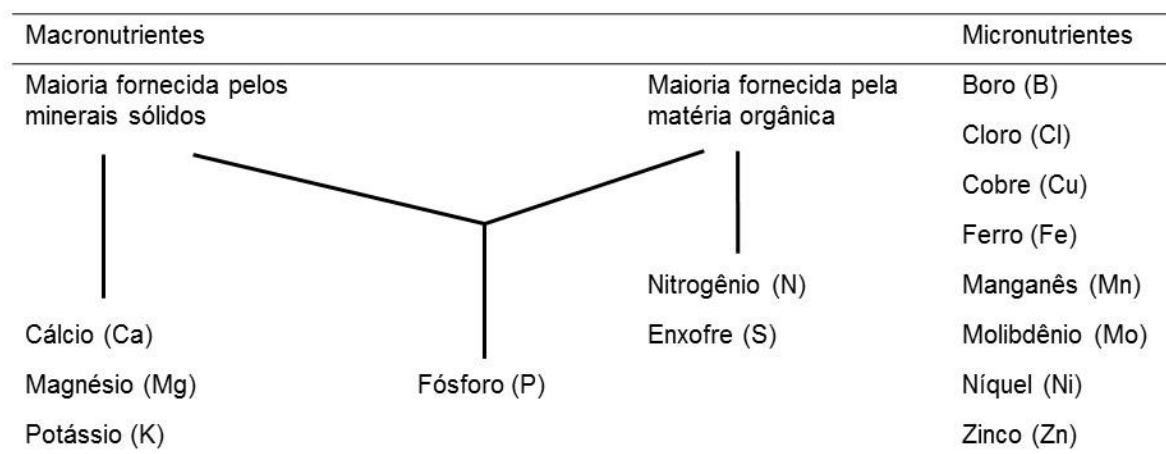


Figura 4: Os catorze elementos identificados como sendo nutrientes essenciais para as plantas.

Adaptado de: Thompson & Troeh (2007).⁵⁴

O K não faz parte de nenhum composto orgânico, não desempenhando função estrutural na planta. Ele participa na ativação de enzimas, participação no transporte através da membrana, neutralização de ânions, manutenção de potencial osmótico e nos mecanismos de defesas da planta a pragas e doenças.^{55,56}

O P é componente vital nas plantas, sendo componente das células. Em união com C, H, O, N e outros elementos, dá forma a moléculas orgânicas complexas. Trata-se de um componente essencial do material genético do núcleo da célula. Além disso, permite o armazenamento, a transferência e a liberação de energia dentro da planta.⁵⁴

O Ca é um dos principais integrantes da parede celular, sendo essencial para no fortalecimento dessa, bem como dos tecidos da planta. Esse macronutriente também exerce inúmeras funções no crescimento e desenvolvimento vegetativo.⁵⁷

O Mg é um elemento vital para a fotossíntese, devido a sua presença como átomo central da molécula de clorofila. Além disso, participa no sistema enzimático no metabolismo de carboidratos.⁵⁴

O Mn tem como função mais específica a atuação em processos de oxirredução, atuando também na ativação de enzimas, na síntese da clorofila e no processo fotossintético. Além disso, atua no metabolismo do nitrogênio e nos compostos cíclicos, como precursor de aminoácidos, hormônios, fenóis e ligninas.^{58,59}

O Fe representa um dos mais versáteis metais na biologia. Considerado um

nutriente essencial, o Fe está diretamente envolvido em processos fundamentais como fotossíntese, respiração, fixação de nitrogênio, síntese de DNA e de hormônios. O Fe é componente de muitas proteínas e enzimas envolvidas em diferentes processos celulares incluindo citocromos, catalase, peroxidases não-específicas, dismutase do superóxido, enzimas do ciclo ascorbato-glutationa, nitrogenase, leghemoglobina e várias enzimas envolvidas na biossíntese de clorofilas.⁶⁰

O Ni foi a adição mais recente na lista de elementos essenciais, em 1992. Foi descoberto que ele é essencial para o funcionamento da uréase, e também é necessário para as plantas para a absorção de ferro.⁵⁴

O Cu está envolvido na formação da clorofila, sendo também importante como uma coenzima necessária para ativar várias enzimas nas plantas, atuando em praticamente todas as vias metabólicas do vegetal, especialmente, no metabolismo de carboidratos, do nitrogênio e na síntese de lignina.⁶¹

O Zn é essencial para diferentes sistemas enzimáticos da planta, controlando a produção de importantes reguladores de crescimento. A sua função básica está relacionada ao metabolismo de carboidratos, proteínas, fosfatos e também à formação de auxinas, RNA (ácido desoxirribonucleico) e ribossomos.⁶²

Além disso, o Al é analisado pois, em níveis tóxicos no solo, pode causar efeitos danosos para as plantas, determinando injúrias e retardo do crescimento.⁶³

Já o Na apresenta efeito para as plantas que vai desde elemento essencial (para *Atriplex versicaria*) até tóxico para outras. Algumas plantas, como a beterraba e o espinafre, apresentam efeitos positivos do sódio no crescimento, sempre na presença de níveis adequados de potássio.⁶⁴

2.6. INSTRUMENTAÇÃO

Os métodos analíticos utilizados na caracterização química de amostras são variados. Métodos clássicos, como a análise volumétrica, possuem grande exigência de tempo e recurso humano intensivo, sendo que seus limites de detecção não respondem às exigências atuais para muitos elementos em diversas matrizes. Desta forma, estes métodos foram sendo substituídos por métodos instrumentais como a espectrometria de absorção atômica (AAS), a espectrometria de emissão ótica com

plasma indutivamente acoplado (ICP OES), entre outros. Os métodos instrumentais, apesar de exigirem um forte investimento financeiro em equipamentos, compensam em recursos humanos (devido à automatização) e reagentes, também permitindo análise em ordens de grandeza de mg L^{-1} , $\mu\text{g L}^{-1}$, ou mesmo ng L^{-1} .⁶⁵

2.6.1. ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES)

A técnica de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado ou ICP OES é uma poderosa ferramenta para determinação de elementos químicos numa gama de amostras. Com essa técnica, amostras líquidas são injetadas para o interior de um plasma que pode chegar a temperatura de 10.000 K. Esse plasma é obtido por uma descarga elétrica num gás inerte (geralmente argônio). Nessa etapa, ocorre a ionização do gás fornecendo uma população de elétrons que são induzidos e mantidos por um campo magnético oriundo de um sistema de bobina e fonte de radiofrequência.⁶⁶ O plasma contém elétrons; átomos neutros, ionizados; argônio metaestável (Ar^m); íons moleculares; N_2^+ NO^+ e moléculas MX, OH, NO, ArN; entre outros.⁶⁷ Por isso, ele é uma excelente fonte energética para excitação dos elementos químicos a serem determinados na amostra. A Figura 5 apresenta a tocha na qual o plasma é formado.

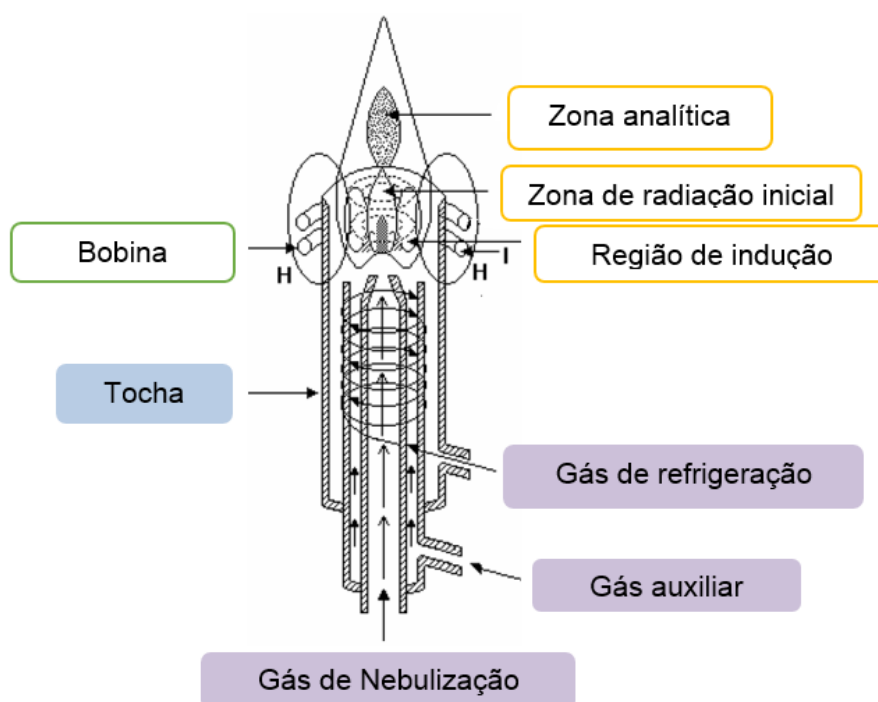


Figura 5: Representação de uma tocha do ICP OES, onde H representa o campo magnético induzido e I representa a bobina de indução.

Adaptado de: Jarvis *apud* Petry (2005).⁶⁸

A configuração física da tocha de ICP, atualmente usada, contém três tubos concêntricos de quartzo responsáveis pela passagem dos gases que formam e sustentam o plasma. O gás de refrigeração comumente utilizado é o gás argônio e tem por função isolar termicamente as paredes da tocha e sustentar o plasma. O gás auxiliar comumente utilizado é o nitrogênio cuja função é manter o plasma num formato apropriado evitando que a tocha se funda durante as análises. Por fim, o gás de nebulização é formado por argônio participando do transporte da amostra até o plasma.⁶⁶

A forma de focalizar o plasma conduzindo a radiação emitida até o detector gera características desejáveis para a técnica de ICP OES. As duas maneiras são as visões axial ou radial as quais são aplicadas para a determinação de elementos traço em diferentes situações. A Figura 6 apresenta a configuração da tocha na posição radial (a) e axial (b).



Figura 6: Configuração da tocha: **(a)** radial; **(b)** axial.

Adaptado de: *User's Guide PerkinElmer®*.⁶⁹

Quando a disposição da tocha do plasma em relação ao espelho que recebe o primeiro feixe de radiação emitida está num arranjo radial (Figura 6.a) apenas uma pequena porção do plasma é focalizado. Essa configuração gera análises mais robustas sendo indicado para amostras complexas, elementos em maiores concentrações e metais alcalinos. Por outro lado, na configuração axial (Figura 6.b) a disposição da tocha em relação ao espelho que recebe o primeiro feixe de radiação emitida está disposta de maneira alinhada com a tocha. Essa configuração conduz ao detector emissões de radiações de diferentes temperaturas do plasma gerando uma complexidade espectral e, portanto, interferências espectrais. Porém, mesmo assim, essa visão gera análises mais sensíveis, melhores limites de detecção e quantificação.^{66,68,69}

O sistema de introdução de amostra no plasma é uma etapa crítica devido aos problemas de interferências não espectrais provocadas pelo transporte da amostra até o plasma.⁷⁰ Por seguinte, diversos estudos vêm sendo realizados gerar sistemas de introdução mais eficazes, com nebulizadores e câmaras de nebulização a fim de se melhorar a qualidade do aerossol produzido.⁷¹ Dentre os nebulizadores comumente utilizados podemos citar o *Mira Mist* e os nebulizadores concêntricos.⁶⁶ A amostra é pulverizada pelos nebulizadores para dentro de uma câmara de nebulização cuja função é eliminar as gotículas maiores, mantendo o fluxo de introdução de amostra homogêneo. As câmaras de nebulização mais utilizadas são as ciclônicas e a Scott.⁷²

Contudo, as escolhas dos nebulizadores, câmaras de nebulização, visão axial/radial, entre outros geram uma gama de possibilidades de análises para diversos elementos, principalmente metais. Os elementos atualmente analisáveis por ICP OES estão destacados na Figura 7, ou seja, quase toda a tabela periódica.

1 H																		2 He																	
3 Li 670.784 I		4 Be 313.107 II														5 B 249.772 I		6 C 193.030 I		7 N		8 O		9 F		10 Ne									
11 Na 589.592 I		12 Mg 280.271 II		51 Sb 206.836 I número atômico, elemento comprimento de onda estado de ionização														13 Al 396.153 I		14 Si 251.611 I		15 P 213.617 I		16 S 180.669 I		17 Cl 725.670 I		18 Ar							
19 K 766.490 I		20 Ca 393.366 II		21 Sc 361.383 II		22 Ti 334.940 II		23 V 290.880 I		24 Cr 267.716 II		25 Mn 257.610 II		26 Fe 238.204 II		27 Co 228.616 II		28 Ni 231.604 II		29 Cu 327.393 I		30 Zn 206.200 II		31 Ga 417.206 I		32 Ge 265.118 I		33 As 188.979 I		34 Se 196.026 I		35 Br 863.866 I		36 Kr	
37 Rb 780.023 I		38 Sr 407.771 II		39 Y 371.029 I		40 Zr 343.823 II		41 Nb 309.418 I		42 Mo 202.031 II		43 Tc 249.677 II		44 Ru 240.272 II		45 Rh 343.489 I		46 Pd 340.458 I		47 Ag 328.068 I		48 Cd 228.804 I		49 In 230.606 I		50 Sn 189.927 II		51 Sb 206.836 I		52 Te 214.281 I		53 I 178.215 I		54 Xe	
55 Cs 455.531 I		56 Ba 455.403 II		57 La 408.672 II		72 Hf 264.141 II		73 Ta 226.230 II		74 W 207.912 II		75 Re 197.248 I		76 Os 228.226 II		77 Ir 224.268 II		78 Pt 214.423 I		79 Au 267.595 I		80 Hg 194.168 II		81 Tl 190.801 II		82 Pb 220.353 II		83 Bi 223.06 I		84 Po		85 At		86 Rn	
87 Fr		88 Ra		89 Ac																															
58 Ce 413.764 II		59 Pr 414.311 II		60 Nd 406.109 II		61 Pm		62 Sm 442.434 II		63 Eu 381.967 II		64 Gd 342.247 II		65 Tb 350.917 II		66 Dy 353.170 I		67 Ho 345.600 II		68 Er 337.271 II		69 Tm 313.126 II		70 Yb 328.937 II		71 Lu 261.542 II									
90 Th 283.730 II		91 Pa 385.958 II		92 U 385.958 II		93 Np		94 Pu		95 Am		96 Cm		97 Bk		98 Cf		99 Es		100 Fm		101 Md		102 No		103 Lr									

Comprimento de onda (nm)

Estado de ionização
I=átomo neutro
II=ion 1+

Limites de detecção

<0.1ppb

0.1-1.0ppb

1.0-10.0ppb

>10.0ppb

Figura 7: Elementos analisáveis por ICP OES.

Adaptado: Fonte (2014)⁷³ *apud* Perkin Elmer® (2008).

Alguns trabalhos com a técnica para esse tipo de matriz são reportados na literatura. Rangel et al. (2004)⁷⁴ avaliaram o acúmulo dos teores totais de Mn, Ni e Cu em um Latossolo Vermelho Distroférrico adubado com duas fontes de lodo de esgoto, utilizando ICP OES, enquanto Soares et al. avaliaram o uso do ICP OES em comparação com técnicas titrimétricas para análise de Ca, Mg e Al,⁷⁵ com espectrofotometria de absorção molecular para P e fotometria de chama para Na e K,⁷⁶ e com espectrometria de absorção atômica para Mn, Fe, Cu e Zn.⁷⁷

2.6.2. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)

O fenômeno de absorção atômica foi observado pela primeira vez em 1802 com observações de Wollaston sobre as faixas escuras no espectro de emissão do sol. Em 1859, Bunsen e Kirchhoff explicaram corretamente a observação de Wollaston, explicando que as bandas eram escuras devido à absorção de radiação emitida por átomos do estado fundamental em fase gasosa no sol. No entanto, o processo de absorção da radiação por meio de vapores atômicos não foi utilizado como uma ferramenta analítica quantitativa, quando em 1953, Alan Walsh fabricou o primeiro espectrômetro de absorção atômica para análises.⁷⁸

Considerada como uma técnica analítica bem-sucedida, a espectrometria de

absorção atômica é uma das mais utilizadas na determinação de elementos em baixas concentrações, que estão presentes numa variedade de amostras, sejam estas líquidas, sólidas, em suspensão, e até mesmo gasosas, podendo estar associada a sistemas de análise em fluxo e permitir estudos de especiação.⁷⁹

Os métodos espectroscópicos atômicos são empregados na determinação qualitativa e quantitativa de mais de 70 elementos. Os métodos espectroscópicos são, rápidos, convenientes e geralmente de alta seletividade.⁸⁰

A instrumentação necessária para AAS (Figura 8) é semelhante à que é exigida por outras técnicas espectroscópicas de alta resolução. No entanto, a AAS difere de outras técnicas predominantemente na natureza da fonte de radiação que é utilizada e o uso de calor para produzir a espécie absorvente. As linhas atômicas produzidas pela fonte de radiação devem ser de largura bastante estreita para superar as limitações devido à largura de banda finita do monocromador. Normalmente, esta exigência é cumprida por meio de uma fonte de linha, como a lâmpada de cátodo oco (Figura 9).⁸⁰

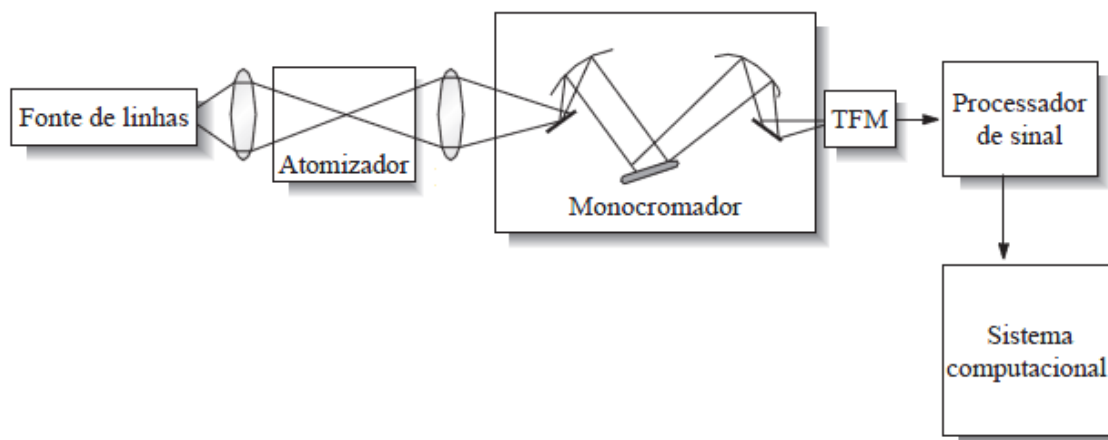


Figura 8: Componentes essenciais de um espectrômetro de absorção atômica.⁸⁰

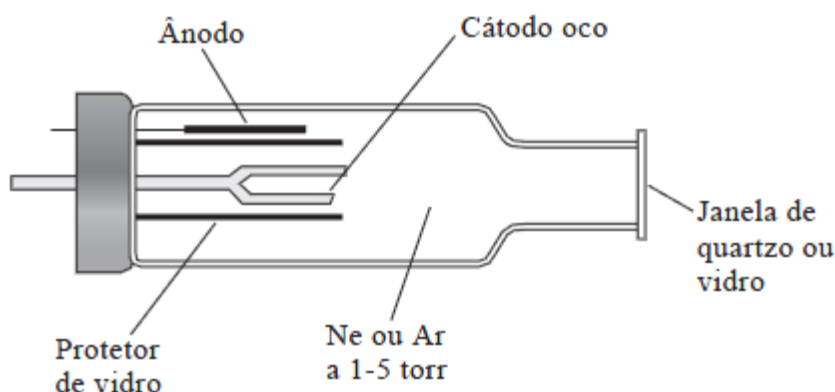


Figura 9: Diagrama de uma lâmpada de cátodo oco.⁸⁰

A etapa de atomização pode ser executada com sucesso por uma chama (FAAS) ou métodos eletrotérmicos, visto que, em qualquer dos dois métodos, a energia térmica é usada para vaporizar o material e analisar a quebra das ligações químicas dentro das moléculas componentes. A porcentagem dos átomos das moléculas de interesse que são convertidas para a fase gasosa durante o processo de atomização é chamado de eficiências de atomização, que é um fator limitante na sensibilidade analítica da AAS.^{80,81}

A Espectrometria de Absorção Atômica é uma das técnicas instrumentais mais comuns para a análise de zinco. O limite de detecção utilizando FAAS com chama de ar-acetileno é de cerca de $0,005 \text{ mg L}^{-1}$, sob condições ideais.⁸²

2.7. CARACTERÍSTICAS DE DESEMPENHO

Os métodos laboratoriais utilizados para uma análise devem atender aos objetivos do trabalho e serem apropriados aos ensaios realizados. As metodologias devem ser precedidas por uma etapa de verificação ou de validação. Esses processos são garantia experimental de que o método é adequado à finalidade proposta, assegurando a confiabilidade dos resultados. Alguns parâmetros necessários para isso são: estabilidade; seletividade; limite de detecção e limite de quantificação; linearidade; precisão (repetitividade e reprodutibilidade); exatidão; incerteza de medição; robustez.⁸³

2.7.1. LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ)

O limite de detecção (LD) é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas.⁸³

No caso de técnicas instrumentais, a estimativa do limite de detecção pode ser feita com base na relação de três vezes o ruído da linha de base.⁸⁴

O limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas.⁸³

No caso de técnicas instrumentais, a estimativa do limite de quantificação pode ser feita com base na relação de dez vezes o ruído da linha de base.⁸⁴

2.7.2. EXATIDÃO

Exatidão do método é definida como sendo a concordância entre o resultado de uma medição e um valor verdadeiro de um mensurando. A exatidão traduz a concordância dos valores experimentais com o valor verdadeiro. A exatidão, quando aplicada a uma série de resultados de ensaio, implica numa combinação de erros aleatórios e sistemáticos (tendência).⁸³

Os processos normalmente utilizados para determinar a exatidão de um método são, entre outros: uso de materiais de referência, participação em comparações interlaboratoriais e realizações de ensaios de recuperação.

A recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras adicionadas com quantidades conhecidas do mesmo.⁸⁵ Os valores determinados nos ensaios de recuperação devem contemplar a faixa de aceitação segundo a AOAC.⁸⁶

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho teve por objetivo determinar, utilizando as técnicas de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado e Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, as concentrações de sódio, potássio, fósforo, cálcio, magnésio, alumínio, manganês, ferro, níquel, cobre e zinco no lodo proveniente do tratamento por eletrocoagulação de chorume, avaliar a disponibilidade dos mesmos em um Latossolo Vermelho Amarelo tratado com doses crescentes desse lodo, e quantificar os teores dos mesmos em folhas de plantas de milho cultivado nesse solo.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar limite de detecção, limite de quantificação, linearidade e recuperação na técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado para Na, K, P, Ca, Mg, Al, Mn, Fe, Ni e Cu, e na técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama para Zn;
- Quantificar os teores obtidos após a decomposição parcial, de Na, K, P, Ca, Mg, Al, Mn, Fe, Ni, Cu e Zn no lodo gerado no processo de eletrocoagulação para o tratamento de chorume;
- Quantificar os teores obtidos, após extração, de Na, K, P, Ca, Mg, Al, Mn, Fe, Ni, Cu e Zn, bem como pH e acidez potencial no solo tratado com doses crescentes do lodo;
- Quantificar os teores obtidos após a decomposição parcial, de Na, K, P, Ca, Mg, Al, Mn, Fe, Ni, Cu e Zn, bem como avaliar o crescimento inicial (massa seca e altura) das folhas das plantas de milho cultivado no solo tratado com doses crescentes do lodo.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. LIMPEZA DO MATERIAL

Todos os recipientes (frascos de polipropileno, balões volumétricos, entre outros) foram limpos antes da sua utilização através de lavagem com detergente, com posterior imersão em ácido nítrico 10% (v/v) durante o tempo mínimo de 48 horas, sendo posteriormente lavados repetidas vezes em água de osmose reversa.

4.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes utilizados no presente trabalho foram: Ácido Nítrico (HNO_3) P. A. (Dinâmica); Ácido Clorídrico (HCl) P. A. (Vetec); Ácido Sulfúrico (Vetec) P.A.; Ácido Acético (CH_3COOH) P.A. (Qhemis); Padrões monoelementares de Sódio (Na), Potássio (K), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) 1000,0 mg L^{-1} (Qhemis High Purity); Diidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4) (Vetec); Cloreto de Potássio (KCl) (Merck); Acetato de Cálcio ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Merck); Hidróxido de sódio (NaOH) (Vetec); Fenolftaleína (Merck); Carbonato de Cálcio (CaCO_3) (Cinética); Carbonato de Magnésio (MgCO_3) (Vetec); Molibdato de Amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Cromoline); Carbonato básico de bismuto ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) (Neon); Ácido Ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) (Kanto Chemical).

Além desses, foi utilizada água de osmose reversa obtida através do sistema Quimis Q-342 (Resistividade de 17 $\text{M}\Omega \text{ cm}$ a 25 °C).

Os ácidos nítrico e clorídrico foram subdestilados em sistema de subdestilação de quartzo.

Seguindo os procedimentos descritos por Silva⁸⁷, foram preparadas as seguintes soluções: Solução extratora de KCl 1 mol L^{-1} ; Solução extratora Mehlich 1 (HCl 0,05 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,0125 mol L^{-1}); Solução padrão de fósforo 50 mg L^{-1} ; Solução extratora de acetato de cálcio 0,5 mol L^{-1} (pH 7,1-7,2); Solução de fenolftaleína 10 g L^{-1} ; Solução de Molibdato de Amônio 0,6%.

4.3. INSTRUMENTAÇÃO

Para efetuar a decomposição das amostras de lodo e de plantas, utilizou-se um forno micro-ondas modelo MD-4531, da CEM Corporation.

Para extrações do solo, foi utilizada uma mesa agitadora, da Nova Técnica.

As leituras de pH do lodo e dos solos foram realizadas utilizando um pHmetro da marca Ion, modelo pHB 500.

Para a realização das determinações de P (lodo e solo), Na, K, Ca, Mg, Al, Mn, Fe, Ni e Cu, foi utilizado um Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), modelo Optima 7000DV, da Perkin Elmer, com auto-amostrador S10, com 157 posições.

Os gases utilizados foram: Argônio 99,999% (White Martins), para o gás do plasma; ar sintético 99,997% (White Martins) ou nitrogênio 99,996% (White Martins), para o gás auxiliar; nitrogênio 99,999% (White Martins) para o gás do nebulizador.

A intensidade foi medida em modo de área. As linhas utilizadas para análise estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3: Comprimentos de onda utilizados para os elementos analisados por ICP OES.

Elemento	Comprimento de onda (nm)
Na (I)	589,592
K (I)	766,490
P (I)	213,617
Ca (II)	317,933
Mg (II)	279,077
Al (I)	396,153
Mn (II)	257,610
Fe (II)	238,204
Ni (II)	221,648
Cu (I)	324,752

(I) linha de emissão atômica; (II) linha de emissão iônica

As condições instrumentais utilizadas nas análises por ICP OES são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Condições instrumentais das análises realizadas por ICP OES.

Gerador de Rádio Frequência (MHz)	40
Potência de radiofrequência (W)	1300
Fluxo gás de plasma (L min ⁻¹)	15
Fluxo gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,8
Fluxo gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,2
Taxa de aspiração da amostra (mL min ⁻¹)	1,0
Tempo de <i>delay</i> (s)	45
Tempo de limpeza (s)	35

A curva analítica foi construída por diluição de soluções padrão, nas concentrações de 10 µg L⁻¹, 50 µg L⁻¹, 100 µg L⁻¹, 500 µg L⁻¹, 1000 µg L⁻¹, e 5000 µg L⁻¹, preparadas em ácido nítrico 2% (v/v).

Para a determinação de zinco, foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS), modelo 5100 PC, da Perkin Elmer.

As condições instrumentais das análises são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Condições instrumentais para determinação de zinco por AAS.

Chama	Ar/Acetileno
Comprimento de onda	213,9 nm
Fenda	0,70 nm
Lâmpada	Cátodo oco de zinco (Narva)
Corrente	6 mA

A curva analítica foi construída por diluição de solução padrão, em ácido nítrico 2% (v/v), nas concentrações de 0 mg L⁻¹, 0,4 mg L⁻¹, 0,8 mg L⁻¹, 1,2 mg L⁻¹, 1,6 mg L⁻¹, e 2,0 mg L⁻¹.

Já para a determinação de P nas folhas das plantas, foi utilizada a técnica de espectrometria de absorção molecular ao invés do ICP OES. Foi utilizado um espectrômetro modelo UV-1100, da Pro-Análise, utilizando cubeta de quartzo e a leitura sendo efetuada em 660 nm.

A curva analítica foi construída por diluição de solução padrão, em água de osmose reversa, nas concentrações de 0 mg L⁻¹, 1,0 mg L⁻¹, 2,0 mg L⁻¹, 3,0 mg L⁻¹, 4,0 mg L⁻¹, e 5,0 mg L⁻¹.

4.4. OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE LODO

As amostras de chorume utilizadas foram coletadas na empresa Marca Ambiental. Foram realizados dois tratamentos de eletrocoagulação, utilizando um reator de acrílico, em formato otimizado, com 18 chapas de aço 1020 de 30x30 cm, capacidade para 35 L de amostra e sistemas automáticos de agitação e enchimento do reator, construído no próprio laboratório, construído com base em estudos anteriores,^{5,6} o qual está apresentado na Figura 10.

Teste iniciais foram realizados com um chorume de DQO em torno de 11000 µg de O₂ mL⁻¹, utilizando-se correntes de 150 A e 250 A, por 120 minutos, com inversão da corrente após 60 minutos. Foram obtidas remoções de 56% e 59 % da DQO; 66% e 73% da cor; 25% e 26% da condutividade do efluente.

Para a obtenção do lodo utilizado no trabalho, foi utilizado um chorume com DQO em torno de 6000 µg de O₂ mL⁻¹. Foram efetuados dois tratamentos, utilizando-se corrente de 200 A, por 90 minutos cada, com inversão da corrente após 45 minutos. Foi obtida uma redução média de 35% da DQO com os tratamentos. Logo após o processo, o lodo foi coletado, e seco a 35°C em estufa com circulação de ar durante 20 dias.

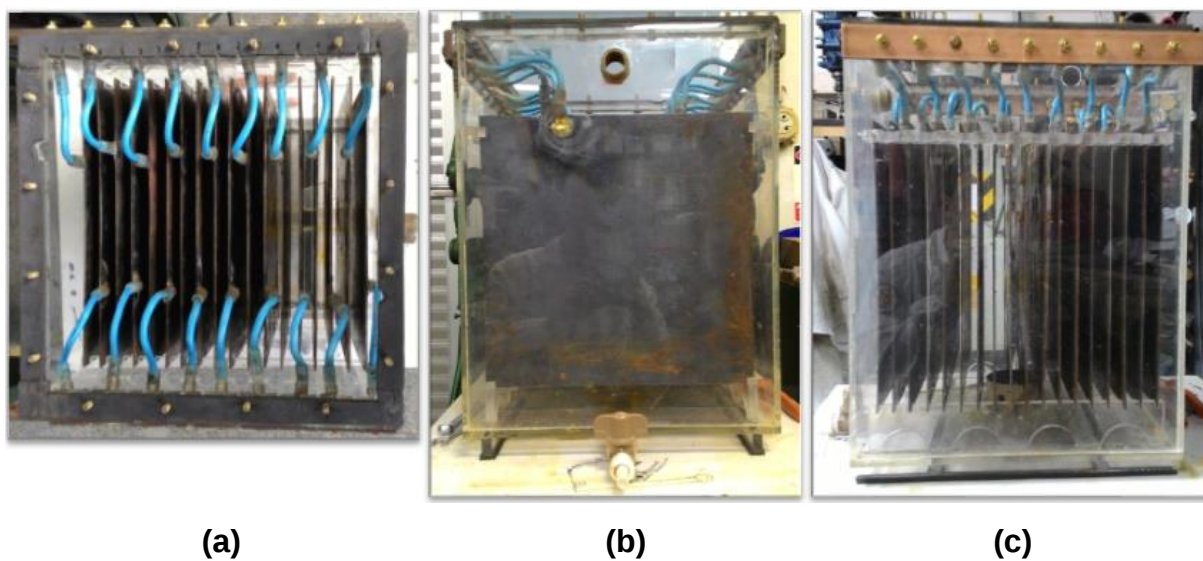


Figura 10: Reator para tratamento do chorume por eletrocoagulação: (a) vista superior do reator; (b) vista frontal; (c) vista lateral.



Figura 11: Reator de Eletrocoagulação em funcionamento.

4.5. DETERMINAÇÃO DO pH DO LODO

O pH no lodo foi realizado utilizando a metodologia do pH em água.⁸⁷ Foram

pesadas alíquotas de 10,00 g de lodo em copos plásticos, adicionando 50 mL de água deionizada. As amostras foram então agitadas em mesa agitadora horizontal a 200 rpm por 5 minutos e deixadas em repouso por 15 minutos. Em seguida, foi realizada a leitura do pH.

4.6. SOLUBILIZAÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO LODO

O lodo foi avaliado de acordo com alguns dos parâmetros dos anexos F (lixiviação) e G (solubilização) da norma ABNT NBR 10004.⁸⁸

O extrato de lixiviação foi obtido seguindo a metodologia da norma ABNT NBR 10005.⁸⁹ Inicialmente foi determinada a solução de extração a ser utilizada. Foram pesados 5,0 g de amostra com partículas menores que 9 mm, adicionando 96,5 mL de água deionizada, coberto com vidro de relógio e agitado vigorosamente por 5 min com agitador magnético. Logo após, o pH foi aferido. Como o pH foi menor do que 5,0, foi utilizado a solução de extração nº 1 (preparada adicionando 5,7 mL de ácido acético glacial em água de osmose reversa, e adicionando 64,3 mL de NaOH 1 mol L⁻¹, completando o volume para 1 L, tendo o pH $4,93 \pm 0,05$).

O extrato de lixiviação foi obtido pesando 50,0 g, transferido para frasco de lixiviação, e adicionando 1000 mL da solução de extração nº 1. O frasco foi mantido sobre agitação durante 18 h, à temperatura de 25°C, sob rotação de 30 rpm no agitador rotatório. Após esse período, a amostra foi filtrada utilizando aparato de filtração ligado a bomba de vácuo, com membrana filtrante com porosidade de 0,45 µm. De maneira análoga, foi preparado um branco.

Os ensaios realizados, juntamente com os métodos utilizados para análise, são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Métodos utilizados para análise do extrato de lixiviação.

Ensaio	Método
1,2-Dicloroetano	EPA 502-2
1,1-Dicloroetileno	EPA 502-2
2,4-Dinitrotolueno	EPA 8330
Hexaclorobutadieno	EPA 502-2
Hexacloroetano	EPA 502-2
Metiletilcetona	EPA 8015-D
Piridina	EPA 8015-D
Tetracloroetileno	EPA 502-2
Tricloroetileno	EPA 502-2
2,4,5-Triclorofenol	ASTM D2580
2,4,6-Triclorofenol	ASTM D2580
Pentaclorofenol	ASTM D2580
Benzo(a)pireno	IT-CR-004

O extrato de solubilização foi obtido seguindo a metodologia da norma ABNT NBR 10006.⁹⁰ O extrato foi obtido pesando 100,0 g do lodo, transferido para béquer de 1000 mL, e adicionando 400 mL de água de osmose reversa, agitando por 5 minutos em baixa velocidade. O béquer foi coberto com filme de PVC, e deixado em repouso por 7 dias, à temperatura de 25°C, sob rotação de 30 rpm no agitador rotatório. Após esse período, a amostra foi filtrada utilizando aparato de filtração ligado a bomba de vácuo, com membrana filtrante com porosidade de 0,45 µm. De maneira análoga, foi preparado um branco.

Os ensaios realizados, juntamente com os métodos utilizados para análise, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Métodos utilizados para análise do extrato de solubilização.

Ensaio	Método
Aldrin + Dieldrin	EPA 508
Clordano	EPA 508
2,4-D	EPA 515-1
DDT (p,p-DDT + p,p-DDE + p,p-DDD)	EPA 508
Eldrin	EPA 508
Fenol total	ASTM D2580
Heptacloro e Heptacloro epóxido	EPA 508
Lindano (Gama-BHC)	EPA 508
Metoxicloro	EPA 508
Toxafeno	EPA 508
2,4,5-T	EPA 515-1
2,4,5-TP	EPA 515-1

4.7. DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS DE LODO

A metodologia empregada na decomposição de amostras de lodo foi a USEPA 3051a,⁸⁷ a qual consiste na digestão ácida utilizando micro-ondas.

Foram pesadas alíquotas de 0,5000 g do lodo, adicionando 10 mL de HNO₃ concentrado subdestilado, sendo então realizada a decomposição. Foi realizada uma rampa de aquecimento por 5 minutos, até a temperatura chegar em 170°C, sendo mantido nesse patamar de temperatura por mais 5 minutos. Após, o carrossel com os tubos foi resfriado por 30 minutos no micro-ondas, retirado, e deixado por mais 30 minutos em capela para que fosse realizada a abertura dos tubos. A solução final foi então aferida a 50,0 mL em balão volumétrico com água de osmose reversa. Foram preparados também três brancos de preparação para controle dos reagentes utilizados.

4.8. TRATAMENTOS DOS SOLOS COM LODO

Após a secagem, o lodo foi incubado em um solo em doses crescentes. Para o experimento, foi utilizado um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), coletado na fazenda experimental do INCAPER, em Viana – Espírito Santo. O solo foi destorroado e seco em estufa a 40 °C, até peso constante.

O lodo foi adicionado em doses de 0, 5, 10, 20, 30 e 40 g para 2 kg de solo, equivalentes a doses de 0, 5, 10, 20, 30 e 40 t ha⁻¹ de aplicação. As amostras foram preparadas em triplicata em cada nível de adição, e condicionadas em vasos plásticos em casa de vegetação, conforme a Figura 12. A casa de vegetação fica localizada no Departamento de Biologia da Universidade Federal do Espírito Santo, Campus Goiabeiras.



Figura 12: Solo tratados com doses crescentes de lodo, condicionado em vasos plásticos em casa de vegetação.

Os vasos foram irrigados diariamente com água destilada, por 30 dias, até peso constante, equivalente a 70 % do determinado pela capacidade de retenção de água no solo (CRAS).³⁸ Após esse tempo, o solo foi seco à sombra por 10 dias, homogeneizado, e foram retiradas alíquotas para análise.

4.9. EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS DO SOLO

As amostras de solo tratado com lodo foram destorroadas, secas em estufa a 40 °C com circulação de ar, até peso constante. Logo após, foram passadas em peneira com malha de 2 mm. Essa fração, denominada terra fina seca ao ar (TFSA) foi utilizada para análise.

Os elementos Ca, Mg, Al foram extraídos do solo através da solução extratora de KCl 1 mol L⁻¹, conforme proposto por Silva (2009).⁸⁷

Foram pesadas alíquotas de 10,00 g de cada solo, transferidos para erlenmeyer de 250 mL. Foram então adicionados 100 mL da solução extratora de

KCl 1 mol L^{-1} , agitando-se durante 5 minutos em mesa agitadora a 120 rpm. As amostras foram deixadas decantando durante uma noite.

Após a extração com KCl 1 mol L^{-1} , as amostras foram acidificadas para pH próximo a 2.

Os elementos Na, K, P, Mn, Fe, Ni, Cu foram extraídos utilizando a solução extratora Mehlich-1, conforme proposto por Silva (2009).⁸⁷

Foram pesadas alíquotas de 10,00 g de cada solo, transferidos para erlenmeyer de 250 mL. Foram então adicionados 100 mL da solução extratora de Mehlich 1, agitando-se durante 5 minutos em mesa agitadora a 120 rpm. As amostras foram deixadas decantando durante uma noite.

4.10. DETERMINAÇÃO DO pH DO SOLO

O pH no solo foi realizado utilizando a metodologia do pH em água na proporção 1:2,5.⁸⁷ Foram pesadas alíquotas de 10,00 g de solo em copos plásticos, adicionando 25 mL de água deionizada. As amostras foram então agitadas com bastão de vidro e deixadas em repouso por uma hora. Após esse tempo, as amostras foram novamente agitadas, mergulhando o eletrodo de pH na suspensão homogeneizada para a leitura do pH.

4.11. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ POTENCIAL DO SOLO

A acidez potencial do solo foi determinada pelo método do acetado de cálcio pH 7,1-7,2.⁸⁷ Foram pesadas alíquotas de 5,00 g de solo em erlenmeyers de 125 mL, adicionando 75 mL de solução de acetato de cálcio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e arrolhando o erlenmeyer. As amostras foram então agitadas por 10 vezes, e deixadas decantando por 12 horas. Após esse tempo, foram pipetados 25 mL do extrato, e titulado com NaOH $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ usando 3 gotas de fenolftaleína 10 g L^{-1} como indicador.

4.12. PLANTIO DO MILHO

Para cultivo do milho, foram utilizadas sementes de milho híbrido categoria

S1. Em cada vaso, foram inseridas 10 sementes a 2 cm de profundidade, com 2 cm de distância entre cada. 10 dias após a germinação, foram retiradas as plântulas menores, deixando 5 plantas para desenvolvimento em cada vaso.

A irrigação foi feita diariamente, com água destilada, mantendo 80% da CRAS do solo.

4.13. DECOMPOSIÇÃO DAS PLANTAS

Após 30 dias do cultivo, as plantas foram cortadas rentes ao solo, lavadas com água de torneira e, posteriormente, com água destilada. Após as lavagens, foram colocadas em sacos de papel, e secas em estufa a 60 °C com circulação de ar, até peso constante, sendo posteriormente trituradas com um mixer.

A metodologia empregada na decomposição de amostras das plantas foi adaptada da proposta por Silva et al. (2009),⁸⁷ a qual consiste na decomposição ácida utilizando micro-ondas.

Foram pesadas alíquotas de 0,5000 g da matéria seca das folhas, adicionando 5 mL de HNO₃ concentrado subdestilado, sendo então realizada a decomposição. Foi realizada uma rampa de aquecimento por 5 minutos, até a temperatura chegar em 170°C, sendo mantido nesse patamar de temperatura por mais 5 minutos. Após, o carrossel com os tubos foi resfriado por 30 minutos no micro-ondas, retirado, e deixado por mais 30 minutos em capela para que fosse realizada a abertura dos tubos. A solução final foi então aferida a 50,0 mL em balão volumétrico com água de osmose reversa. Foram preparados também três brancos de preparação para controle dos reagentes utilizados.

Para a análise do P, foi utilizado o método colorimétrico com azul-de-molibdênio.⁸⁷ Foram pipetados 5,0 mL das soluções decompostas das plantas para erlenmeyers, adicionando 10 mL de solução de molibdato de amônio 0,6% e 30 mg de ácido ascórbico. As soluções foram agitadas em mesa agitadora por 2 minutos, sendo deixadas em repouso por 30 minutos para desenvolver cor.

4.14. CARACTERÍSTICAS DE DESEMPENHO

Foram avaliados os limites de detecção, limites de quantificação, linearidade e exatidão para os elementos estudados.

O limite de detecção (LD) do método foi determinado pela equação:

$$LD = \frac{S_a \times 3}{IC}$$

em que: S_a é o desvio padrão obtido a partir de 10 leituras consecutivas do branco da amostra; IC é a inclinação da curva analítica.⁸³

O limite de quantificação (LQ) do método foi determinado pela equação:

$$LQ = \frac{S_a \times 10}{IC}$$

em que: S_a é o desvio padrão obtido a partir de 10 leituras consecutivas do branco da amostra; IC é a inclinação da curva analítica.⁸³

A linearidade foi avaliada pelos coeficientes de determinação (R^2) obtidos em equações lineares das curvas de calibração.⁸⁴

Os processos normalmente utilizados para determinar a exatidão de um método são, entre outros: uso de materiais de referência, participação em comparações interlaboratoriais e realizações de ensaios de recuperação.⁸³ Neste trabalho, foram utilizados ensaios de recuperação.

Os ensaios de exatidão foram realizados empregando-se adições de 1,1 mg kg⁻¹ para Na, K, P, Ca, Mg, Al, Mn, Fe, Ni e Cu, e 5,0 mg kg⁻¹ para Zn, sobre amostras de lodo, de solo e de plantas e, então calculando a recuperação.

A recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras sem adição e adicionadas com quantidades conhecidas do mesmo. A recuperação é calculada segundo a equação:

$$Recuperação (\%) = \frac{(C_1 - C_2)}{C_3} \times 100$$

onde C_1 = concentração determinada na amostra adicionada; C_2 = concentração determinada na amostra não adicionada; C_3 = concentração adicionada.

Os valores determinados nos ensaios de recuperação foram verificados utilizando a faixa de aceitação segundo a AOAC.⁸⁶

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERÍSTICAS DE DESEMPENHO

A linearidade é a capacidade de uma metodologia analítica demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado.⁸³ O coeficiente de determinação linear (R^2) é frequentemente usado para indicar a adequabilidade da curva como modelo matemático. Um valor maior que 0,99 é, usualmente, requerido.⁸⁵ Além disso, os gráficos de resíduos não devem apresentar tendência.

As equações obtidas nas curvas de calibração, juntamente com os coeficientes de correlação, e os limites de detecção e quantificação são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Equações obtidas nas curvas de calibração, coeficientes de determinação (R^2), limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) obtidos nos métodos utilizados para os analitos estudados.

Elemento	Equação	R^2	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Na	$y = -514667,4x + 8730000$	0,99887	0,40	1,34
K	$y = -207587,5x + 4108000$	0,99926	0,24	0,80
P	$y = -194,9x + 29200$	0,99998	$3,48^1/16,7^2$	$11,60^1/55,5^2$
Ca	$y = -2618,2x + 1113000$	0,99992	1,80	6,00
Mg	$y = -47,7x + 137400$	0,99997	1,69	5,62
Al	$y = -2617,0x + 1418000$	0,99981	0,47	1,58
Mn	$y = -57461,4x + 10030000$	0,99997	0,042	0,14
Fe	$y = 2580,3x + 1382000$	0,99999	0,21	0,71
Ni	$y = 1127,9x + 344800$	0,99999	0,30	1,01
Cu	$y = -16920,6x + 2968000$	0,99997	0,11	0,36
Zn	$y = 0,1839x + 0,0080$	0,9961	20	66

O estudo de exatidão foi realizado por ensaios de recuperação, devido à falta de material de referência certificado de mesma matriz ou similar para os elementos analisados. A limitação deste procedimento é que o analito adicionado não está necessariamente na mesma forma que apresente na amostra. A presença de analitos adicionados em uma forma mais facilmente detectável pode ocasionar avaliações otimistas da recuperação.

Os valores obtidos foram então comparados com os valores aceitos para exatidão de acordo com a faixa de concentração segundo a AOAC, apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Critérios de aceitação para a exatidão segundo a AOAC.

Adaptado de: AOAC.⁸⁶

Concentração	Recuperação média (%)
100 %	98 – 102
10 %	98 – 102
1 %	97 – 103
0,1 %	95 – 105
100 mg kg ⁻¹	90 – 107
10 mg kg ⁻¹	80 – 110
1 mg kg ⁻¹	80 – 110
100 µg kg ⁻¹	80 – 110
10 µg kg ⁻¹	60 – 115
1 µg kg ⁻¹	40 – 120

Os resultados das recuperações obtidas e seus respectivos desvios padrão da média (DPM) a partir da adição de padrão encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10: Média das recuperações obtidas e seus respectivos DPM para os analitos em diferentes níveis de concentração.

Elemento	Concentração (mg kg ⁻¹)	Recuperação (%)		
		Lodo	Solo	Folhas
Na	1,1	80,4 ± 0,5	80,9 ± 0,6	101,4 ± 0,8
K	1,1	90,0 ± 1,4	90,1 ± 1,3	91,5 ± 3,7
P	1,1	109,0 ± 0,6	103,9 ± 2,6	-
Ca	1,1	81,1 ± 2,1	87,0 ± 2,3	88,3 ± 2,7
Mg	1,1	99,0 ± 1,0	109,0 ± 0,2	103,8 ± 0,5
Al	1,1	96,0 ± 0,2	106,7 ± 1,0	87,2 ± 1,3
Mn	1,1	100,0 ± 1,1	106,0 ± 0,7	97,8 ± 1,2
Fe	1,1	90,0 ± 1,4	94,1 ± 1,1	96,2 ± 2,2
Ni	1,1	106,2 ± 2,3	106,0 ± 1,7	99,6 ± 1,9
Cu	1,1	106,0 ± 0,5	104,0 ± 0,4	106,8 ± 3,4
Zn	5,0	96,0 ± 1,3	93,8 ± 1,7	97,3 ± 1,2

De acordo com a Tabela 9, para as faixas de concentração de 1 mg kg⁻¹ e 10 mg kg⁻¹, os estudos de recuperação devem ter resultados entre 80% a 110. Assim, observa-se que os resultados obtidos na Tabela 10 foram satisfatórios.

5.2. DETERMINAÇÕES NOS EXTRADOS DE LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE LODO

Os resultados obtidos para o extrato de lixiviação são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Resultados obtidos para o extrato de lixiviação do lodo.

Ensaio	Resultados ($\mu\text{g L}^{-1}$)		LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Limite Aceitável ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	Branco (pH 4,88)	Lodo (pH 4,80)		
1,2-Dicloroetano	< 0,1	< 0,1	0,1	1000
1,1-Dicloroetileno	< 0,1	< 0,1	0,1	3000
2,4-Dinitrotolueno	< 1	< 1	1	130
Hexaclorobutadieno	< 0,1	< 0,1	0,1	500
Hexacloroetano	< 0,1	< 0,1	0,1	3000
Metiletilcetona	< 0,1	< 0,1	0,1	200000
Piridina	< 0,1	< 0,1	0,1	5000
Tetracloroetileno	< 0,1	< 0,1	0,1	4000
Tricloroetileno	< 0,1	< 0,1	0,1	7000
2,4,5-Triclorofenol	< 0,32	< 0,32	0,32	400000
2,4,6-Triclorofenol	< 0,27	< 0,27	0,27	20000
Pentaclorofenol	< 0,42	< 0,42	0,42	900
Benzo(a)pireno	< 0,04	< 0,04	0,04	70

Observa-se que, de acordo com a Tabela 9, todos os ensaios realizados para o extrato de lixiviação apresentam concentrações abaixo dos limites de quantificação e dos limites aceitáveis.

Os resultados obtidos para o extrato de solubilização são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Resultados obtidos para o extrato de solubilização do lodo.

Ensaio	Resultados ($\mu\text{g L}^{-1}$)		LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Limite Aceitável ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	Branco (pH 9,48)	Lodo (pH 5,05)		
Aldrin + Dieldrin	< 0,01	< 0,01	0,01	0,030
Clordano	< 0,02	< 0,02	0,02	0,20
2,4-D	< 0,1	< 0,1	0,1	30
DDT (p,p-DDT + p,p-DDE + p,p-DDD)	< 0,1	< 0,1	0,1	2,0
Eldrin	< 0,002	< 0,002	0,002	0,60
Fenol total	< 0,42	6,60 $\pm$ 0,26	0,42	10
Heptacloro e Heptacloro epóxido	< 0,01	< 0,01	0,01	0,30
Lindano (Gama-BHC)	< 0,01	< 0,01	0,01	2,0
Metoxicloro	< 0,01	< 0,01	0,01	20
Toxafeno	< 0,1	< 0,1	0,1	5,0
2,4,5-T	< 0,1	< 0,1	0,1	2,0
2,4,5-TP	< 0,1	< 0,1	0,1	30

Observa-se que, de acordo com a Tabela 9, com exceção do fenol total, todos os ensaios realizados para o extrato de lixiviação apresentam concentrações abaixo dos limites de quantificação e dos limites aceitáveis. Já o fenol total, o único acima

do limite de quantificação, também se encontra abaixo do limite aceitável.

Os resultados obtidos para lixiviação e solubilização dão um indicativo de que o resíduo possui características de um resíduo inerte classe II B. Entretanto, para afirmar isso, seriam necessárias as demais análises citadas na norma ABNT NBR 10004.

5.3. DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE LODO

Foram realizadas as análises de Na, K, P, Ca, Mg, Al, Mn, Fe, Ni, Cu e Zn no lodo. Todas as amostras foram preparadas e analisadas em triplicata. Os cálculos para obtenção da concentração foram realizados utilizando as curvas de calibração dos respectivos elementos. Os resultados obtidos, em mg kg^{-1} , juntamente com os desvios padrão da média (DPM), são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Concentrações e seus respectivos DPM dos elementos analisados nas amostras de lodo.

Elemento	Concentração (mg kg^{-1})
Na	4085 ± 90
K	2170 ± 73
P	600 ± 43
Ca	3150 ± 271
Mg	3159 ± 73
Al	135 ± 15
Mn	2899 ± 3
Fe	$(47 \pm 4) \cdot 10^4$
Ni	35 ± 5
Cu	100 ± 1
Zn	91 ± 4

De acordo com a Resolução CONAMA 375, de 2006,⁴¹ as concentrações máximas de substâncias inorgânicas permitidas em lodo para uso agrícola são de 420 mg kg^{-1} para o Ni, de 1500 mg kg^{-1} para o Cu, e de 2800 mg kg^{-1} para o Zn.

Assim, esses metais presentes no lodo estão em conformidade com a legislação vigente. Os demais elementos não possuem concentração limite de acordo com a resolução.

O Fe apresentou altíssima concentração no lodo gerado, resultado este esperado já que o coagulante formado *in situ* no processo de tratamento é o Fe das placas do eletrodo. Entretanto, o uso de densidades de corrente muito elevadas no processo de eletrocoagulação podem não influenciar mais positivamente o tratamento, apenas “diluindo” o lodo com o aumento do Fe presente.

Dentre os micronutrientes, o Mn apresentou teor mais elevado. Isso pode ser devido a presença do mesmo no chorume, através de fontes como fabricação de tintas, pilhas,²⁹ bem como pela própria composição do aço 1020 (0,3 a 0,6% de Mn na constituição).

5.4. DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO DISPONÍVEL DOS ELEMENTOS NOS SOLOS TRATADOS COM LODO

Foram realizadas as análises de Na, K, P, Ca, Mg, Al, Mn, Fe, Ni, Cu e Zn nos solos tratados com o lodo. Todas as amostras foram analisadas em triplicata. Os cálculos para obtenção da concentração foram realizados utilizando as curvas de calibração dos respectivos elementos. Os resultados obtidos, em mg kg⁻¹, juntamente com os valores de desvio-padrão da média (DPM), são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Concentrações e seus respectivos DPM dos elementos analisados nas amostras de solo tratadas com o lodo.

Dose de Lodo (t ha ⁻¹)	Na	K Mehlich-1	P	Ca	Mg KCl	Al ³⁺	Mn	Fe	Ni Mehlich-1	Cu	Zn
(mg kg ⁻¹)											
0	19,8 ± 3,3	15,0 ± 3,5	2,4 ± 0,3	43,9 ± 9,4	9,2 ± 2,0	78,2 ± 1,5	6,4 ± 0,3	13,7 ± 1,3	< 0,01	0,45 ± 0,08	7,9 ± 2,1
5	27,3 ± 5,7	22,3 ± 6,3	2,2 ± 0,4	48,1 ± 1,0	19,1 ± 4,1	69,6 ± 2,5	9,3 ± 0,8	23,1 ± 0,8	< 0,01	0,48 ± 0,04	13,2 ± 1,9
10	31,3 ± 5,3	19,3 ± 2,5	2,5 ± 0,2	44,7 ± 2,2	24,9 ± 1,2	59,6 ± 2,0	12,4 ± 1,0	43,7 ± 5,9	< 0,01	0,53 ± 0,07	18,8 ± 2,2
20	41,1 ± 6,3	22,4 ± 1,5	3,4 ± 0,1	65,2 ± 4,2	24,2 ± 6,5	38,1 ± 6,2	25,8 ± 2,4	164 ± 27	< 0,01	1,05 ± 0,08	25,9 ± 2,2
30	58,2 ± 1,1	33,2 ± 1,1	3,0 ± 0,3	83,8 ± 1,5	50,5 ± 2,3	28,9 ± 0,3	31,9 ± 1,5	351 ± 29	< 0,01	1,30 ± 0,03	28,1 ± 0,1
40	73,9 ± 0,6	40,9 ± 0,1	3,1 ± 0,1	91,8 ± 4,6	59,8 ± 4,2	21,9 ± 2,5	36,9 ± 0,9	387 ± 43	< 0,01	1,45 ± 0,11	29,8 ± 1,2
Valores de referência ⁹¹	-	60 – 150	> 80	300 – 800	60 – 120	27 – 90	5,0 – 12	20 – 45	-	0,8 – 1,8	1,0 – 2,2

Para melhor visualização dos resultados obtidos, bem como para obtenção das equações de regressão e os coeficientes de determinação, os mesmos foram plotados graficamente e são apresentados nas figuras de 13 a 22.

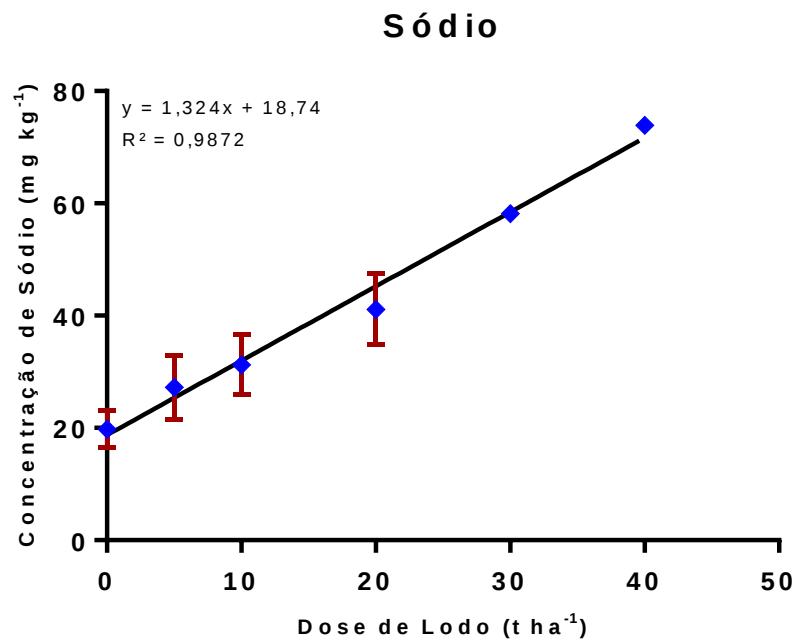


Figura 13: Concentração de sódio (mg kg^{-1}) no solo por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.

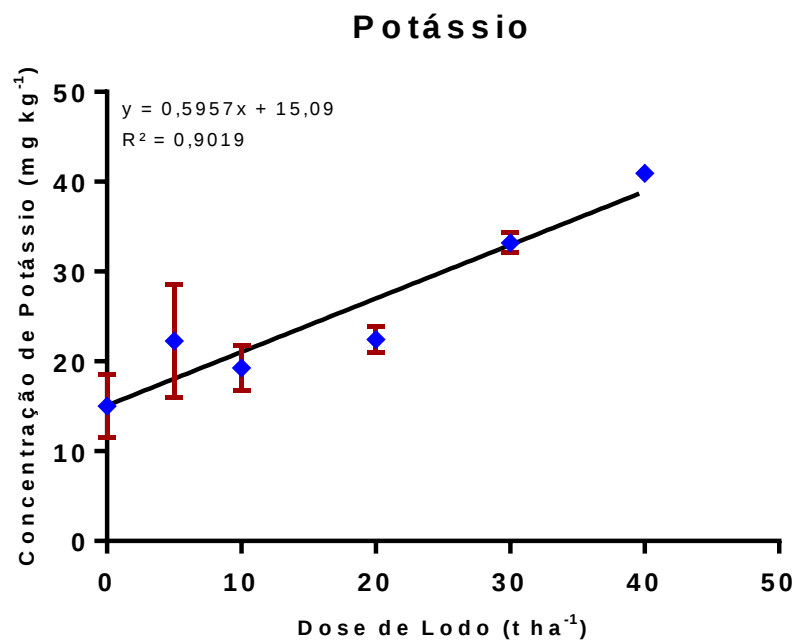


Figura 14: Concentração de potássio (mg kg^{-1}) no solo por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.

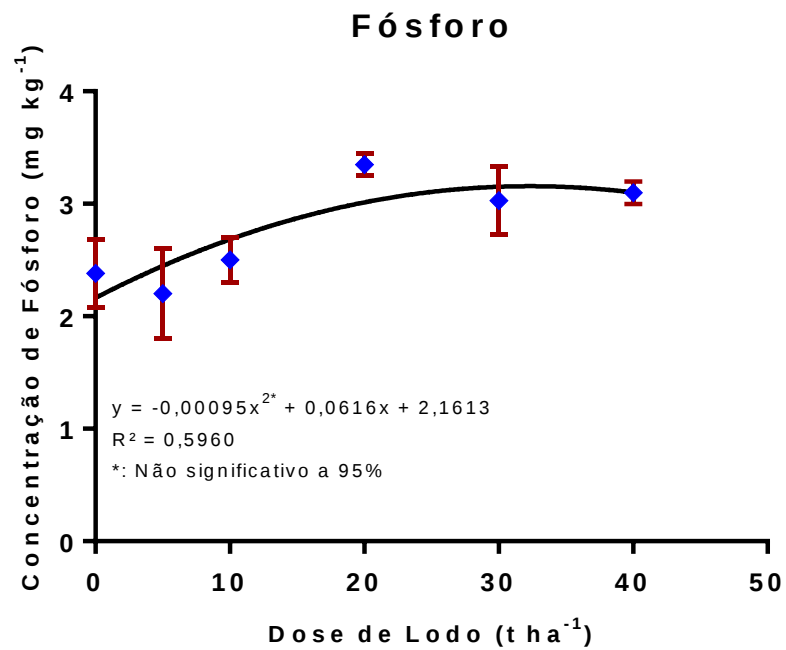


Figura 15: Concentração de fósforo (mg kg^{-1}) no solo por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.

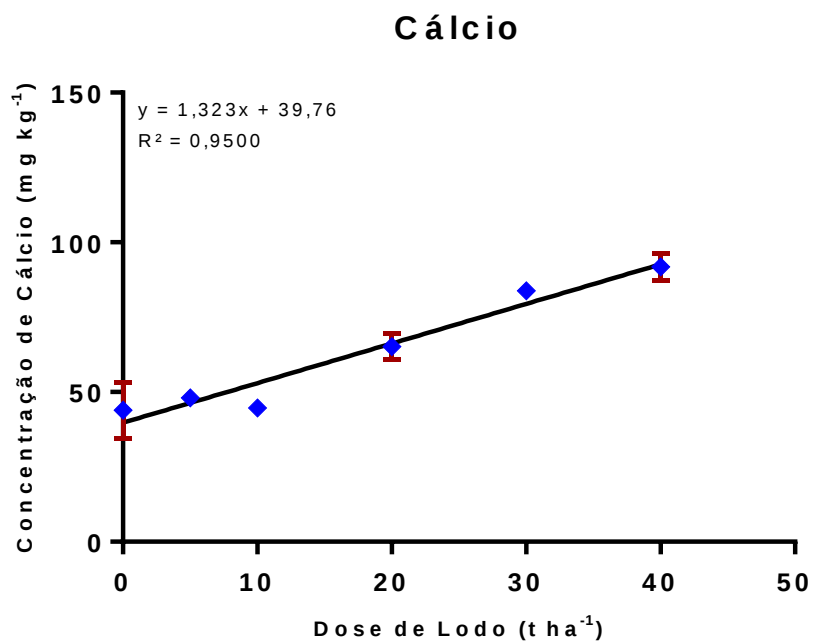


Figura 16: Concentração de cálcio (mg kg^{-1}) no solo por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.

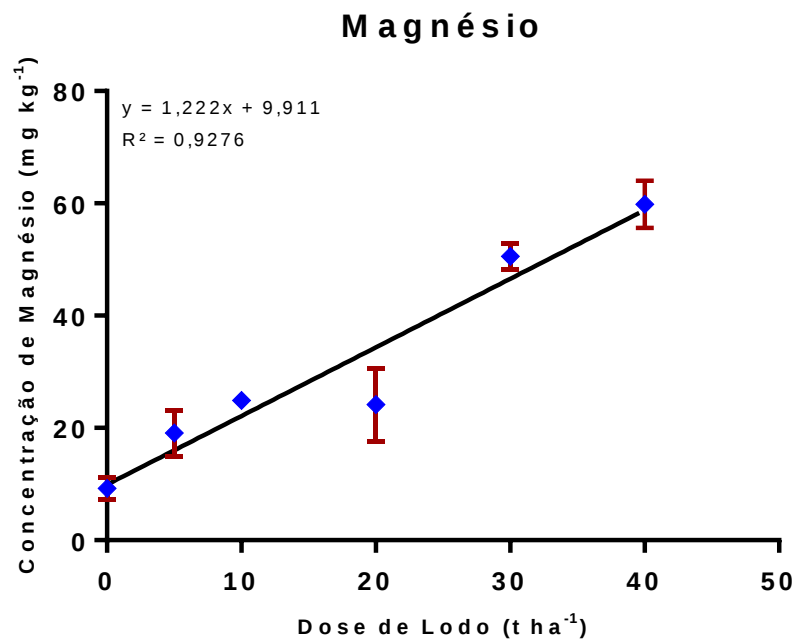


Figura 17: Concentração de magnésio (mg kg^{-1}) no solo por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.

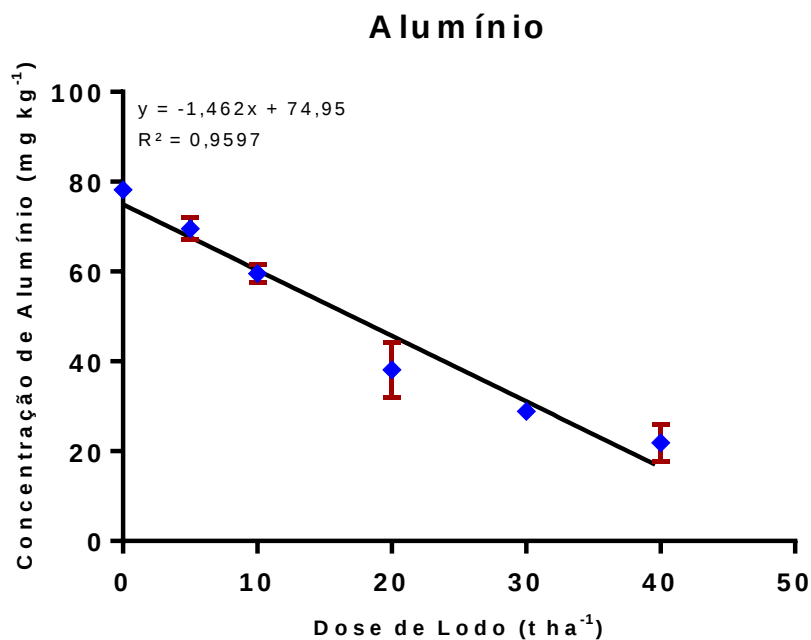


Figura 18: Concentração de alumínio (mg kg^{-1}) no solo por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.

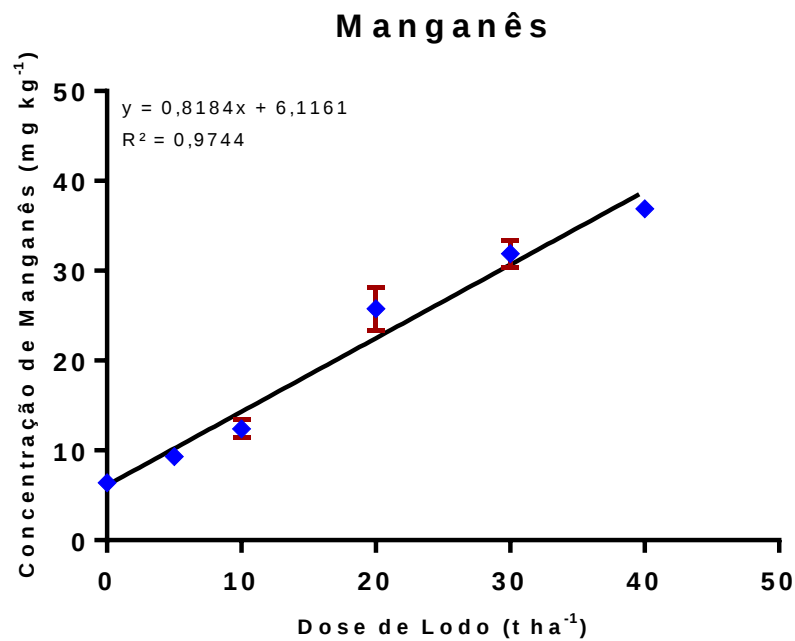


Figura 19: Concentração de manganês (mg kg^{-1}) no solo por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.

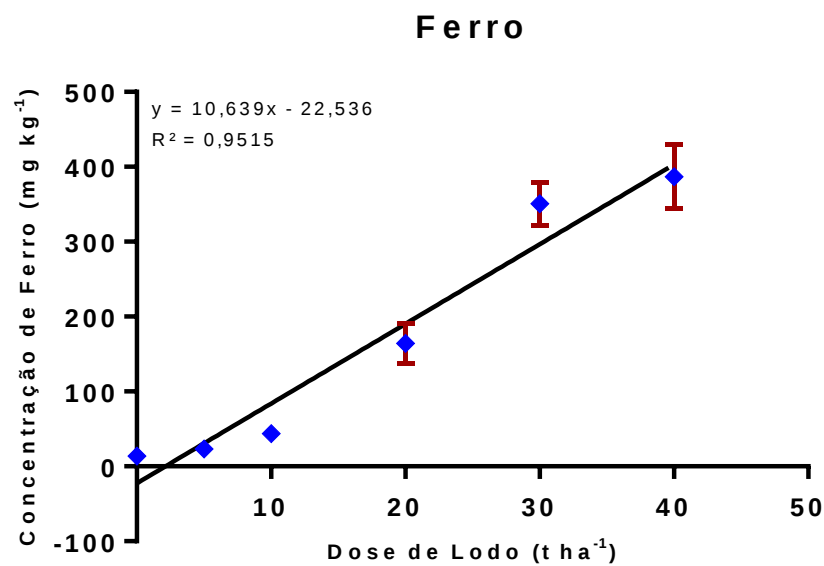


Figura 20: Concentração de ferro (mg kg^{-1}) no solo por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.

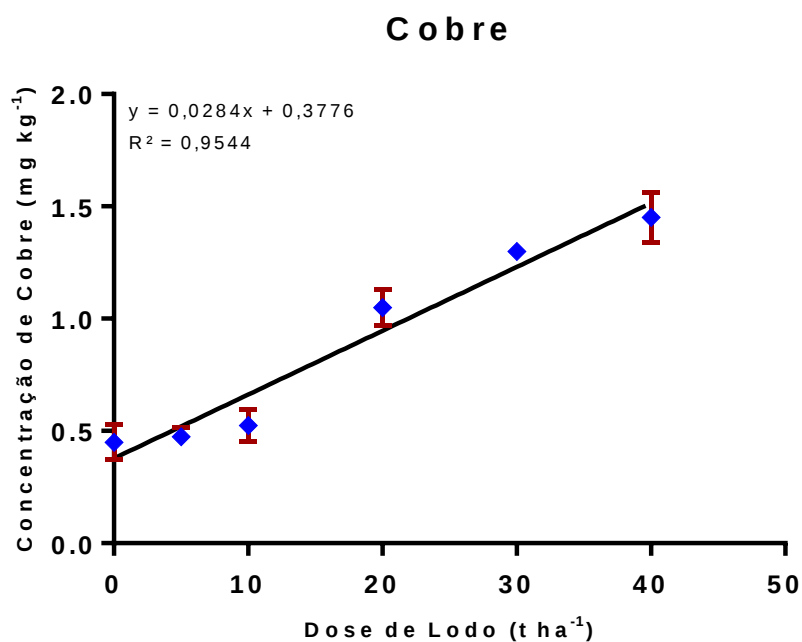


Figura 21: Concentração de cobre (mg kg^{-1}) no solo por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.

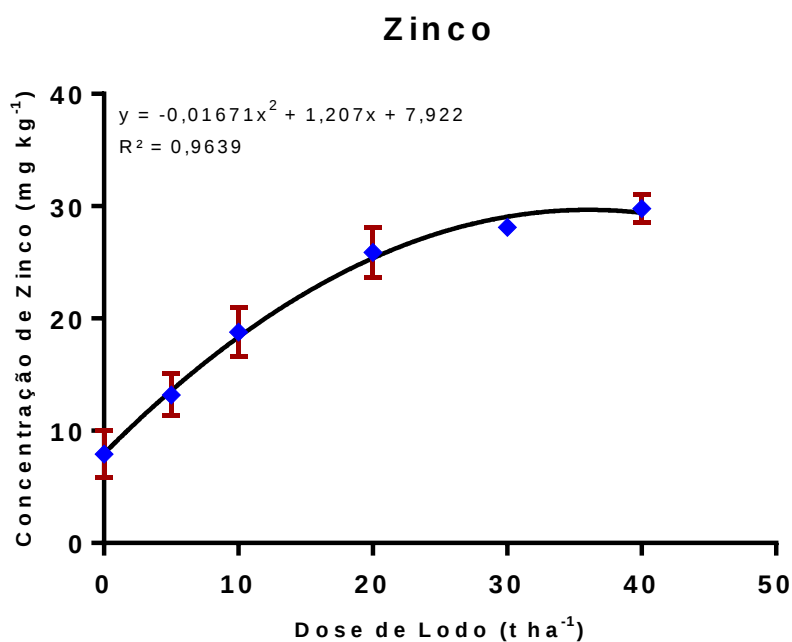


Figura 22: Concentração de zinco (mg kg^{-1}) no solo por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.

A Tabela 15 apresenta as equações de regressão e os coeficientes de determinação obtidos para cada elemento.

Tabela 15: Equações de regressão e coeficientes de determinação (R^2) encontrados para os elementos no solo.

Elemento	Equação da Regressão	R^2
Na	$1,324x + 18,74$	0,9872
K	$0,5957x + 15,09$	0,9019
P	$-0,00095x^2 + 0,0616x + 2,1613$	0,5960
Ca	$1,323x + 39,76$	0,9500
Mg	$1,222x + 9,911$	0,9276
Al	$-1,462x + 74,95$	0,9597
Mn	$0,8184x + 6,1161$	0,9744
Fe	$10,639x - 22,536$	0,9515
Cu	$0,0284x + 0,3776$	0,9544
Zn	$-0,01671x^2 + 1,207x + 7,922$	0,9639

Observa-se que os elementos Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu e Zn apresentaram resposta positiva com doses crescentes de lodo aplicadas no solo, com bons coeficientes de determinação ($> 0,90$), sendo que, com exceção do Zn, que apresentou comportamento de equação quadrática, todos os demais apresentaram crescimento com tendência linear. Já o Al^{3+} apresentou resposta decrescente, com bom coeficiente de determinação. Enquanto isso, o P apresentou coeficiente de determinação ruim. Apesar do aumento da disponibilidade de K, Ca, Mg em relação ao aumento da dose de lodo aplicada, esses nutrientes ainda se encontraram abaixo dos teores recomendáveis, indicando a necessidade de uma adubação suplementar. As doses de 20, 30 e 40 t ha⁻¹ elevaram os teores de Mn e Fe além dos limites recomendáveis, com destaque para o Fe, presente em alta quantidade no lodo. Entretanto, essas mesmas doses de lodo aplicadas elevaram os teores de Cu para os níveis adequados. O Zn apresentou-se acima do limite adequado mesmo no solo controle (sem a adição de lodo). Já o P apresentou-se muito abaixo do limite adequado em todas as doses aplicadas.

O Na não é um nutriente essencial as plantas. Entretanto, quando presente em alta concentração no solo, pode causar efeito depressivo sobre a produtividade das culturas por dificultar a absorção de água e de nutrientes pela planta. Isso será abordado de maneira mais aprofundada no item 5.5.

O K apresentou aumento na disponibilidade. Simonete et al. (2003)⁹² também observaram um aumento na disponibilidade do elemento em função da dose aplicada, enquanto Ricci et al. (2010)⁹³ observaram aumento apenas para a maior dose de lodo aplicada. Já Barcelar et al. (2000)⁹⁴ e Barbosa et al. (2007)⁹⁵ não observaram um aumento significativo nos teores disponíveis. De acordo com Barbosa et al. (2007)⁹⁵, vários autores recomendam a suplementação mineral potássica quando for utilizado somente o lodo como adubação complementar, por se tratar de um dos principais elementos para a plantas.

O P apresentou pouca variação no teor disponível no solo. Isso provavelmente é devido ao nutriente estar em forma pouco disponível do P no lodo adicionado ao solo, sendo que vários trabalhos reportam os aumentos nos teores de P com a aplicação de lodo.⁹⁶ Sendo o P um dos principais nutrientes necessários para as plantas, também é recomendada adubação suplementar

O Ca e Mg apresentaram aumento de disponibilidade. Esse resultado vai de encontro com Simonete et al. (2003)⁹², no qual o teor de ambos aumentou linearmente em função das doses de lodo aplicadas, mesmo com os teores no solo controle serem considerados altos. Esse aumento também foi observado por Guimarães et al. (2012)⁹⁷, utilizando um lodo biológico da indústria de gelatina.

O Al apresentou decréscimo no teor com o aumento da dose de lodo aplicada. Por se tratar de um solo ácido e com adição do lodo, poderia se esperar um aumento na disponibilidade do mesmo. Porém ocorreu o inverso, que pode ser devido a complexação com a matéria orgânica, a qual, via mecanismos de complexação, acarreta na redução do Al^{3+} disponível. Entretanto, vale lembrar que, por se tratar de um solo com baixo pH (entre 4,2 e 4,6), o Al está presente na sua forma mais tóxica (Al^{3+}), requerendo atenção.⁹¹ Além disso, o Al está implicado na redução da disponibilidade e absorção de P do solo, e também na inibição competitiva da absorção de nutrientes catiônicos, como o Ca, Mg, K e micronutrientes.⁶⁴

O Mn apresentou resposta positiva. Nascimento et al. (2004)⁹⁷ observaram, de maneira similar, o aumento da disponibilidade em função da dose de lodo. O contrário foi observado por Rangel et al. (2004)⁷⁴, no qual houve um pequeno decréscimo do teor no nutriente disponível.

O Fe foi o elemento que apresentou maior resposta positiva, fato esse esperado pela alta concentração do mesmo no lodo. A disponibilidade crescente

desse micronutriente vai ao encontro com Nascimento et al. (2004)⁹⁸, onde doses crescentes de lodo promoviam uma maior disponibilidade do elemento em dois tipos de solo.

O Cu também apresentou elevação nos teores. Esse aumento vai ao encontro com alguns trabalhos na literatura. Nascimento et al. (2004)⁹⁸ obtiveram aumento semelhante (entre 0,5 e 0,6 mg kg⁻¹, para uma dose de 40 t ha⁻¹), partindo de um lodo com 135 mg kg⁻¹ de Cu. Já Rangel et al. (2004)⁷⁴ observou um aumento maior na disponibilidade, com um lodo e solo com teores iniciais maiores.

O Zn apresentou elevação nos teores, com um modelo quadrático, de acordo com o qual houve crescimento até a dose de 30 t ha⁻¹. Resultado similar foi obtido por Montovani (2010),²⁹ que observou um comportamento crescente em relação a dose aplicada em dois latossolos, porém com comportamento linear.

5.5. DETERMINAÇÃO DO pH E ACIDEZ POTENCIAL NOS SOLOS TRATADOS COM LODO

O pH encontrado no lodo foi de 4,99.

Os pH encontrados no solo, com seus respectivos desvios-padrão, são apresentados na Figura 23.

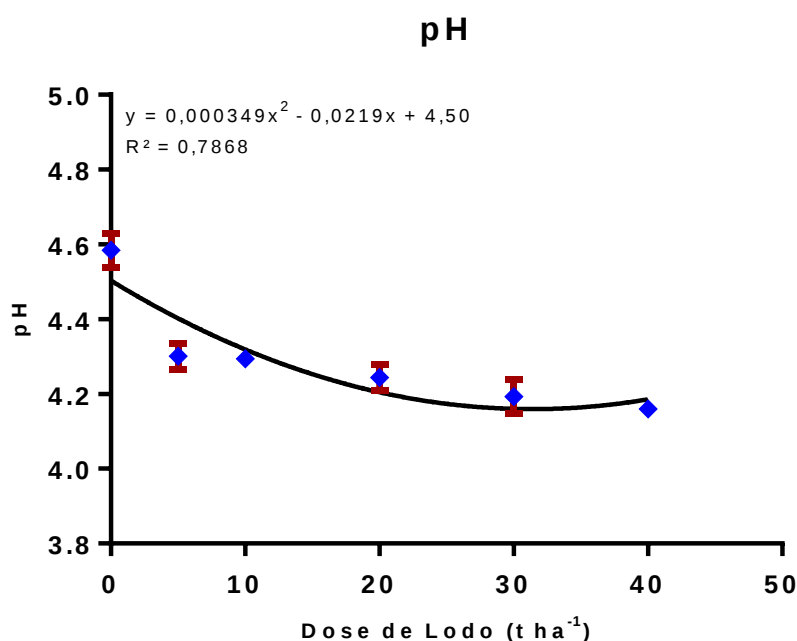


Figura 23: pH em função das doses de lodo aplicadas no solo.

O pH sofreu redução com o incremento da dose de lodo aplicada no solo, que pode estar relacionado ao ácido do lodo. Essa característica foi observada por Caldeira Júnior et al., onde a aplicação de um lodo com pH 4,80 gerou uma redução do pH do solo com o aumento da dose de lodo aplicada.⁹⁹ Já um lodo alcalino propicia elevação no pH, conforme observado por Fia et al. (2005)¹⁰⁰ utilizando um lodo de esgoto tratado com cal, com o qual conseguiu aumentar o pH de um solo de 4,7 para 6,8. Esse pH alcalino normalmente é associado a processos de calagem visando a eliminação de patógenos e estabilização do lodo.¹⁰¹

Essa faixa de pH é baixa ($< 5,0$). O pH do solo é um indicativo da disponibilidade dos seus nutrientes, ou seja, da forma química na qual o alumínio se encontra (Al^{3+} , tóxica, ou $\text{Al}(\text{OH})_3$, precipitada), bem como do nível de solubilidade dos macro e micronutrientes, e da atividade de micro-organismos no solo. A redução do pH do solo diminui a disponibilidade dos macronutrientes, e aumenta a solubilidade de Al^{3+} .⁹¹

A acidez potencial, também conhecida como acidez total, ou $\text{H} + \text{Al}$, é referente aos íons H^+ e Al^{3+} . Seus teores encontrados no solo, com seus respectivos desvios-padrão, são apresentados na Figura 24.

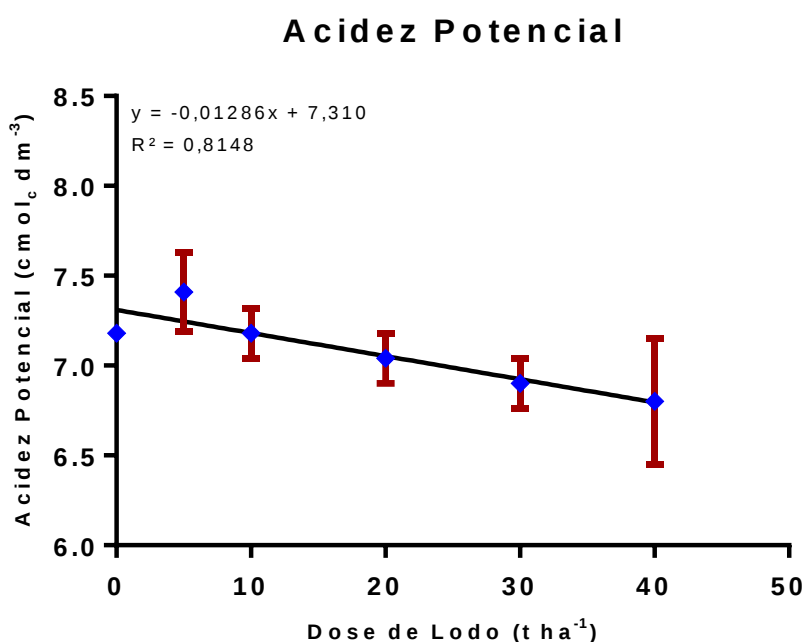


Figura 24: Acidez potencial em função das doses de lodo aplicadas no solo.

A acidez potencial tem pouca aplicação prática, tendo como principal função o cálculo da capacidade de troca de cátions (CTC) total do solo. Porém, a redução da mesma vai ao acordo com alguns trabalhos na literatura,¹⁰² e pode estar relacionada a redução do teor de Al^{3+} observado no solo, através da formação de complexos estáveis Al-MO (matéria orgânica), bem como a formação de precipitados P-Al, já que o pH do solo é baixo.⁹¹

A partir dos valores de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , e $H + Al$ (em $cmol_c\ dm^{-3}$), é possível obter os valores de: Soma de Bases (SB); Capacidade de Troca de Cátions (CTC) Total (T); Saturação por Bases (V); e Índice de Saturação de Sódio no Solo (ISNa).

A Soma de Bases é obtida por:

$$SB = Na^+ + K^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+}$$

A CTC Total é obtida por:

$$T = Na^+ + K^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} + (H + Al)$$

$$T = SB + (H + Al)$$

A Saturação por Bases é obtida por:

$$V = \frac{SB}{T} \times 100$$

O Índice de Saturação de Sódio no Solo é obtido por:

$$ISNa = \frac{Na^+}{T} \times 100$$

A Tabela 16 apresenta os valores obtidos de SB, T e V para os solos tratados.

Tabela 16: Valores de SB, T, V e ISNa obtidos em função da dose de lodo aplicada.

Dose de Lodo (t ha⁻¹)	SB cmol _c dm ⁻³	T	V %	ISNa
0	0,4	7,6	6	1,1
5	0,6	8,4	7	1,4
10	0,6	7,8	8	1,7
20	0,8	7,8	10	2,3
30	1,2	8,1	15	3,1
40	1,4	8,2	17	3,9

Os valores de V encontrados foram baixos, sendo que a maioria das culturas apresentam exigências entre 50 e 80%, e pH entre 6,0 e 6,5.¹⁰³

A calagem é recomendada quando o solo apresenta baixa V, elevada acidez e elevado teor de Al³⁺. A determinação da necessidade de calagem (NC) pode ser realizada através de diversos métodos. No estado do Espírito Santo, o método mais comumente utilizado é o da saturação por bases, que tem por objetivo elevar a V do solo a um valor adequado à cultura.⁹¹

A necessidade de calagem (NC) é obtida pela equação

$$NC = \frac{(V2 - V1) \times T}{100},$$

onde V2 é a saturação por bases que se deseja atingir, V1 a saturação por bases atual do solo e T a CTC total.

Dessa forma, para a cultura do milho (V = 80%), e tomando-se por base o solo com dose zero de lodo, foram necessárias 5,6 t ha⁻¹ de calcário, o que representa 5,6 g por 2 kg de solo.

O calcário utilizado foi preparado em laboratório, com proporção 3:1 de CaCO₃ e MgCO₃. Este foi aplicado em todos os vasos antes do cultivo.

Um solo é considerado sódico quando apresenta ISNa superior a 15%. Dessa forma, considera-se um nível seguro de até 10% para o mesmo. Todos os tratamentos apresentaram ISNa baixo, o que é esperado, visto que o índice de saturação de sódio é baixo na maioria dos solos, principalmente quando comparado a saturação dos demais cátions.⁹¹

5.6. DETERMINAÇÃO DA MASSA SECA E ALTURA DAS FOLHAS DE MILHO

A Figura 25 apresenta as folhas após os 30 dias de cultivo.



Figura 25: Folhas de milho após 30 dias de cultivo.

Após esse tempo, as folhas foram medidas (altura) e retiradas dos vasos para serem submetidas a secagem e obtenção da massa seca. Os resultados obtidos para as duas variáveis são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Massa seca e altura após 30 dias de cultivo, em função da dose de lodo aplicada.

Dose de Lodo (t ha ⁻¹)	Massa seca (g)	Altura (cm)
0	2,73 ± 0,27	42,9 ± 0,9
5	2,73 ± 0,32	45,8 ± 1,9
10	2,74 ± 0,32	45,7 ± 1,7
20	2,68 ± 0,16	45,8 ± 0,5
30	2,72 ± 0,25	44,5 ± 3,8
40	2,87 ± 0,28	44,4 ± 1,4

Para melhor visualização dos resultados obtidos, bem como para obtenção das equações de regressão e os coeficientes de determinação, os mesmos foram plotados graficamente. A variável massa seca, em relação à dose de lodo aplicada, é apresentada na Figura 26.

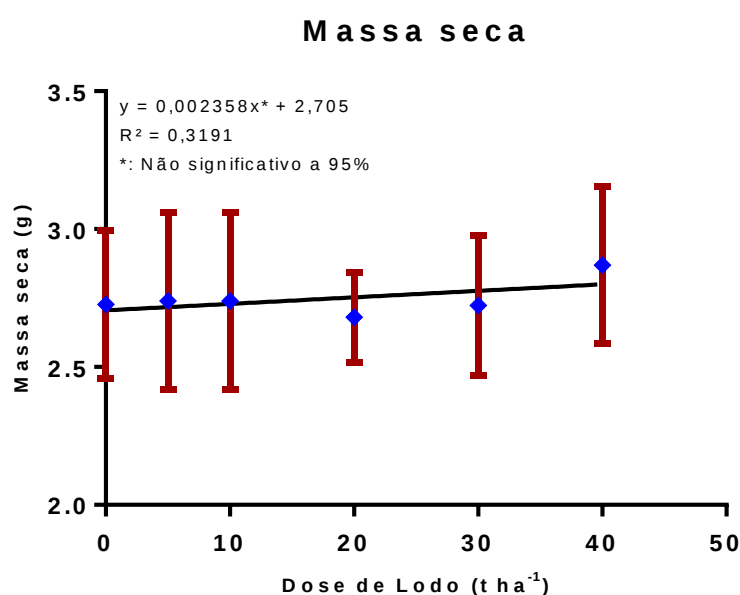


Figura 26: Massa seca (g) em função da dose de lodo (t ha⁻¹) aplicada.

Não foi observado aumento significativo para a variável massa seca. O contrário foi observado por Martins et al. (2003)¹⁰⁴, que observou o aumento linear por 4 anos consecutivos em solo sem calagem adubado com lodo de esgoto, e 3 de 4 anos em solo com calagem.

A variável altura é apresentada na Figura 27.

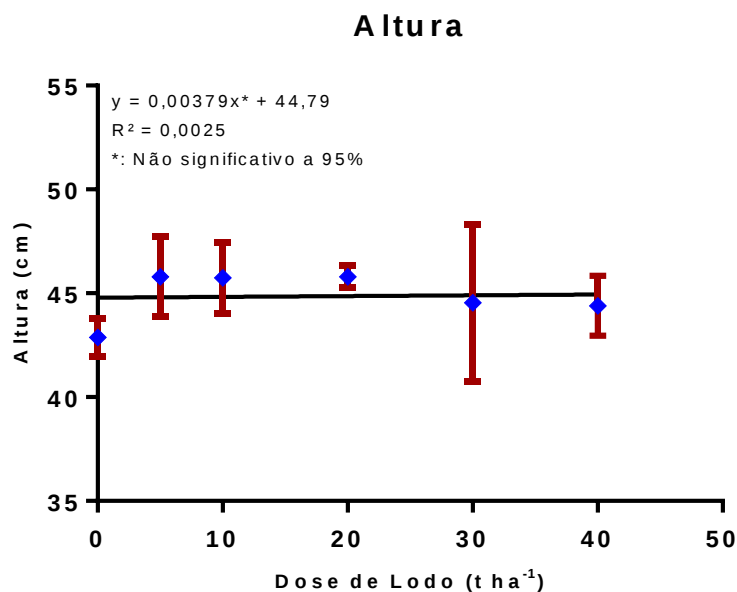


Figura 27: Altura de folha (cm) em função da dose de lodo (t ha⁻¹) aplicada.

Para a variável altura, também não foi observado aumento significativo. Esse resultado vai ao encontro com Costa et al. (2009)³², que, após 34 dias de cultivo, não observou diferenças na variável altura estatisticamente significativas entre as doses de biossólido aplicadas, inclusive obtendo crescimento inferior à testemunha.

5.7. DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO DISPONÍVEL DOS ELEMENTOS NAS FOLHAS DE MILHO

Foram realizadas as análises de Na, K, P, Ca, Mg, Al, Mn, Fe, Ni, Cu e Zn nos solos tratados com o lodo. Todas as amostras foram analisadas em triplicata. Os cálculos para obtenção da concentração foram realizados utilizando as curvas de calibração dos respectivos elementos. Os resultados obtidos, em mg kg⁻¹, são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Concentrações e respectivos DPM dos elementos analisados nas folhas de milho cultivadas nos solos tratados com o lodo.

Dose de Lodo (t ha ⁻¹)	Na	K	P	Ca	Mg	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
	dag kg ⁻¹					mg kg ⁻¹					
0	0,021 ± 0,001	0,50 ± 0,10	0,0022 ± 0,0002	1,62 ± 0,17	1,84 ± 0,23	0,018 ± 0,002	62 ± 10	229 ± 19	<0,101	< 0,036	12,5 ± 0,7
5	0,021 ± 0,003	0,66 ± 0,11	0,0019 ± 0,0015	1,10 ± 0,18	1,21 ± 0,18	0,020 ± 0,004	92 ± 13	223 ± 17	<0,101	< 0,036	14,6 ± 0,4
10	0,030 ± 0,001	1,36 ± 0,15	0,0014 ± 0,0004	1,05 ± 0,08	1,05 ± 0,02	0,016 ± 0,004	159 ± 16	234 ± 34	<0,101	< 0,036	15,2 ± 1,7
20	0,030 ± 0,003	2,35 ± 0,13	0,0018 ± 0,0001	0,98 ± 0,07	0,90 ± 0,14	0,016 ± 0,001	204 ± 4	295 ± 29	<0,101	< 0,036	15,8 ± 0,9
30	0,039 ± 0,005	2,97 ± 0,21	0,0018 ± 0,005	1,03 ± 0,08	0,75 ± 0,06	0,019 ± 0,002	224 ± 21	277 ± 31	<0,101	< 0,036	17,8 ± 2,0
40	0,047 ± 0,007	2,83 ± 0,21	0,0022 ± 0,001	0,86 ± 0,05	0,58 ± 0,01	0,021 ± 0,002	202 ± 5	296 ± 7	<0,101	< 0,036	17,7 ± 0,9
Valores de referência ⁹¹	-	1,70 – 3,50	0,20 – 0,40	0,25 – 0,80	0,15 – 0,50	-	20 – 200	30 – 250	-	6 – 20	15 – 100

Para melhor visualização dos resultados obtidos, bem como para obtenção das equações de regressão e os coeficientes de determinação, os mesmos obtidos foram plotados graficamente e são apresentados nas figuras de 28 a 36.

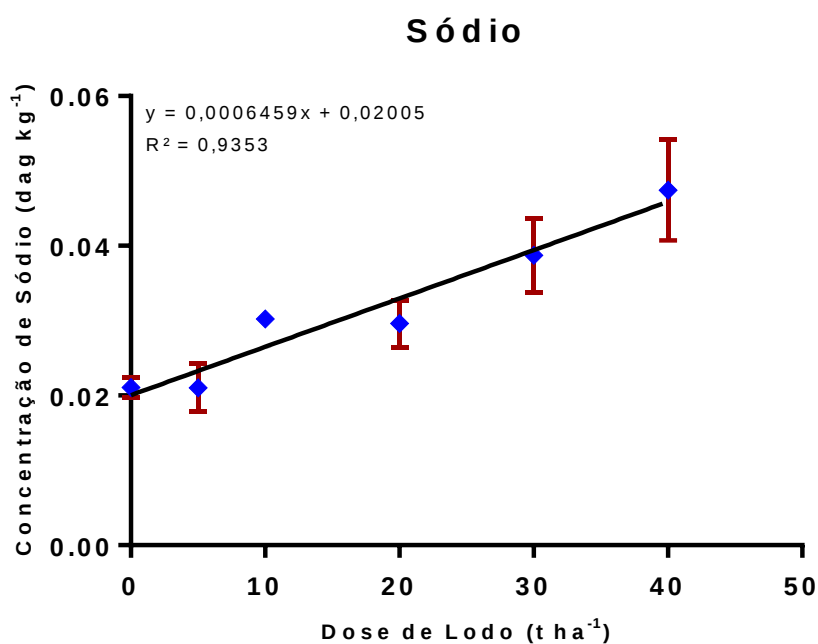


Figura 28: Concentração de sódio (dag kg⁻¹) nas folhas de milho por dose de lodo (t ha⁻¹) aplicada no solo.

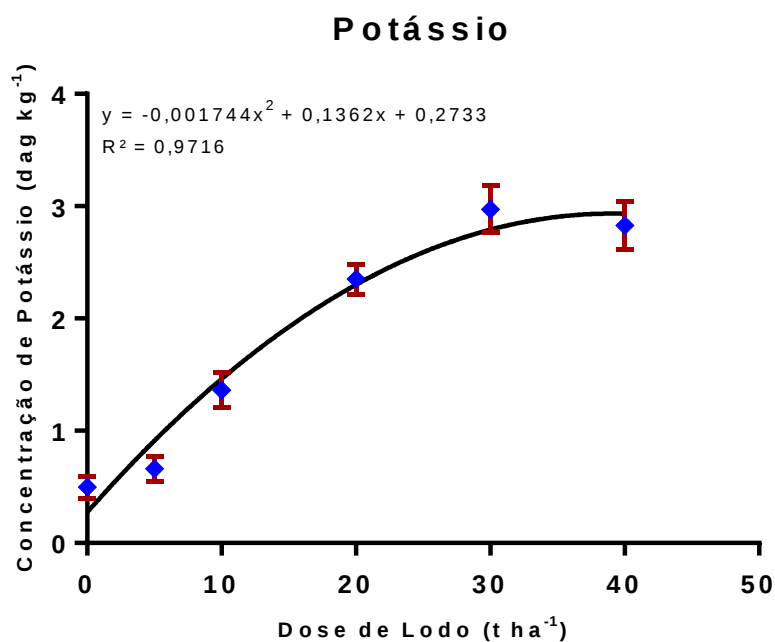


Figura 29: Concentração de potássio (dag kg⁻¹) nas folhas de milho por dose de lodo (t ha⁻¹) aplicada no solo.

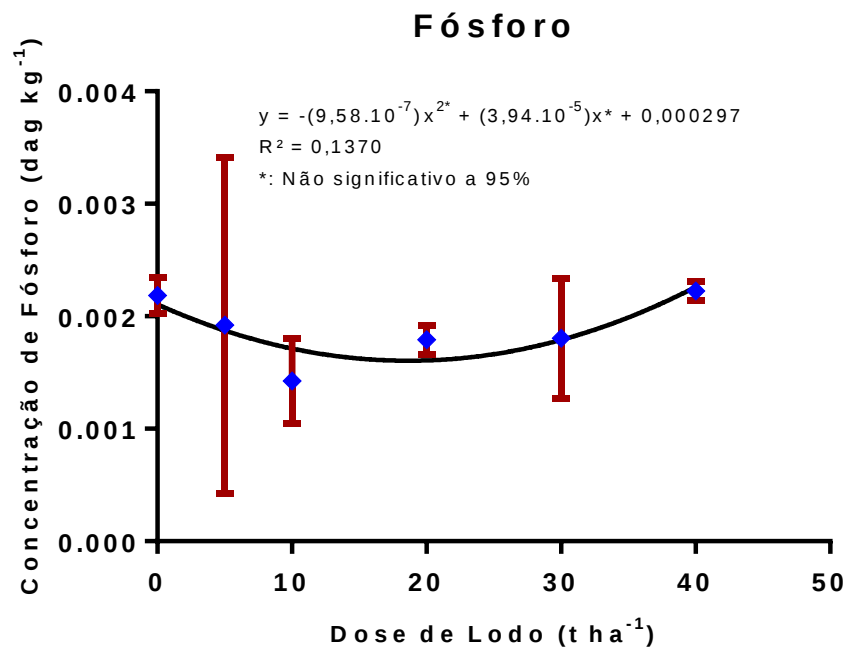


Figura 30: Concentração de fósforo (dag kg⁻¹) nas folhas de milho por dose de lodo (t ha⁻¹) aplicada no solo.

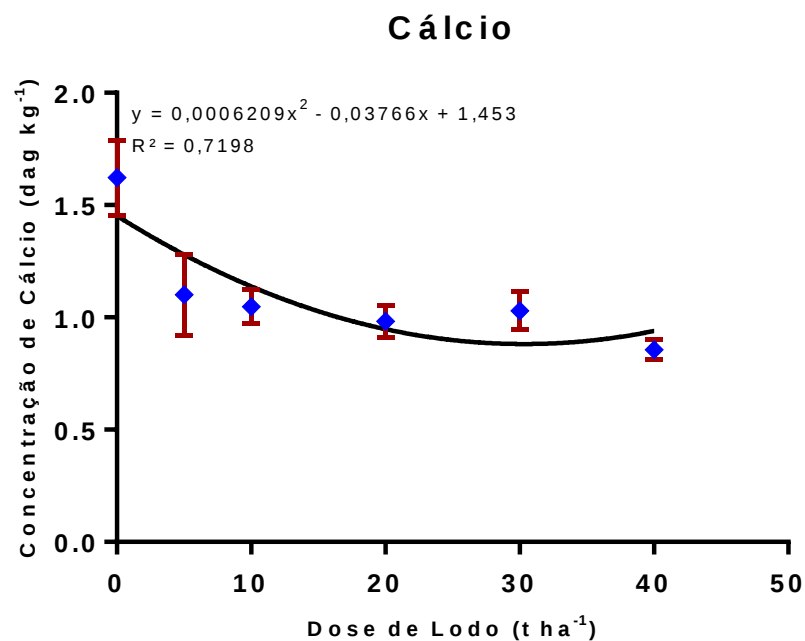


Figura 31: Concentração de cálcio (dag kg⁻¹) nas folhas de milho por dose de lodo (t ha⁻¹) aplicada no solo.

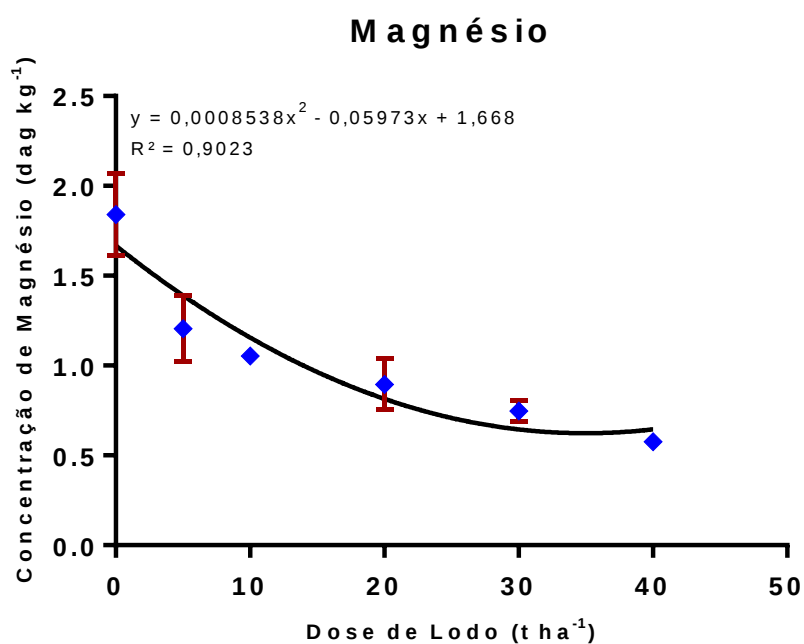


Figura 32: Concentração de magnésio (dag kg⁻¹) nas folhas de milho por dose de lodo (t ha⁻¹) aplicada no solo.

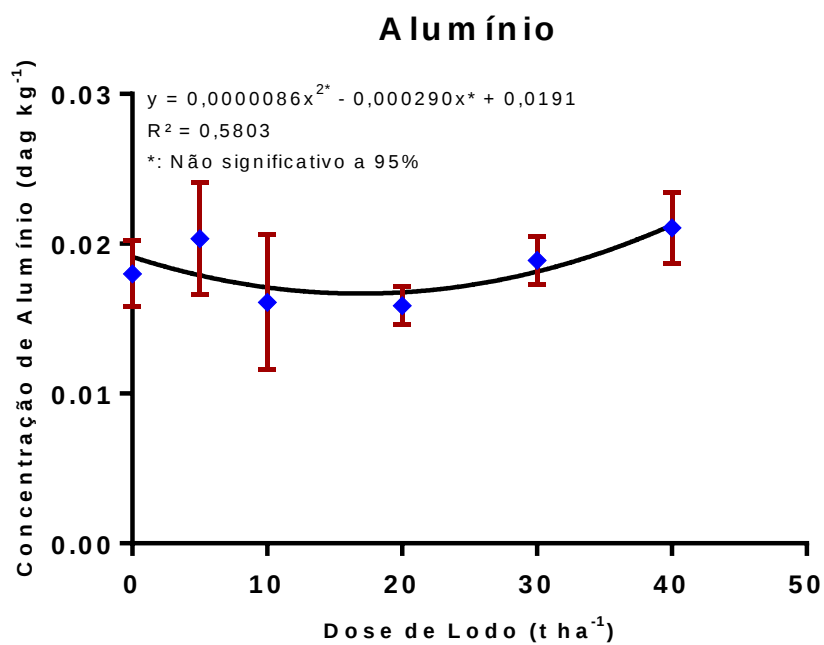


Figura 33: Concentração de alumínio (dag kg⁻¹) nas folhas de milho por dose de lodo (t ha⁻¹) aplicada no solo.

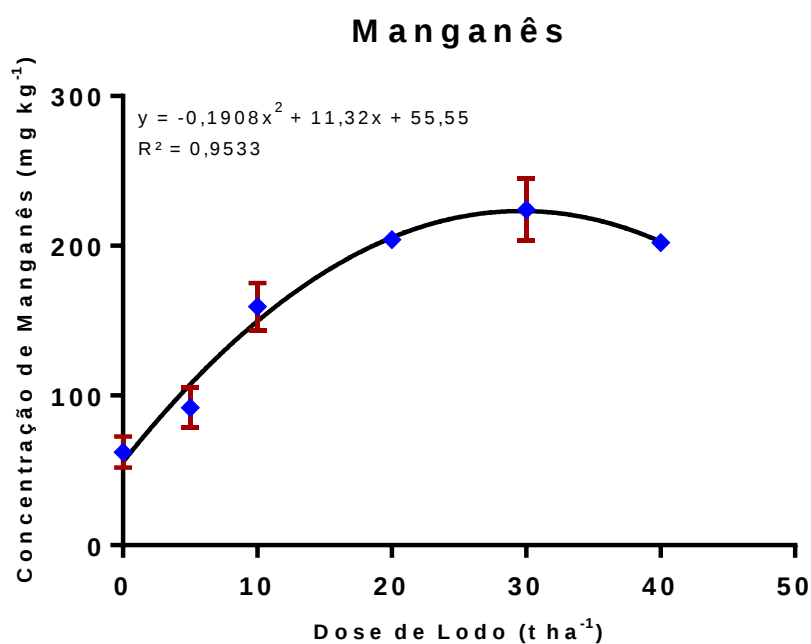


Figura 34: Concentração de manganês (mg kg^{-1}) nas folhas de milho por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.

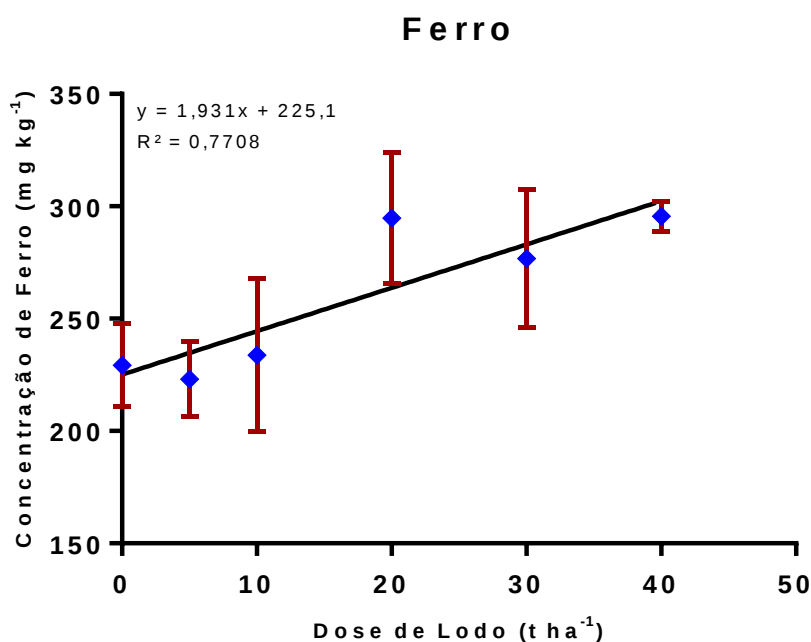


Figura 35: Concentração de ferro (mg kg^{-1}) nas folhas de milho por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.

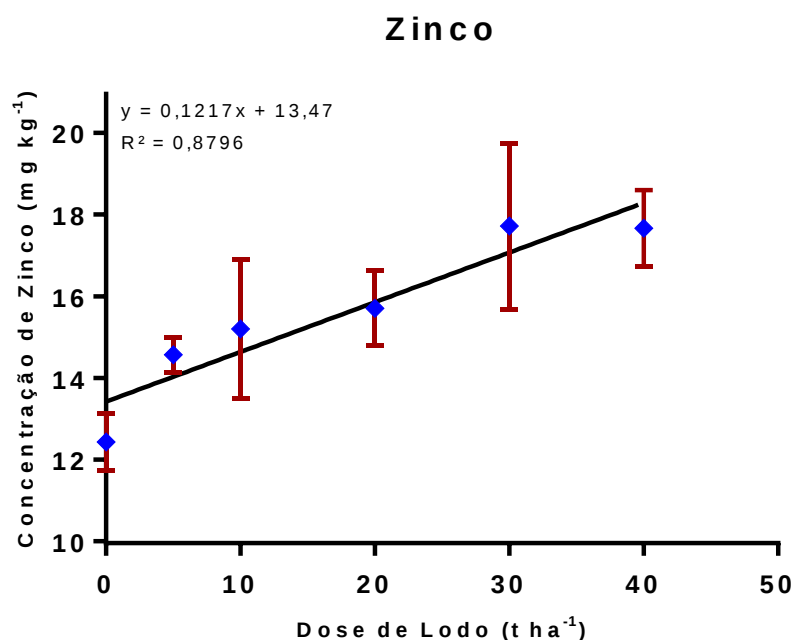


Figura 36: Concentração de zinco (mg kg^{-1}) nas folhas de milho por dose de lodo (t ha^{-1}) aplicada no solo.

A Tabela 19 apresenta as equações de regressão e os coeficientes de determinação obtidos para cada elemento.

Tabela 19: Equações de regressão e coeficientes de determinação (R^2) encontrados para os elementos nas folhas de milho.

Elemento	Equação da Regressão	R^2
Na	$0,06459x + 2,005$	0,9353
K	$-0,001744x^2 + 0,1362x + 0,2733$	0,9716
P	$-(9,58 \cdot 10^{-7})x^2 + (3,94 \cdot 10^{-5})x + 0,000297$	0,1370
Ca	$0,0006209x^2 - 0,03766x + 1,453$	0,7198
Mg	$0,0008538x^2 - 0,05973x + 1,668$	0,9023
Al	$0,0000086x^2 - 0,000290x + 0,01913$	0,5807
Mn	$-0,1908x^2 + 11,32x + 55,55$	0,9533
Fe	$1,931x + 225,1$	0,7702
Zn	$0,1217x + 13,47$	0,8796

Foi observado efeito crescente para Na (linear) e K (quadrático) em função à dose de lodo aplicada. As doses aplicadas de lodo de 20, 30 e 40 t ha⁻¹ levaram a teores foliares dentro da faixa recomendada para a cultura. Similarmente, Simonete et al. (2003)⁹² observaram aumento na quantidade de K conforme o aumento do teor de lodo. Vale lembrar que o K apresenta o chamado “consumo de luxo”, onde a planta pode absorver quantidades até superiores à necessária. O teor de Na para as folhas de milho não costuma ser avaliado. De acordo com Faquin (2005)⁶⁴, aceita-se de maneira geral que, dependendo da planta, o Na pode substituir parcialmente o K – talvez em reações enzimáticas, nas quais não haja uma exigência absoluta de potássio e, possivelmente, nos seus efeitos puramente osmóticos.

O Ca e o Mg obtiveram decréscimo nos teores em resposta a doses maiores de lodo, seguindo um modelo quadrático. Apesar disso, os teores ainda foram acima da faixa recomendada, mesmo para a maior doses. Poderia ser esperado que a diminuição nos teores fosse explicada pelo efeito de diluição, porém não houve aumento na massa seca foliar, indicando apenas efeitos antagônicos.¹⁰⁵ Sendo assim, a redução nos teores de ambos os nutrientes provavelmente deve-se ao processo de competição entre o K, Ca e Mg.¹⁰⁶ Durante o processo de absorção radicular, ocorre competição entre Ca, Mg e K, uma vez que utilizam os mesmos sítios de absorção. No entanto, o efeito negativo do desbalanço de nutrientes somente é detectado a partir do florescimento da cultura do milho, através da determinação do acúmulo de nutrientes e produção de matéria seca. A interação K:Ca:Mg é de extrema importância, uma vez que esses três cátions se apresentam dominantes na planta. Essa competição pode resultar no menor acúmulo de um desses elementos tendo como consequência menor produtividade de grãos decorrente do menor desenvolvimento da planta.¹⁰⁷ O excesso de fertilizantes a base de K reduz a absorção de Ca em solução nutritiva, pois esse é preferencialmente absorvido e transportado na planta em relação ao Ca. O Ca compete efetivamente com o Mg, tornando sua taxa de absorção fortemente diminuída. Devido a esta forte competição, pode ser observada deficiência de Mg em plantas nas quais foram aplicadas doses elevadas de fertilizantes potássicos e cálcicos.¹⁰⁸ O comportamento do Mg na planta se assemelha mais ao comportamento do K do que do Ca.⁵⁴ Relações K:Mg altas tendem a inibir a absorção de Mg pelas raízes, conforme observado por da Fonseca (1995)¹⁰⁹, que avaliou a competição entre ambos os elementos na cultura do milho, concluindo que

altas concentrações de K e relações K:Mg maiores que 1:1 promovem diminuição na translocação do Mg da raiz à parte aérea do milho devido a diminuição do seu influxo nas raízes.

O P apresentou efeito constante para as doses de lodo. Isso reforça a tese de que o P se apresentava em uma forma pouco disponível no lodo aplicado. Além disso, os teores foliares ficaram muito abaixo dos níveis considerados adequados para a cultura.

O Al apresentou efeito constante para as doses de lodo aplicadas. Este elemento não possui efeito nutricional nas plantas. Entretanto, no interior da célula, pode ocasionar alteração na atividade de vários íons e metabólitos, com sérias implicações de fitotoxidez.⁶⁴

O Mn e o Fe apresentaram resposta crescente em função do aumento da dose de lodo aplicada, em modelo quadrático para o Mn e linear para o Fe, sendo que, com exceção da dose de 30 t ha⁻¹ para o Mn, e 20, 30 e 40 t ha⁻¹ para o Fe, todos se encontram dentro dos teores considerados adequados para a cultura. Efeito similar para o Mn foi observado por Silva et al. (2006)¹¹⁰, onde foram avaliados 3 cultivos consecutivos de milho em solo tratado com doses crescentes. Foram obtidas regressões lineares crescentes. Também foi observado que, na presença de teores mais elevados de Fe, ocorre absorção competitiva, o que pode explicar o decréscimo do teor de Mn em doses maiores (acima de 30 t ha⁻¹) de lodo.

Para o Zn, foi observado um aumento no teor conforme a dose aplicada de lodo, seguindo um modelo linear, sendo que todos os vasos contendo lodo aplicado apresentaram teores foliares adequados. O milho tem alta sensibilidade à deficiência de zinco, pois, no Brasil, este é o micronutriente que mais limita a produção desta cultura devido à baixa concentração do nutriente em solos tropicais. Sendo assim, é uma das plantas que mais responde positivamente à aplicação de zinco no solo.¹¹¹

6. CONCLUSÕES

A Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado demonstrou-se bastante eficiente na quantificação de sódio, potássio, cálcio, magnésio, manganês e ferro no lodo, no solo e nas folhas de milho, e fósforo no lodo e no solo. A Espectrometria de Absorção Atômica com Chama mostrou-se eficiente a determinação de zinco no lodo, no solo e nas folhas de milho. Já a Espectrometria de Absorção Molecular mostrou-se adequada para a determinação de fósforo nas folhas de milho. As técnicas apresentaram limites de detecção e quantificação, linearidade e exatidão adequados. No entanto, fósforo e níquel só foram possíveis de se detectar no lodo, e cobre no lodo e no solo.

As concentrações de cobre, níquel e zinco no lodo estão dentro dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 375, de 2006. Os demais elementos estudados não são contemplados pela resolução.

As concentrações de sódio, potássio, cálcio, magnésio, manganês, ferro, níquel, cobre e zinco disponíveis no solo apresentaram crescimento com o tratamento com doses crescentes de lodo, com bons coeficientes de correlação, em modelos lineares (com exceção do Zn, o qual apresentou modelo quadrático). O alumínio apresentou um decréscimo no seu teor disponível com o aumento das doses. Já o P não apresentou variação estatisticamente significativa.

O pH do solo apresentou leve decréscimo em função do aumento da dose de lodo aplicada no solo, seguindo um modelo quadrático, sendo necessária a realização de calagem antes do plantio do milho.

A acidez potencial também apresentou redução em função do aumento da dose de lodo aplicada, seguindo um modelo linear.

Não foram verificadas diferenças significativas para as variáveis altura e massa seca nas folhas de milho, após 30 dias do plantio.

Foram observados aumentos nos teores de sódio, potássio, manganês, ferro e zinco, em função do aumento das doses de lodo aplicadas no solo, nas folhas de milho, enquanto cálcio e magnésio sofreram decréscimo. Já para o alumínio e para o fósforo, não foi observada diferença significativa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. US Environmental Protection Agency. Municipal Solid Waste. Disponível em: <<http://www3.epa.gov/epawaste/nonhaz/municipal/>>. Acesso em: 27 de janeiro de 2016.
2. ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, 2014.
3. DE CASTILHOS JR, A. B. (Coord.). **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa 2003. 294 p. : il. Projeto PROSAB
4. IPT/CEMPRE. **Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado**. 2.ed. São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000.
5. RUSSO, C. M.. **Aplicabilidade da eletrocoagulação, eletrocoagulação seguida de reativo de Fenton e eletroFenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2010. 129 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2010.
6. ZANEZI, E. R. L. **Estudos sobre a eletrocoagulação, Fenton e eletroFenton para tratamento de lixiviado de aterro sanitário e avaliação preliminar do lodo gerado**. 2011. 79 f. Monografia – Curso de Bacharelado em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.
7. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8419**: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos – Procedimento. Rio de Janeiro, 1992.
8. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico de 2008**. Rio de Janeiro: IBGE, 2010.
9. INSTITUTO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS – IEMA. Projeto Espírito Santo sem Lixão – Situação Atual. Disponível em: <<http://www.meioambiente.es.gov.br>>. Acesso em: 27 de janeiro de 2014.
10. SILVA, D. F.; DE MATOS, A. T.; PEREIRA, O. G.; CECOM, P. R.; MOREIRA, D. A. Disponibilidade de sódio em solo com capim tifton e aplicação de percolado de resíduo sólido. *Rev. bras. eng. agríc. ambient.*, **14(10)**, 1094-1100, 2010.

11. BORTOLINI, J.R.M.; FILHO, W.M. Método da eletrorresistividade aplicado no monitoramento temporal da pluma de contaminação em área de disposição de resíduos sólidos urbanos. *Eng. Sanit. Ambient.*, **15(4)**, 367-374, 2010.
12. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8849**: Apresentação de projetos de aterros controlados de resíduos sólidos urbanos – Procedimento. Rio de Janeiro, 1985.
13. LOPES, V. L. **Avaliação da aplicação de líquidos percolados de aterro sanitário como corretivo de umidade na compostagem de resíduos sólidos urbanos**. 2002. 147 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, 2002.
14. MORAIS, J.L.; PERALTA-ZAMORA, P.G.; SIRTORI, C. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. *Quím. Nova*, **29(1)**, 20-23, 2006.
15. KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, **32(4)**, 297-336, 2002.
16. REINHART, D. R.; GROSH, C. J., **Analysis of Florida MSW landfill leachate quality**. Florida Center for Solid and Hazardous Management: Gainesville, FL, 1998. 107 p.
17. POHLAND, F. G.; HARPER, S. R. **Critical review and summary of leachate from domestic waste in landfill site**. Atlanta: Georgia Institute of Technology, 1985. 165 p.
18. HAMADA, J.; MATSUNAGA, I. Concepção do sistema de tratamento de chorume para o aterro sanitário de Ilhéus – BA. In: IX SILUBESA – Simpósio Luso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Vitoria – ES, Brasil, setembro de 2002.
19. MURUGANANTHAN, M.; RAJU, G. B.; PRABHAKAR, S. Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation. *Sep. Purif. Technol.*, v. **40(1)**, 69-75, 2004.
20. POON, C. P. C., Electroflotation for groundwater decontamination. *J. Hazard. Mater.*, **55**, 159-170, 1997.
21. CRESPILO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Tratamento de efluente de indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. *Quím. Nova*, **27(3)**, 387-392, 2004.
22. THEODORO, P. S.; QUIÑONES, F. R. E.; MÓDENES, A. N.; THEODORO, J. D. P. Aplicação da eletrocoagulação no tratamento de efluentes da indústria galvânica

para a remoção de cobre. In: VII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar, 2011, Maringá – PR. Anais Eletrônico.

23. VALENTE, G. F. S. **Avaliação de eletrocoagulação no tratamento de efluente líquido da indústria de laticínios**. 2012. 106 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

24. MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.*, **114**, 199-210, 2004.

25. ORKUN, M. O.; KULEYIN, A. Treatment Performance Evaluation of Chemical Oxygen Demand from Landfill Leachate by Electro-Coagulation and Electro-Fenton Technique. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **31(1)**, 59-67, 2010.

26. MATOS, A. T.; CARVALHO, A. L. DE; AZEVEDO, I. C. D. D. Viabilidade do aproveitamento agrícola de percolados de resíduos sólidos urbanos. *Rev. bras. eng. agríc. ambient.*, **12(4)**, 430-440, 2008.

27. TSUTYA, M.T. *Alternativas de disposição final de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgoto*. In: BETTIOL, W. e CAMARGO, O. A. (Eds): **Impacto Ambiental do Uso Agrícola do Lodo de Esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000.

28. TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; SOBRINHO, P. A.; HESPANHOL, I.; DE CARVALHO, P. C. T.; MELFI, A. J.; DE MELO, W. J.; MARQUES, M. O. **Biossólidos na Agricultura**. 2a ed. São Paulo: ABES/SP, 2002. 468 p.

29. MONTOVANI, P. A. B. **Fitodisponibilidade de metais pesados na cultura do milho (*Zea mays*) cultivado em solos com diferentes texturas, tratados com biossólido**. 2010. 93 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-graduação em Agronomia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2010.

30. POGGIANI, F.; BENEDETTI, V. Aplicabilidade de biossólido em plantações de eucaliptos. *Revista Silvicultura*, **80**, 48-52, 1999.

31. PÉREZ, P. V. **Efeitos da adição de biossólido no crescimento inicial de *Eucalyptus citriodora* Hook**. 2008. 62 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-graduação em Agronomia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2008.

32. COSTA, F. X.; DE LIMA, V. L. A.; BELTRÃO, N. E. M.; DE AZEVEDO, C. A. V.;

- SOARES, F. A. L.; DE ALVA, I. D. M. Efeitos residuais da aplicação de bioossólidos e da irrigação com água residuária no crescimento do milho. *Rev. bras. eng. agríc. ambient.*, **13(6)**, 687–693, 2009.
33. ANJOS, A. R. M.; MATTIAZZO, M. E. Metais pesados em plantas de milho cultivadas em latossolos repetidamente tratados com bioossólido. *Sci. Agric.*, **57(4)**, 769-776, 2000.
34. DE CAMARGO, R. MALDONADO, A. C. D.; SILVA, P. A.; DA COSTA, T. R. Bioossólido como substrato na produção de mudas de pinhão-manso. *Rev. bras. eng. agríc. ambient.*, **14(12)**, 1304–1310, 2010.
35. GUEDES, M. C. ANDRADE, C. A.; POGGIANI, F.; MATTIAZZO, M. E. Propriedades químicas do solo e nutrição do eucalipto em função da aplicação de lodo de esgoto. *R. Bras. Ci. Solo*, **30**, 267-280, 2006.
36. LEMAINSKI, J.; SILVA, J. E. Avaliação agronômica e econômica da aplicação de bioossólido na produção de soja. *Pesq. agropec. bras.*, **41(10)**, 1477-1484, 2006.
37. BEHLING, M.; DIAS, F. C.; SOBRINHO, N. M. B. A.; OLIVEIRA, C.; MAZUR, N. Nodulação, acúmulo de nitrogênio no solo e na planta, e produtividade de soja em solo tratado com lodo de estação de tratamento de resíduos industriais. *Bragantia*, **68(2)**, 453-462, 2009.
38. Gonçalves Jr., A. C.; Schwantes, D.; Coelho, G. F.; Nacke, H.; Strey, L.; Montovani, P. A. B.. EFEITO DA APLICAÇÃO DE BIOSSÓLIDO NA DISPONIBILIDADE DE NUTRIENTES E METAIS PESADOS NO MILHO. REA – *Revista de estudos ambientais (Online)*, **14(3)**, 77-87, 2012.
39. BACKES, C.; LIMA, C. P.; FERNANDES, D. M.; GODOY, L. J. G.; KIIHL, T. A. M.; VILLAS BÔAS, R. L. Efeito do lodo de esgoto e nitrogênio na nutrição e desenvolvimento inicial da mamoneira. *Bioscience Journal*, **25(1)**, 90-98, 2009.
40. DA COSTA. A. N.; DA COSTA, A. F. S. Manual de uso agrícola e disposição do lodo de esgoto para o Estado de Espírito Santo. Vitória: Incaper, 2011. 126 p.
41. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº375/06**, de 29 de agosto de 2006 – In: Resoluções, 2006. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>>. Acesso em 15 de fevereiro de 2014.
42. BORGES, J. D.; BARROS, R. G.; SOUZA, E. R. B. DE OLIVEIRA JÚNIOR, J. P.; LEANDRO, W. M.; DE OLIVEIRA, I. P.; CARNEIRO, M. F.; NAVES, R. V.;

- SONNENBERG, P. E. TEORES DE MICRONUTRIENTES NAS FOLHAS DE MILHO FERTILIZADAS COM LODO DE CURTUME. *Biosci. J.*, **23(2)**, 1-6, 2007.
43. GUIMARAES, W. P.; DE ARAÚJO, A. S. F.; OLIVEIRA, M. L. J.; DE ARAÚJO, F. F.; DE MELO, W. J. Efeito residual de lodo de curtume compostado sobre os teores de cromo e produtividade do milho verde. *Científica*, Jaboticabal, **43(1)**, 37–42, 2015.
44. Matos-Moreira, M.; Niemeyer, J. C.; Sousa, J. P.; Cunha, M.; Carral, E. BEHAVIORAL AVOIDANCE TESTS TO EVALUATE EFFECTS OF CATTLE SLURRY AND DAIRY SLUDGE APPLICATION TO SOIL. *R. Bras. Ci. Solo*, **35(4)**, 1471-1477, 2011.
45. Seidel, E. P., Gonçalves Junior, A. C.; Vanin, J. P., Strey, L.; Schwantes, D.; Nacke, H. Aplicação de dejetos de suínos na cultura do milho cultivado em sistema de plantio direto. *Acta Scientiarum. Technology*, **32(2)**, 113-117, 2010.
46. SINGH, S.; YOUNG, L.; SHEN, F., YOUNG, C. Impacts of industrial waste resources on maize (*Zea mays* L.) growth, yield, nutrients uptake and soil properties. *Waste Management*, **34**, 1877–1883, 2014.
47. BASTOS, A. R. R.; NOGUEIRA, F. G. E.; OLIVEIRA, L. C. A.; DE SOUZA, G. A.; DE CARVALHO, J. G. APLICAÇÃO DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE ELETRODO NO CULTIVO DE ARROZ DE SEQUEIRO ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO SOLO E DA PLANTA. *Eclética Química*, **38**, 61-75, 2013.
48. PIGOZZO, A. T. J.; GOBBI, M. A.; LENZI, E.; JORDÃO, V. R. Avaliação dos resíduos de rerrefino de óleo e de bio sólido como fonte de micronutrientes no LATOSSOLO VERMELHO Escuro. *Acta Scientiarum Maringá*, **24(6)**, 1603-1608, 2002.
49. CRUZ, J. C.; MAGALHÃES, P. C.; PEREIRA FILHO, I. A.; MOREIRA, J. A. A. (editores técnicos). **Milho: o produtor pergunta, a Embrapa responde** – Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2011, 338 p.
50. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**. v. 3 - Safra 2015/16 - primeiro levantamento. Brasília: Conab, 2015. 156 p.
51. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**. v. 3 - Safra 2015/16 - terceiro levantamento, Brasília: Conab, 2015. 147 p.
52. PAVÃO, A. R.; FERREIRA FILHO, J. B. S. Impactos econômicos da introdução do milho Bt11 no Brasil: uma abordagem de equilíbrio geral inter-regional. *Rev. Econ. Sociol. Rural*, **49 (1)**, 91-108, 2011.
53. GUIMARÃES, P. S. **Desempenho de híbridos simples de milho (*Zea mays* L.)**

- e correlação entre heterose e divergência genética entre as linhagens parentais.** 2007. 111 f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Curso de Pós-graduação em Agricultura Tropical e Subtropical, Instituto Agrônomo, Campinas, 2007.
54. THOMPSON, L. M.; TROEH, F. R. **Solos e Fertilidade do Solo.** 6ª ed. São Paulo: Andrei Editora, 2007.
55. SILVEIRA, R. L. Z. A. EFEITO DO POTÁSSIO NO CRESCIMENTO, NAS CONCENTRAÇÕES DOS NUTRIENTES E NAS CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA JUVENIL DE PROGÊNIES DE *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden CULTIVADAS EM SOLUÇÃO NUTRITIVA. 2000. 169 f. Tese (doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Piracicaba, 2000.
56. EPSTEIN, E.; BLOOM, A. J. Nutrição mineral de plantas: princípios e perspectivas. 2. ed. Londrina, PR: Ed. Planta, 2006. 401 p.
57. MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. PRINCIPLES OF PLANT NUTRITION. 5. ed. Dordrecht: Kluwer Academic, 2001. 849 p.
58. PEREIRA, N. M. Z. NUTRIÇÃO E DESENVOLVIMENTO DO TRIGO EM FUNÇÃO DE DOSES DE Mn E Cu E EFEITOS RESIDUAIS PARA A SOJA. 2010. 55 f. Tese (doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, 2010.
59. FAGERIA, V. D. Nutrient interactions in crop plants. *Journal of Plant Nutrition*, New York, v. 24, n. 6, p. 1269-1290, 2001.
60. JUCOSKI, G. O. Toxicidade de ferro e metabolismo antioxidativo em *Eugenia uniflora* L. 2011. 77 f. Tese (doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Fisiologia Vegetal, Viçosa, 2011.
61. METZNER, A. F. M. APLICAÇÃO DE COBRE EM SUBSTRATOS ORGÂNICOS PARA A PRODUÇÃO DE MUDAS DE LIMOEIRO "CRAVO" ASSOCIADAS A FUNGO MICORRÍZICO ARBUSCULAR. 2009. 95 f. Dissertação (mestrado) – Pós-Graduação em Agricultura Tropical e Subtropical, Instituto Agrônomo, Campinas, 2009.
62. JAMAMI, N.; BÜLL, L. T.; CORRÊA, J. C.; RODRIGUES, J. D. Resposta da cultura do milho (*Zea mays* L.) à aplicação de boro e de zinco no solo. *Acta Sci. Agron.*, **28(1)**, 99-105, 2006.
63. MAZZOCATO, A. C.; DA ROCHA, P. S. G.; SERENO, M. J. C. M.; BOHNEN, H.; GRONGO, V.; BARBOSA NETO, J. F. TOLERÂNCIA AO ALUMÍNIO EM

PLÂNTULAS DE MILHO. Cienc. Rural, Santa Maria, **32(1)**, 19-24, 2002.

64. FAQUIN, V. **Nutrição Mineral de Plantas**. Lavras: UFLA / FAEPE, 2005. 186 p.

65. RIBEIRO, C. M. C. M. Estabelecimento de uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos e sua aplicação a sedimentos continentais do Minho (NW Portugal): contribuição para a reconstituição paleoambiental da região, 2006. Cap. 5. Dissertação (Mestrado em Ciências do Ambiente - Área de Especialização em Qualidade Ambiental) – Universidade do Minho, Portugal, 2006.

66. HOU, X.; JONES, B. T., **Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry**, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

67. PINTO, H. S.; ROBERTO, M., Simulação de uma Descarga de Rf Pelo Método PIC/MCC, com Argônio e Mercúrio, *Encontro Iniciação Científica E Pós-Graduação Do ITA – VIII ENCITA, 10, 2002, São José Dos Campos. 1 (2002) 4–10.*

68. PETRY, C. F., **Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES**. 2005. 73 f. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

69. Perkin Elmer. Optima 8x00 Dual View ICP – The Best of Both Worlds. Disponível em: https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/TCH_Optima8x00DualView.pdf. Acesso em: 21 de novembro de 2015.

70. TODOLÍ, J. L.; MERMET, J. M., Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS, *Spectrochim. Acta B.* **61**, 239–283, 2006.

71. DE SOUZA, J. R.; DOS SANTOS, E. F.; DUYCK, C. B.; SAINT'PIERRE, T. D., Comparison of parallel flow and concentric micronebulizers for elemental determination in lubricant oil, residual fuel oil and biodiesel by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, *Spectrochim. Acta B.*, **66**, 356–361, 2011.

72. DE GOIS, J. S. **Avaliação analítica de sistemas de introdução de amostra para a determinação de elementos traço em extratos lixiviados contendo ácido acético por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado**. 2012. 104 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

73. FONTE, A. R. D. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de iodo em amostras de premixes e soluções expectorantes usando técnicas espectrométricas**. 2014. 145 f. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-

Graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, 2014.

74. RANGEL, O. J. P.; SILVA, C. A.; BETTIOL, W.; GUILHERME, L. R. G.; DYNIA, J. F. Acúmulo de Cu, Mn, Ni, Pb E Zn em latossolo vermelho adubado com fontes de lodo de esgoto e cultivado com milho. *Ciênc. agrotec.*, **28(1)**, 15-23, 2004.

75. SOARES, R.; ESCALEIRA, V.; MONTEIRO, M. I. C.; PONTES, F. V. M.; SANTELLI, R. E.; BERNARDI, A. C. C. USO DE ICP OES E TITRIMETRIA PARA A DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO, MAGNÉSIO E ALUMÍNIO EM AMOSTRAS DE SOLOS. *R. Bras. Ci. Solo*, **34(5)**, 1553-1559, 2010.

76. SOARES, R.; ESCALEIRA, V.; DE CAMPOS, D. V. B.; MONTEIRO, M. I. C.; CARNEIRO, M. C.; SANTELLI, R. E.; BERNARDI, A. C. C. Comparação de Métodos Convencional e Alternativo para Determinação de Sódio, Potássio e Fósforo em Extratos de Solos Obtidos com Solução de Mehlich-1. *R. Bras. Ci. Solo*, **36(1)**, 105-112, 2012.

77. SOARES, R.; ESCALEIRA, V.; DE CAMPOS, D. V. B.; MONTEIRO, M. I. C.; CARNEIRO, M. C.; SANTELLI, R. E.; BERNARDI, A. C. C. Comparação de Métodos Convencional e Alternativo para Determinar Cu, Fe, Mn e Zn em Extratos de Solos Obtidos com Solução de Mehlich-1. *R. Bras. Ci. Solo*, **37(3)**, 707-714, 2013.

78. LAGALANTE, A. F. Atomic Absorption Spectroscopy: A Tutorial Review. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **34(3)**, 173-189, 2004.

79. AMORIM, F. A. C.; LOBO, I. P.; SANTOS, V. L. C. S.; FERREIRA, S. L. C. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. *Quím. Nova*, **31(7)**, 1784-1790, 2008 .

80. SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução de Marco Grassi. 8ª. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2006.

81. HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1055 p.

82. ROBSON, A. D. **Zinc in Soils and Plants**: Proceedings of the International Symposium on 'Zinc in Soils and Plants' held at The University of Western Australia, 27–28 September, Springer Netherlands, 1993.

83. ALBANO, F. M.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T. **Validação e Garantia da Qualidade de Ensaios Laboratoriais**. 1ª ed. Porto Alegre: Rede Metrológica RS, 2007. 136 p.

84. ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. In: **Resolução – RE nº 899**, 2003.

85. INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Orientações sobre validações de métodos analíticos**. Revisão 4. 2011.
86. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. In: LATIMER JR., G. W. (Editor). **Official Methods of Analysis of AOAC International**, 19th ed. 2012.
87. SILVA, F. C. (editor técnico). **Manual das análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2ª ed. rev. ampl. Brasília: Embrapa Informações Tecnológicas, 2009, 627 p.
88. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – Classificação. 2ª ed. Rio de Janeiro, 2004.
89. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 1005**: Procedimento para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. 2ª ed. Rio de Janeiro, 2004.
90. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 1005**: Procedimento para a obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. 2ª ed. Rio de Janeiro, 2004.
91. PREZOTTI, L. C.; MARTINS, A. G. **Guia de Interpretação de Análise de Solo e Foliar**. Vitória – ES: Incaper, 2013. 104 p.
92. SIMONETE, M. A.; KIEHL, J. C.; ANDRADE, C. A.; TEIXEIRA, C. F. A. Efeito do lodo de esgoto em um Argissolo e no crescimento e nutrição de milho. *Pesq. agropec. bras.*, **38(10)**, 1187-1195, 2003.
93. RICCI, A. B.; PADOVANI, V. C. R.; DE PAULA JÚNIOR, D. R. USO DE LODO DE ESGOTO ESTABILIZADO EM UM SOLO DECAPITADO. II - ATRIBUTOS QUÍMICOS E REVEGETAÇÃO. *R. Bras. Ci. Solo*, **34(2)**, 543-551, 2010.
94. BARCELAR, C. A.; ROCHA, A. A.; de LIMA, M. R.; POHLMANN, M. EFEITO RESIDUAL DO LODO DE ESGOTO ALCALINIZADO EM ATRIBUTOS QUÍMICOS E GRANULOMÉTRICOS DE UM CAMBISSOLO HÚMICO. In: 24ª Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, Santa Maria, RS, OUT/2000.
95. BARBOSA, G. M. C.; TAVARES FILHO, J.; BRITO, O. R.; FONSECA, I. C. B. Efeito residual do lodo de esgoto na produtividade do milho safrinha. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, **31(3)**, 601-605, 2007.
96. DALPISOL, M. **FÓSFORO, ZINCO E COBRE EM SOLOS INCUBADOS COM LODOS DE ESGOTO CARACTERIZADOS DE VINTE LOCAIS DO ESTADO DO**

- PARANÁ.** 2013. 41 f. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
97. GUIMARÃES, R. C. M.; CRUZ, M. C. P.; FERREIRA, M. E.; TANIGUCHI, C. A. K. Chemical Properties of Soils Treated with Biological Sludge from Gelatin Industry. *R. Bras. Ci. Solo*, **36(2)**, 653-660, 2012.
98. NASCIMENTO, C. W. A.; BARROS, D. A. S.; MELO, E. E. C.; OLIVEIRA, A. B. Alterações químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, **28(2)**, 385-392, 2004.
99. CALDEIRA JÚNIOR, C. F.; DE SOUZA, R. A.; SANTOS, A. M.; SAMPAIO, R. A.; MARTINS, E. R. Características químicas do solo e crescimento de *Astronium fraxinifolium* Schott em área degradada adubada com lodo de esgoto e silicato de cálcio. *Revista CERES*, **56(2)**, 213-218, 2009.
100. FIA, R.; DE MATOS, A. T.; AGUIRRE, C. I. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE SOLO ADUBADO COM DOSES CRESCENTES DE LODO DE ESGOTO CALEADO. *Engenharia na Agricultura*, **13(4)**, 287-299, 2005.
101. NASCIMENTO, A. L.; SAMPAIO, R. A.; ZUBA JUNIOR, G. R.; FERNANDES, L. A.; DA CRUZ, S. F.; CARNEIRO, J. P.; BARBOSA, C. F.; DE LIMA, N. N. ATRIBUTOS QUÍMICOS DO SOLO ADUBADO COM LODO DE ESGOTO ESTABILIZADO POR DIFERENTES PROCESSOS E CULTIVADO COM GIRASSOL. *Biosci. J.*, **30(1)**, 146-153, 2014.
102. ABREU JUNIOR, C. H.; MURAOKA, T.; LAVORANTE, A. F.; ALVAREZ V., F. C. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA, REAÇÃO DO SOLO E ACIDEZ POTENCIAL EM SOLOS ADUBADOS COM COMPOSTO DE LIXO. *R. Bras. Ci. Solo*, **24(3)**, 635-647, 2000.
103. RONQUIM, C. C. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010. 26 p.
104. MARTINS, A. L. C.; BATAGLIA, O. C.; CAMARGO, O. A.; CANTARELLA, H. PRODUÇÃO DE GRÃOS E ABSORÇÃO DE Cu, Fe, Mn E Zn PELO MILHO EM SOLO ADUBADO COM LODO DE ESGOTO, COM E SEM CALCÁRIO. *R. Bras. Ci. Solo*, **27(3)**, 563-574, 2003.
105. JARRELL, W. M.; BEVERLY, R. B. THE DILUTION EFFECT IN PLANT NUTRITION STUDIES. *Adv. Agron.*, **34**, 197-224, 1981.
106. MARSCHNER, P. **Mineral nutrition of higher plants**. 2a ed. London: Academic Press, 1995. 889 p.

107. ANDREOTTI, M.; RODRIGUES, J. D.; CRUSCIOL, C. A. C.; DE SOUZA, E. C. A.; BÜLL, L. T. CRESCIMENTO DO MILHO EM FUNÇÃO DA SATURAÇÃO POR BASES E DA ADUBAÇÃO POTÁSSICA. *Sci. agric.*, **58(1)**, 145-150, 2001.
108. ABRAHÃO, C. **RELAÇÃO K:Ca:Mg NA SOLUÇÃO NUTRITIVA PARA O CULTIVO DE MINI TOMATE EM SUBSTRATO**. 2011. 86 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, SP, 2011.
109. FONSECA, J. A.; MEURER, E. J. Inibição da absorção de magnésio pelo potássio em plântulas de milho em solução nutritiva. *R. Bras. Ci. Solo*, **21(1)**, 47-50, 1997.
110. SILVA, C. A.; RANGEL, O. J. P.; BETTIOL, W. MANZATTO, C. V.; BOEIRA, R. C.; DYNIA, J. F. Dinâmica de Metais Pesados em Latossolo Adubado com Lodo de Esgoto e em Plantas de Milho. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. (editores técnicos). Lodo de Esgoto: Impactos Ambientais na Agricultura. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2006. 347 p.
111. PRADO, R. M.; ROMUALDO, L. M.; ROZANE, D. E.; VIDAL, A. A.; MARCELO, A. V. MODOS DE APLICAÇÃO DE ZINCO NA NUTRIÇÃO E NA PRODUÇÃO DE MATÉRIA SECA DO MILHO BRS 1001. *Biosci. J., Uberlândia*, **24(1)**, 67-74, 2008.