



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

DISPONIBILIDADE DO METAL ZINCO EM LATOSSOLO E CHERNOSSOLO TRATADOS
COM LODO DE ESGOTO

Bruno Lima de Almeida Cruz

Orientadoras:
Prof.^a. Dr.^a. Helena Polivanov
Msc. Renata C.J. Alamino

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2010

Bruno Lima de Almeida Cruz

DISPONIBILIDADE DO METAL ZINCO EM LATOSSOLO E CHERNOSSOLO TRATADOS
COM LODO DE ESGOTO

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação em Geologia apresentado ao Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Geologia.

Área de Concentração: Geologia de Engenharia e Ambiental.

Orientadoras: Prof.^a Dr.^a Helena Polivanov
Msc. Renata C. J. Alamino

Aprovada por:

Prof.^a Dr.^a Helena Polivanov

Geóloga Msc. Renata C. J. Alamino

Prof. Dr. Emilio Velloso Barroso

Prof. Dr.^a. Andrea Ferreira Borges

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2010

Cruz, Bruno Lima de Almeida.

Disponibilidade do metal zinco em Latossolo e Chernossolo tratados com lodo de esgoto.

XII, 40 p. 29,7 cm (Instituto de Geociências – UFRJ, B. Sc., Curso de Graduação em Geologia, 2010).

Monografia – Universidade Federal do Rio de Janeiro, realizada no Instituto de Geociências

1. Disponibilidade de Zn
2. Coluna de percolação
3. Lodo de esgoto.

Eu fico com a pureza da resposta das crianças
É a vida, é bonita e é bonita...
Viver! E não ter a vergonha de ser feliz
Cantar e cantar e cantar a beleza de ser um eterno aprendiz...
Ah meu Deus! Eu sei, eu sei, que a vida devia ser bem melhor e será
Mas isso não impede que eu repita... É bonita, é bonita e é bonita...
E a vida! E a vida o que é? Diga lá, meu irmão
Ela é a batida de um coração
Ela é uma doce ilusão... Hê! Hô!
E a vida, ela é maravilha ou é sofrimento?
Ela é alegria ou lamento?
O que é? O que é? Meu irmão...
Há quem fale que a vida da gente é um nada no mundo
É uma gota, é um tempo que nem dá um segundo...
Há quem fale que é um divino mistério profundo
É o sopro do criador numa atitude repleta de amor...
Você diz que é luxo e prazer
Ele diz que a vida é viver
Ela diz que melhor é morrer, pois amada não é, e o verbo é sofrer...
Eu só sei que confio na moça, e na moça eu ponho a força da fé
Somos nós que fazemos a vida, como der, ou puder, ou quiser...
Sempre desejada, por mais que esteja errada
Ninguém quer a morte, só saúde e sorte...
E a pergunta roda, e a cabeça agita
Eu fico com a pureza da resposta das crianças
É a vida, é bonita e é bonita...

O que é, o que é?

Gonzaguinha

AGRADECIMENTOS

À Deus;

À minha família, que sempre me deu muito amor, carinho e educação, elementos fundamentais para a minha formação de homem e ser humano, por sempre acreditar que um dia eu chegaria lá, e pelo apoio incondicional em todas as horas;

A meu pai Paulo Cesar, por todo esforço dedicado a mim para com os estudos, sempre iluminando o meu caminho e me fazendo crescer como homem, abdicando de benefícios próprios para financiar minha graduação (que por sinal é muito cara!) tornando-se meu fiel *paitrocinador*... e a minha mãe, Marlucci Lima, por fazê-lo acreditar que isso era o melhor a se fazer...(risos).

À Prof. Dra. Helena Polivanov pelas sugestões, esclarecimentos e orientação durante a realização deste trabalho.

À Doutoranda Renata Alamino pelo apoio e orientação incondicionais, além de sua importante amizade, comprovando que trabalho e amizade podem sim coexistir;

Meus amigos de laboratório Thiago Telles e Vitor Silos pela amizade livre de qualquer compromisso e ajuda nas horas boas e principalmente nas horas mais difíceis;

Aos meus amigos Daniel Aquino, Gabrielle e Windsor Maciel pelo apoio e iluminação fundamental em um momento decisivo e muito importante na minha vida;

Ao meu irmão por escolha Thiago Costa, sem o qual nunca teria escolhido a nobre profissão de geólogo;

A todos os meus amigos que tenho, e que fiz ao longo desses cinco anos de luta, amadurecimento, mas também diversão e companheirismo como dificilmente se encontram em outros cursos.

A todos vocês, o meu muito obrigado!!!

RESUMO

CRUZ, Bruno Lima de Almeida. **Disponibilidade do metal zinco em Latossolo e Chernossolo tratados com lodo de esgoto**. Rio de Janeiro, 2010. xii, 40p. Monografia (Graduação em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Desde a década de 70, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas visando à utilização de lodo de esgoto, que é um resíduo rico em matéria orgânica e nutrientes, gerado durante o tratamento de águas residuárias nas Estações de Tratamento de Esgoto. Este material pode desempenhar importante papel na produção agrícola e na manutenção da fertilidade do solo devido às suas características, mas, por outro lado, ele também pode ser altamente tóxico, pois além da fração orgânica, tem-se uma fração inorgânica composta por partículas minerais, sais e metais pesados potencialmente tóxicos, tais como o zinco.

Este trabalho utiliza ensaios de colunas de percolação para analisar o comportamento do metal Zinco (Zn) contido no lodo de esgoto da Estação de Tratamento de Esgoto da Ilha do Governador, utilizado sob a forma de condicionante de solo. Para isso utilizaram-se dois diferentes sistemas de solos tropicais, representados pelas classes dos Latossolos e dos Chernossolos.

A primeira parte deste trabalho consistiu da coleta de lodo de esgoto e de amostras indeformadas dos solos. Em seguida foram realizadas as caracterizações químicas, físico-químicas e físicas dos materiais coletados. Após essas etapas, seguiu-se o ensaio de coluna de percolação, que simula o contato ou a percolação de fluidos com diferentes materiais com o objetivo de estudar o fluxo do fluido e dos componentes desse e suas interações com o meio em questão. Após o ensaio, a fração líquida, representada pelo lixiviado, e a fração sólida, representada pelos solos, foram analisadas utilizando espectrometria de massas e espectrometria de emissão atômica por plasma, respectivamente, para verificar as concentrações de Zn presentes nos mesmos.

Os resultados mostraram que o Zn tornou-se disponível instantaneamente, apesar disso, a fração líquida referente ao Latossolo apresenta concentrações abaixo dos limites estipulados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2008) para as águas destinadas a dessedentação de animais, contudo, consiste contaminação para águas destinadas à irrigação,

ultrapassando cerca de 150% o valor máximo permitido para esta finalidade, e atinge o limite da concentração permitida para o consumo humano e recreação. Já a fração líquida referente ao Chernossolo apresenta concentrações abaixo dos limites estipulados pelo CONAMA (2008) para as águas destinadas ao consumo humano, dessedentação de animais e recreação, consistindo contaminação apenas para águas destinadas à irrigação, ultrapassando cerca de 15% o valor máximo permitido para esta finalidade. Parte deste metal fica retido nos solos. No Chernossolo as concentrações estão acima das orientadas pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2005), consistindo contaminação dos mesmos na proporção estudada, o que não acontece com o Latossolo. Contudo, de acordo com a resolução CONAMA 420/2009, todas as amostras ensaiadas são classificadas como não contaminadas.

Palavras-chave: Disponibilidade de Zn, coluna de percolação, lodo de esgoto.

ABSTRACT

CRUZ, Bruno Lima de Almeida. **Availability of zinc metal in Oxisols and Chernosol treated with sewage sludge.** Rio de Janeiro, 2010. xii, 40p. Monografia (Graduação em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Since the 70's, several studies have been developed in order to use sewage sludge, a residue that is rich in organic matter and nutrients, is generated during the wastewater treatment stations in Wastewater Treatment. This material may play an important role in agricultural production and maintenance of soil fertility due to its characteristics, but on the other hand, it can also be highly toxic, as well as the organic fraction has a fraction composed of inorganic mineral particles salts and potentially toxic heavy metals such as zinc.

This paper uses tests percolation columns for behavioral analysis of metal zinc (Zn) contained in the sewage sludge from wastewater treatment of sewage from the Ilha do Governador, used in the form of soil condition, for this we used two different systems of tropical soils, represented by the classes of Oxisols and Chernosols.

The first part of this work consisted of collecting undisturbed samples of soil and sludge. Next characterizations were performed chemical, physical, chemical and physical properties of the materials collected. Following these steps, followed by the column percolation test, which simulates the contact or the percolation of fluids with different materials in order to study the flow of the fluid and components thereof and their interactions with the environment in question. After the test, the liquid fraction, represented by the leachates and the solid fraction, represented by the soil were analyzed using mass spectrometry and atomic emission spectrometry in plasma, respectively, to verify the concentrations of Zn present in them.

The results showed that Zn became instantly available, yet the liquid fraction on the Oxisol has concentrations below the limits stipulated by the Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2008) for water intended for watering animals, however, is contamination of water intended for irrigation, as around 150% the maximum allowed for this purpose, and reaches the maximum concentration allowed for human consumption and recreation. Since the liquid fraction on the Chernosol has concentrations below the limits set by CONAMA (2008) for

water intended for human consumption, watering animals and recreation, consisting of contamination to water only for irrigation, as around 15% of the maximum allowed for this purpose. Part of this metal is retained in the soil. In Chernosol the concentrations are above the stipulated by the Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2005), consisting contamination thereof in the studied proportion, which does not happen with the Oxisol. However, according to CONAMA 420/2009, all test samples are classified as uncontaminated.

Keywords: Availability of Zn, column percolation, sewage sludge.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Minerais de esfarelita (a), zincita (b), calamina (c) e willemita (d)	03
Figura 2a: Localização da área de coleta dos materiais utilizados: Chernossolo em Vila Kennedy	06
Figura 2b: Localização da área de coleta dos materiais utilizados: Latossolo em Duque de Caxias	06
Figura 2c: Localização da área de coleta dos materiais utilizados: lodo de esgoto na ETE Ilha do Governador	07
Figura 3: Amostra indeformada do chernossolo sendo parafinada (a), e amostra do lodo sendo acondicionada em sacos plásticos (b)	07
Figura 4: Esquema do ensaio de coluna de percolação	17
Figura 5: Sistema de reservatório do ensaio de coluna de percolação, composto de reservatório tanque, reservatório inferior, vazadouro, torneiras e cronômetro	19
Figura 6: Esquema da coluna de percolação utilizada no ensaio	20
Figura 7: Sistema de filtração do lixiviado no ensaio de coluna de percolação	20
Figura 8: Curva granulométrica do lodo de esgoto	22
Figura 9: Curva granulométrica do Latossolo	23
Figura 10: Curva granulométrica do Chernossolo	23
Figura 11: Carta de plasticidade para classificação dos solos finos, SUCS	24
Figura 12: Difratoograma de raios-x do lodo de esgoto	28
Figura 13: Difratoograma de raios-x do Latossolo	28
Figura 14: Difratoograma de raios-x do lodo do Chernossolo	29
Figura 15: Gráfico de concentrações de zinco ao longo do ensaio no sistema lodo-Latossolo	31
Figura 16: Gráfico de concentrações de zinco ao longo do ensaio no sistema lodo-Chernossolo	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Capacidade de Troca Catiônica (CTC) de alguns argilominerais.	13
Tabela 2: Resultados das análises granulométricas e dos limites de Atterberg.	25
Tabela 3: Resultados dos índices físicos.	25
Tabela 4: Valores de pH e complexo sortivo para o Latossolo e o Chernossolo.	26
Tabela 5: Resultado do potencial agronômico do lodo de esgoto.	26
Tabela 6: Resultados do ataque sulfúrico e análise química total dos solos.	27
Tabela 7: Caracterização do lodo quanto à presença de substâncias inorgânicas.	27
Tabela 8: Mineralogia dos solos estudados por DRX e percentual de argilominerais.	29
Tabela 9: Concentrações máximas de Zn obtidas no lixiviado após ensaio.	32
Tabela 10: Valores das permeabilidades das amostras de Latossolo e Chernossolo	33
Tabela 11: Valores máximos permitidos para cada um dos usos considerados como preponderantes de acordo com o CONAMA (2008) para águas subterrâneas.	33
Tabela 12: Dados comparativos das concentrações de Zn retido nos solos após ensaio, correlacionados com os valores orientadores para solos, segundo CETESB 2005 e CONAMA 2009.	34

SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Considerações gerais.....	1
1.2. Zinco	3
1.3. Objetivo	5
2. MATERIAIS E MÉTODOS	5
2.1. Coleta das amostras	5
2.2. Solução de BaCl ₂	8
2.3. Procedimentos laboratoriais	8
2.3.1 <i>Potencial Agronômico</i>	9
2.3.2 <i>Análise química total</i>	9
2.3.3 <i>Complexo sortivo</i>	10
2.3.4 <i>Potencial de Hidrogênio (pH)</i>	11
2.3.5 <i>Ataque Sulfúrico</i>	11
2.3.6 <i>Difratometria de Raios-X</i>	11
2.3.7 <i>Ensaio Físicos</i>	13
2.3.8 <i>Ensaio de coluna de percolação</i>	16
3. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	22
3.1 Ensaio Físicos	22
3.1.1 <i>Granulometria e limites de Atterberg</i>	22
3.1.2 <i>Massa específica e porosidade</i>	25
3.2 Ensaio Químicos e Físico-Químicos.....	25
3.3 Ensaio Mineralógico	28
3.4 Ensaio de coluna de percolação	30
4. CONCLUSÕES.....	35
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações gerais

Nas áreas urbanas os principais agentes poluidores de águas são os esgotos, que, na maioria das vezes, são lançados diretamente nos corpos de água. Frente à degradação intensa dos recursos hídricos, os esgotos de diversas cidades brasileiras vêm sendo tratados em estações de tratamento de esgoto (ETEs), que operam com diferentes sistemas tecnológicos. Nestes sistemas de tratamento de águas residuárias, a água retorna aos mananciais com bom grau de pureza. No entanto, ocorre a geração de um resíduo semi-sólido, pastoso e de natureza predominantemente orgânica, chamado de lodo de esgoto. A destinação deste lodo residual que é gerado nas ETEs é um grande problema ambiental para as empresas de saneamento, públicas ou privadas (BOEIRA, 2007).

Uma alternativa técnica que pode ser viável, porém com muitas limitações, é a utilização desses resíduos orgânicos na produção agrícola e na manutenção da fertilidade do solo. Dentre os principais benefícios relacionados a essa utilização, são citados a incorporação dos macronutrientes nitrogênio e fósforo, e dos micronutrientes zinco, cobre, ferro, manganês e molibdênio. Pode-se dizer que, normalmente, o lodo de esgoto fornece ao solo os nutrientes para as culturas, no entanto, é necessário ter conhecimento da sua composição, a fim de se calcularem as quantidades adequadas a serem incorporadas, evitando dessa forma acarretar toxicidade às plantas, aos animais, ao homem e, conseqüentemente, ao ambiente.

Quanto à melhoria das condições físicas do solo, o lodo de esgoto, de maneira semelhante à matéria orgânica, aumenta a retenção de umidade pelos solos arenosos e, por determinado tempo, mantém uma boa estrutura e estabilidade dos agregados na superfície.

Além disso, a capacidade de troca de cátions do solo, o teor de sais solúveis e de matéria orgânica dos solos podem ser aumentados com a incorporação do lodo, o que é extremamente benéfico para a maioria dos nossos solos agrícolas que geralmente são pobres e têm baixa capacidade de troca catiônica (BETTIOL & CAMARGO 2006).

Mas, paralelamente as melhorias, devem ser considerados outros aspectos envolvidos, como a presença de centenas de compostos orgânicos tóxicos e/ou persistentes e de patógenos, além da presença de metais pesados encontrados na fração inorgânica do lodo de esgoto, dentre eles o metal Zinco (Zn). Tais fatores podem superar largamente as possíveis

vantagens como fertilizante, colocando em risco a qualidade do solo e da cadeia alimentar (BOEIRA, 2007).

A simples presença de elevadas concentrações de metais não é uma clara indicação de contaminação, no entanto, uma vez biodisponível, ou seja, uma vez que determinada quantidade destes metais esteja disponível para ser assimilado pelos organismos vivos em contato com a área, o elemento químico poderá ser incorporado na cadeia alimentar do homem. A disponibilidade e a solubilidade destes são controladas por fenômenos de adsorção, complexação, oxi-redução, e precipitação, podendo alcançar níveis tóxicos nos solos.

O processo de migração e retenção de poluentes no solo é influenciado por diversos fatores relacionados ao fluido percolante e ao próprio solo (tipo de solo, mineralogia, CTC, espécies de cátions adsorvidos, velocidade de percolação, teor de matéria orgânica, concentração do contaminante, presença de outras substâncias na solução percolante), e às condições ambientais (condições hidrogeológicas, temperatura e pH do meio). Uma das maneiras mais difundidas de se estudar essa migração é através de ensaios de coluna de percolação.

Segundo OLIVEIRA *et. al.* (2002), o zinco se apresenta como um elemento móvel no perfil do solo, com grande potencial para atingir as águas subterrâneas por ocasião de aplicações sucessivas de composto de lixo urbano. PIGOZZO *et. al.* (2004) em seu trabalho também chegou à conclusão de que a aplicação do lodo de esgoto no solo proporcionou elevados teores de metais no solo, os quais aumentaram gradativamente ao aumento das doses do lodo de esgoto aplicado.

Ensaio de coluna é um termo genérico que denomina a simulação da percolação de fluidos com diferentes solos com o objetivo de se estudar o fluxo do fluido e dos componentes desse e suas interações com o meio em questão. A vantagem do seu emprego dá-se devido à disseminação e consagração do seu uso e por utilizar amostras estruturadas semelhantes às condições de campo onde as superfícies de partículas não estão completamente expostas ou disponíveis para a interação com os contaminantes químicos (ALAMINO, 2010).

Outro ensaio que tem por objetivo analisar a capacidade de sorção e dessorção de íons em solos é o ensaio de equilíbrio em lote, que consiste na mistura de uma determinada quantidade de massa de solo com um volume de solução, contendo um ou mais íons específicos, de concentração conhecida, em um recipiente fechado por um tempo determinado.

Contudo, ao contrario do ensaio de coluna, no ensaio de equilíbrio em lote as amostras de solo são deformadas, desta maneira, não leva em consideração a estrutura, porosidade e permeabilidade das amostras, características muito importantes para o estudo do avanço de plumas de contaminação.

1.2. Zinco

Os metais desenvolvem um importante papel na sociedade moderna, e são amplamente utilizados pelas indústrias para a confecção de diversos produtos. Dentre esses metais, um dos que têm destaque é o Zinco (Zn), principalmente devido às suas características de trabalhabilidade. O Zn tem uma gama variada de utilização, destacando-se o seu uso no processo de galvanização (anticorrosão) na proteção de peças metálicas, principalmente aço. Segundo dados do DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral) de 2006, esse uso corresponde a 49% do consumo nacional. Mas o zinco também é matéria-prima para ligas metálicas, além de ser utilizado em pigmentos, pilhas secas, na confecção de tintas, produtos de borracha, cosméticos, na indústria farmacêutica, dentre outros.

Sua principal forma de ocorrência mineral é como sulfeto (como a esfarelita, ZnS – figura 1a). Ocorre também em outras formas, como óxidos (zincita, ZnO - figura 1b) e silicatos (calamina, $Zn_4[Si_2O_7][OH] H_2O$ - figura 1c; willemita, Zn_2SiO_4 - figura 1d) (AMORA, 2005).

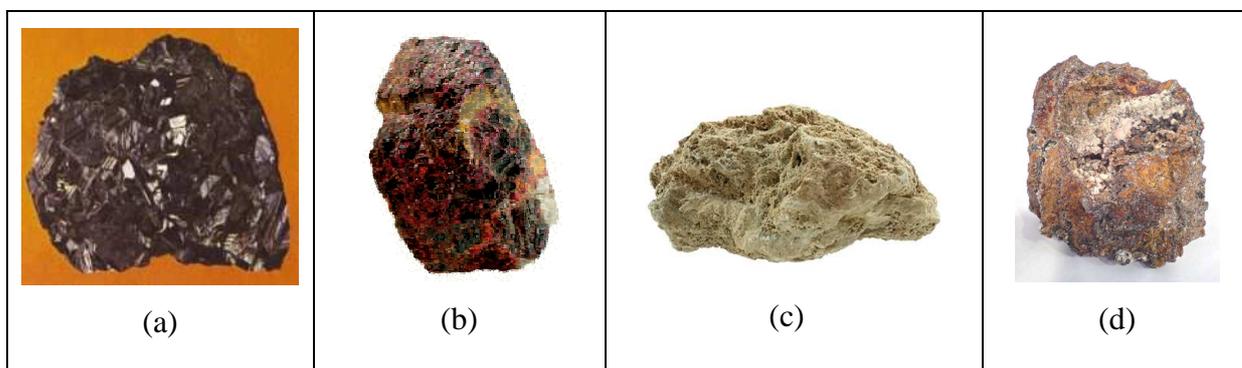


Figura 1: Minerais de esfarelita (a), zincita (b), calamina (c) e willemita (d).

O zinco é um elemento químico essencial para os seres humanos, pois ele intervém no metabolismo de proteínas e ácidos nucléicos, estimula a atividade de enzimas, colabora no bom funcionamento do sistema imunológico, atua na cicatrização dos ferimentos, nas percepções do sabor e do olfato.

A deficiência de zinco pode produzir retardamento no crescimento, perda de cabelo, diarreias, impotência sexual e imaturidade sexual nos adolescentes, apatia, cansaço e depressão, lesões oculares e de pele, unhas quebradiças, amnésia, perda de apetite, perda de peso e problemas de crescimento, aumento do tempo de cicatrização de ferimentos e anomalias no sentido do olfato.

O excesso de zinco tem sido associado aos baixos níveis de cobre e às alterações na função do ferro, causando diminuição da função imunológica e dos níveis de colesterol bom, além de náuseas, vômitos, diarreia, tontura, anemia, redução da resposta das células de defesa, deixando assim o sistema imunológico debilitado, podendo produzir irritação e corrosão no trato intestinal, podendo ainda levar a necrose renal ou nefrite, nos casos mais severos.

Deve-se ressaltar que todo elemento pode ser potencialmente nocivo aos organismos vivos em geral; o que define o envenenamento por uma substância (ou elemento) é a quantidade e o prazo de exposição e/ou ingestão.

Devido a essa larga utilização dos metais, os níveis de concentração de Zn nos solos vêm aumentando na medida em que as indústrias aumentam a sua produtividade. Tendo em vista isso, uma das grandes preocupações atuais é a contaminação da biomassa associada a esses solos, causada por meio da absorção pelas plantas, o que pode gerar conseqüentes efeitos adversos às próprias plantas, aos animais e ao Homem.

As atividades que geram fontes poluentes de zinco nos solos são a mineração, o uso agrícola de lodo de esgoto, os resíduos e os subprodutos de processos industriais e o uso de agroquímicos tais como fertilizantes. Segundo KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1984) *apud* ALAMINO 2004, o teor de Zn presente nos solos depende diretamente da concentração de Zn na rocha de origem. Porém, também depende de alguns fatores, como pH e conteúdo de matéria orgânica. Estima-se o valor médio de 50 mg de Zn kg⁻¹ na parte sólida, enquanto na solução do solo são encontrados normalmente apenas valores entre 4 - 270 µg L⁻¹.

1.3. Objetivo

O objetivo geral do presente trabalho foi acompanhar o comportamento do metal Zn contido no lodo de esgoto, adicionado as colunas de solo por meio da disposição superficial do resíduo.

E, com isso, avaliar a disponibilidade deste metal e prever possíveis contaminações, levando em consideração as características tanto dos solos tropicais quanto do lodo neles depositados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Coleta das amostras

Esta etapa constou da aquisição de amostras deformadas e indeformadas de Chernossolo, na Rua Caminho Rodrigues s/n, Vila Kennedy, Rio de Janeiro – Brasil, próxima à Av. Brasil nº 34.926 (figura 2a); de Latossolo, no km 111 da Rodovia Washington Luis, sentido Rio-Petrópolis, no município de Duque de Caxias, Rio de Janeiro – Brasil (figura 2b); e de lodo de esgoto na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Ilha do Governador, localizada na Rua Domingos Mondim s/n, bairro Moneró, Rio de Janeiro – Brasil (figura 2c).

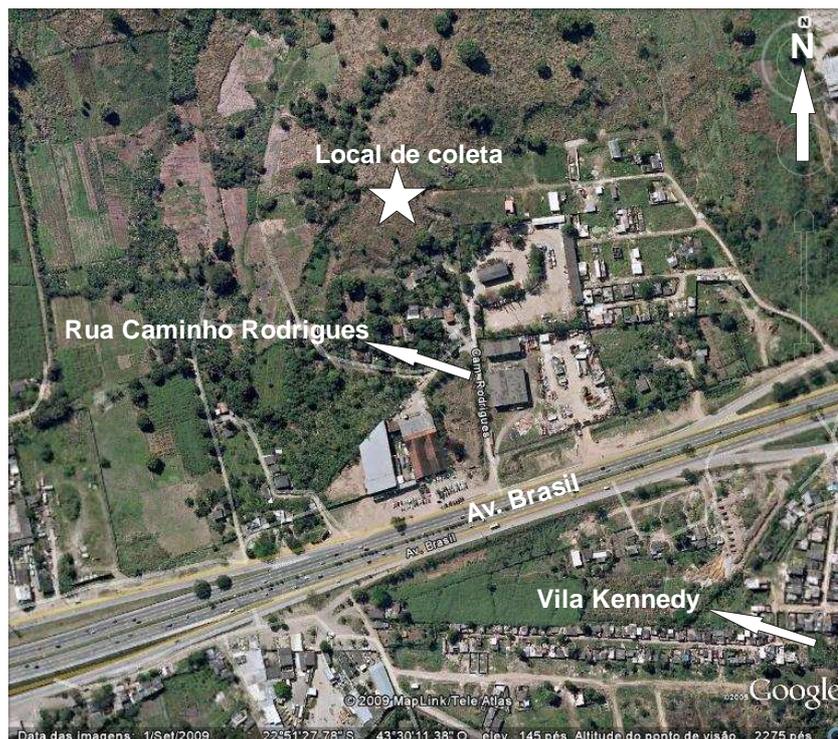


Figura 2a: Localização da área de coleta dos materiais utilizados: Chernossolo em Vila Kennedy. Imagem obtida através do *software* Google Earth 2009.



Figura 2b: Localização da área de coleta dos materiais utilizados: Latossolo em Duque de Caxias. Imagem obtida através do *software* Google Earth 2009.



Figura 2c: Localização da área de coleta dos materiais utilizados: lodo de esgoto na ETE Ilha do Governador. Imagem obtida através do *software* Google Earth 2009.

Os blocos de amostra indeformada de solo foram parafinados e acondicionados em local apropriado para não perder as características originais de campo (tais como umidade natural, estrutura, porosidade, permeabilidade), e o lodo de esgoto foi acondicionado em sacos plásticos de 25kg (figura 3).

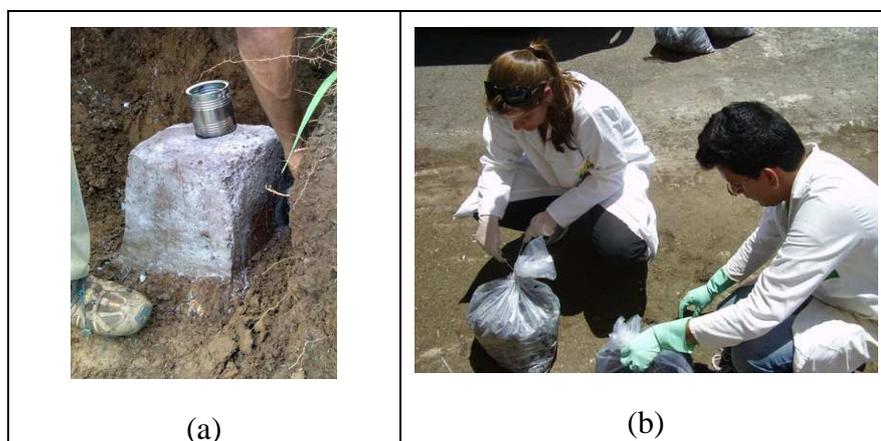


Figura 3: Amostra indeformada do Chernossolo sendo parafinada (a), e amostra do lodo de esgoto sendo acondicionada em sacos plásticos (b).

2.2. Solução de BaCl₂

A solução percolante de BaCl₂, na concentração de 0,01mol/L, foi preparada a partir da mistura do sal Cloreto de Bário dihidratado (BaCl₂.2H₂O) com água deionizada, com a finalidade de não haver reações químicas entre os íons presentes na água e os íons do sal adicionado, evitando, deste modo, alterações na concentração desejada.

Para garantir a precisão da medida, foram utilizados balões volumétricos de um litro, e balança com precisão de 10⁻⁴g.

Ao fim da preparação, as soluções foram armazenadas em garrafas esterilizadas com capacidade para dez litros.

2.3. Procedimentos laboratoriais

O lodo de esgoto foi caracterizado em laboratório para determinar o potencial agrônômico, a presença de substâncias inorgânicas, as propriedades físicas (granulometria, densidade real e aparente dos grãos) e mineralógicas (difratometria de raios-X).

Os solos coletados foram caracterizados por meio de ensaios químicos e físico-químicos (análise química total; complexo sortivo; determinação de pH; determinação de condutividade elétrica; ataque sulfúrico; teor de carbono orgânico e percentual de matéria orgânica), físicos (teor de umidade; granulometria; índice de vazios; densidade real e aparente dos grãos), e mineralógicos (difratometria de raios-X).

Depois das caracterizações dos solos, foi realizado o ensaio de coluna de percolação, em condições não-saturadas uma vez que as amostras não foram saturadas antes do início da realização do ensaio em dois perfis simulados de solo, onde se utilizou como percolante uma solução de BaCl₂. No primeiro perfil, o horizonte superior foi representado pelo lodo de esgoto e o inferior pela amostra indeformada do horizonte B do Latossolo, e no segundo, o horizonte superior foi representado pelo lodo de esgoto e o inferior pela amostra indeformada do horizonte B_t do Chernossolo, simulando um solo tratado com lodo de esgoto para fins de recuperação.

A solução BaCl₂ foi escolhida devido a sua capacidade de extrair metais da fração trocável dos solos, onde está acumulada uma grande porção de metais pesados segundo ALAMINO (2010), entre eles o metal zinco.

Ao término deste ensaio, as concentrações do metal Zn (no lixiviado e no solo da coluna) foram determinadas por meio de análise química.

2.3.1 Potencial Agronômico

A determinação da fertilidade no lodo, ou seja, as concentrações dos elementos Fósforo (P), Cálcio (Ca), Potássio (K), Magnésio (Mg), Sódio (Na), Enxofre (S), e Nitrogênios (N): - N Kjeldahl (soma dos nitrogênios orgânico e amoniacal presentes em detritos de nitrogênio orgânico oriundos de atividades biológicas naturais), N amoniacal e N nítrico - foram determinadas pelo Instituto Agronômico de Campinas, conforme a Resolução 375 do CONAMA (BRASIL, 2006).

A análise do carbono orgânico foi realizada por via úmida, segundo as normas da EMBRAPA (1997). O percentual de matéria orgânica foi determinado multiplicando-se o teor de carbono orgânico pelo fator 1,724, pois admite-se que na composição média dos solos o carbono participe com 58% (EMBRAPA, 1997).

A realização destes ensaios é de suma importância já que o lodo de esgoto é responsável pela elevação dos teores de matéria orgânica e carbono orgânico nos solos e de algumas características ligadas a fertilidade dos solos. Assim é possível avaliar o quanto o lodo de esgoto está contribuindo no aumento das características mencionadas.

2.3.2 Análise química total

A análise química total dos solos foi realizada por meio de espectrometria de fluorescência de Raios – X, com o intuito de quantificar os elementos químicos presentes nos materiais utilizados, para que os resultados finais das análises não fossem superestimadas ou subestimadas. No lodo de esgoto a análise foi determinada por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado com determinação por ICP-AES pelo Instituto Agronômico de Campinas de acordo com a norma US-EPA, SW-846, método 3051 (1994), conforme Resolução 375 do CONAMA (BRASIL, 2006).

2.3.3 Complexo sortivo

Os cátions trocáveis foram determinados na Embrapa Solos segundo a metodologia preconizada pela EMBRAPA 1997. Consistiu na análise da CTC (capacidade de troca catiônica), considerando os cátions Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , Al^{+3} e H^+ . A partir daí, temos as seguintes relações:

- Valor S: Soma das bases trocáveis Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ ;

$$S = [\text{Ca}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] \quad (1)$$

- Valor T: Atividade das argilas, relacionado à capacidade de troca catiônica, onde:

$$T = S + [\text{Al}^{+3}] + [\text{H}^+] \quad (2)$$

Pode ser considerada alta (Ta; valores $\geq 27 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$) ou baixa (Tb; valores $< 27 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$);

- Valor V (%): Saturação das bases trocáveis; dado pela fórmula:

$$V = \frac{S \times 100}{T} \quad (3)$$

Sendo classificado como: Eutrófico ($V > 50\%$ indica menor intemperismo) ou Distrófico ($V < 50\%$ indica solos pouco férteis);

- Saturação de alumínio trocáveis:

$$\frac{100[\text{Al}^{3+}]}{S + [\text{Al}^{3+}]} \quad (4)$$

Quando é maior que 50%, os solos são classificados como álicos, o que significa que são pouco férteis.

2.3.4 Potencial de Hidrogênio (pH)

As determinações do pH em água e em KCl foram realizadas por meio de pHmetro, conforme descrito pela EMBRAPA (1997). Com a finalidade de se obter a carga do solo calculou-se o valor de ΔpH (equação 5). Solos com $\Delta\text{pH}=0$ são classificados como neutros, com $\Delta\text{pH}>0$ são eletropositivos e com $\Delta\text{pH}<0$, eletronegativos.

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5)$$

2.3.5 Ataque Sulfúrico

Este ensaio foi realizado na Embrapa Solos no Latossolo e no Chernossolo, onde foi realizada a solubilização de amostras de solo com H_2SO_4 na proporção 1:1, a fim de se obter as relações moleculares (k_i e k_r), permitindo assim a avaliação de estágios de intemperização de solos. Os resultados fornecem a composição química da fração argila através da análise dos compostos Al_2O_3 , SiO_2 e Fe_2O_3 . As principais equações para determinação das relações moleculares são:

$$k_i = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot 1,7 \quad (6)$$

$$k_r = \frac{\text{SiO}_2 \cdot 1,7}{\text{Al}_2\text{O}_3 + (\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,64)} \quad (7)$$

2.3.6 Difractometria de Raios-X

A mineralogia da fração argila dos solos e do lodo foi determinada pelo método da Difração de Raios X. Para a retirada da fração argila adotou-se o método da EMBRAPA-CNPS (1997). Depois de realizadas as separações da fração argila, foram confeccionadas lâminas orientadas pelo método do esfregaço (THEISEN & HARWARD, 1962). Após estes

procedimentos, os materiais foram submetidos ao difratômetro Rigaku – Termoflex, com velocidade de 1°/min, ddp de 40kV e corrente de 30mA. Em seguida, as lâminas foram submetidas a uma atmosfera saturada de etileno glicol por 4 horas para determinar os minerais expansivos. Depois as lâminas foram aquecidas a temperaturas de 500°C em forno tipo mufla da marca Quimis para a identificação de possível colapso e/ou destruição da estrutura dos argilominerais.

Para a interpretação dessas lâminas usou-se as posições angulares, representadas por picos. Os valores angulares foram convertidos em graus de 2θ para espaçamento interplanar (d em Å), através das tabelas com resoluções diretas da Lei de Bragg (FORMOSO, 1984). Os minerais são identificados de acordo com o valor (d), correspondente ao pico de maior intensidade, onde são comparados com tabelas específicas com os valores (d) correspondentes a cada mineral.

A argila é a fração que confere ao solo importantes características tanto do ponto de vista químico como no que se refere às suas propriedades físicas. A estrutura cristalina dos argilominerais é composta por intercalações de tetraedros de sílica e octaedros de alumínio (hidróxidos de alumínio) com íons Al^{+3} no centro. De acordo com FAURE (1998) *apud* AMORA (2005), os argilominerais têm uma ampla variação em sua composição química em razão de o íon Al^{+3} das camadas octaédricas poderem ser inteiramente ou parcialmente substituído por Fe^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Li^{+2} e muitos outros íons.

Alguns íons de Si^{+4} na camada tetraédrica são substituídos por Al^{+3} . Isto resulta num excesso de carga negativa, a qual é neutralizada pela adsorção de cátions às superfícies externas das camadas tetraédricas dos minerais de argila. Com algumas poucas exceções, as superfícies minerais não são muito seletivas e atraem cátions de diferentes elementos sem discriminação. Isto significa que tais cátions adsorvidos são trocáveis por outros em solução, dependendo primariamente de suas respectivas atividades. Tal processo é comumente conhecido como capacidade de troca catiônica (CTC) (AMORA, 2005).

Tabela 1: Capacidade de Troca Catiônica (CTC) de alguns argilominerais.

Mineral	CTC (meq/100g em pH =7)
Caulinita	3 – 15
Clorita	10 – 40
Ilita	10 – 40
Glauconita	11 – 20
Esmectita (montmorilonita)	70 – 100
Vermiculita	100 – 150

Adaptado de Faure (1998).

Assim sendo, a CTC é diretamente proporcional a quantidade de íons adsorvidos, e isto está diretamente relacionado com o tipo de argilomineral.

2.3.7 Ensaios Físicos

Os ensaios físicos foram realizados no laboratório de Mecânica dos Solos do setor de Geologia de Engenharia e Ambiental da UFRJ, com exceção do ensaio de massa específica dos sólidos referente à caracterização do Chernossolo, o qual foi obtido na bibliografia de POLIVANOV *et al.* (1990), cuja área de estudo coincide com a área de coleta das amostras de Chernossolo do presente trabalho.

2.3.7.1 Granulometria

Para o reconhecimento do tamanho dos grãos dos solos e do lodo de esgoto, realizou-se a análise granulométrica, de acordo com a norma, NBR-7181 (ABNT, 1984). Esta norma prescreve o método para análise granulométrica de solos, realizada por peneiramento ou por combinação de sedimentação e peneiramento.

2.3.7.2 Limites de Atterberg

Os teores de umidade limites entre os estados de consistência são chamados de Limites de Consistência ou de Atterberg e se baseiam no fato de que um solo pode existir em qualquer um dos quatro estágios de plasticidade (estado líquido, plástico, semi-sólido e sólido) dependendo da quantidade de água que nele estiver presente. Os limites recebem as

seguintes denominações: limite de liquidez (LL), limite de plasticidade (LP) e limite de contração (LC) – este último não foi determinado.

Também foi determinada a faixa de umidade na qual o solo se comporta plasticamente, através do índice de plasticidade (IP).

A determinação do limite de liquidez (LL) foi executada segundo Norma NBR-6459, (ABNT, 1984). Representa o teor de umidade limite entre o estado plástico e líquido do solo.

O limite de plasticidade (LP) foi feito de acordo com a norma ABNT NBR-7180 (1984). Representa o teor de umidade limite entre os estados semi-sólido e plástico.

A diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade, portanto a faixa de umidade na qual o solo se comporta plasticamente, é denominada de índice de plasticidade. Este índice é calculado através da equação 8:

$$IP = LL - LP \quad (8)$$

Onde: IP – índice de plasticidade; LL – limite de liquidez; LP – limite de plasticidade.

Quanto maior for o IP, maior será a faixa de umidade em que o solo apresenta comportamento plástico. Quando o material não apresenta plasticidade (pedregulhos e areias), considera-se IP nulo e escreve-se IP = NP (não plástico).

3.2.7.3 Massa específica dos sólidos (ρ_s) e massa específica aparente (ρ_a)

A massa específica dos sólidos (ρ_s) e a massa específica aparente (ρ_a) foram obtidas de acordo com a norma ABNT NBR-6220, onde a massa específica aparente de uma amostra de solo é determinada pela razão entre a massa total da amostra e seu volume total (equação 9), e a massa específica dos sólidos é a razão entre a massa dos sólidos e o volume dos sólidos da amostra (equação 10).

$$\rho_a = \frac{M_t}{V_t} \quad (9)$$

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (10)$$

Onde:

ρ_a - Massa específica aparente

ρ_s - Massa específica dos sólidos

M_t - Massa total da amostra

M_s - Massa das partículas sólidas

V_t - Volume total da amostra

V_s - Volume das partículas sólidas

3.2.7.4 Porosidade (η)

A porosidade é a razão entre o volume de vazios e o volume total de uma amostra de solo, sempre expressa em porcentagem. Sua determinação é regida segundo a norma ABNT NBR-6220, e dada pela seguinte expressão:

$$\eta = \frac{V_v}{V_t} \times 100$$

(11)

Onde:

η - Porosidade

V_v - Volume de vazios da amostra

V_s - Volume das partículas sólidas

A porosidade também pode ser obtida, indiretamente, através da relação entre a massa específica aparente e a massa específica dos sólidos, dada pela equação 12.

$$\eta = \frac{(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s} \times 100 \tag{12}$$

Onde:

η - Porosidade

ρ_a - Massa específica aparente

ρ_s - Massa específica dos sólidos

2.3.8 Ensaios de coluna de percolação

O transporte e a retenção de contaminantes no solo podem ser estudados pela percolação de soluções através de colunas com solos indeformados (ensaios de coluna de percolação), que simulam as condições de infiltração no meio poroso e as interações do contaminante com o meio em questão, obtendo o valor médio de concentração do contaminante na fração sólida da coluna (solo indeformado) e a variação de concentração com o tempo na fração líquida (lixiviado).

Através deste ensaio é possível estudar a porção de metais extraídos das frações mais biodisponíveis dos perfis simulados (solo-lodo), onde o horizonte superior foi representado pelo lodo de esgoto e o inferior representado pelos horizontes B, tanto do Latossolo quanto do Chernossolo, representando, desta forma, uma área tratada com lodo de esgoto com a finalidade de recuperação da fertilidade destes solos.

Neste trabalho, entende-se por fração biodisponível, a concentração do metal Zn retida nas frações solúvel e trocável do solo, pois são os metais presos à essas frações que apresentam mobilidade no perfil solo-lodo, e estão disponíveis para a absorção pelas raízes das plantas. Os metais adsorvidos nas entre-camadas de argilas, precipitados com carbonatos, ligados a óxidos ou complexados pela matéria orgânica podem ser considerados menos biodisponíveis, dependendo da combinação das propriedades químicas e físicas do solo (SPOSITO *et al.*, 1982).

Os ensaios foram realizados com as amostras indeformadas dos solos, de modo que suas características de permeabilidade fossem mantidas tais como as encontradas em condições naturais. Por cima das camadas indeformadas, foi adicionado o lodo de esgoto, previamente seco e moído, simulando uma camada de horizonte O.

As colunas foram moldadas em tarugo de acrílico de 70mm de diâmetro e as ponteiros para a cravação no solo em tarugo de latão de 73mm de diâmetro. Os cilindros de acrílico confeccionados (compartimentos para o solo indeformado) têm 50mm de diâmetro interno e 50mm de altura, perfazendo um volume de 98,125 cm³. Nas partes superiores das colunas foram acoplados novos cilindros para a disposição do lodo de esgoto, do disco de pedra porosa e um encaixe para as tampas, também de acrílico, com um engaste para as mangueiras. (figura 4).

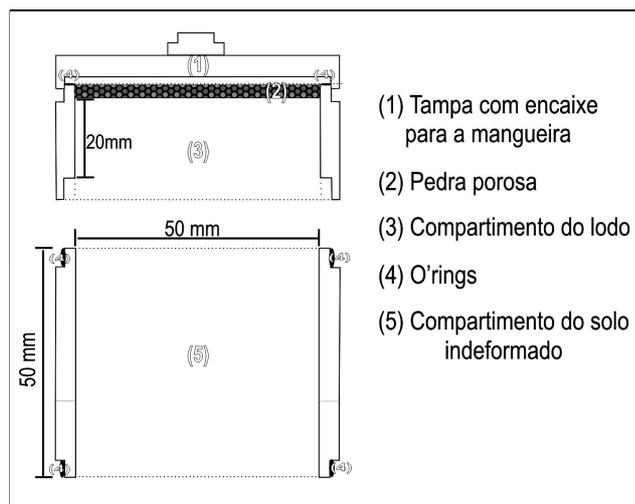


Figura 4: Esquema da coluna de percolação utilizada no ensaio (Alamino, 2010).

Os discos de pedra porosa, que foram utilizados para garantir uma distribuição homogênea do fluxo pelas amostras, foram fabricados em laboratório a partir de uma mistura de esferas de vidro de granulometria areia média e 5% do seu peso em araldite lento (2,5% da resina e 2,5% do endurecedor). A mistura foi disposta em moldes untados com vaselina e seu topo foi uniformizado com a utilização de régua sendo a face de exposição à luz invertida a cada 8 horas no intervalo de 24 horas como determinado por STACANTI (1991).

A quantidade de lodo simulando o horizonte O (horizonte orgânico) foi calculado com base na razão descrita por TSUTIYA (2000), utilizando assim a taxa de aplicação considerada típica para a recuperação de áreas degradadas: 112 toneladas secas /hectare, que recalculando para a área da coluna utilizada nesse ensaio, resultou na utilização de 21,98g de lodo por coluna. Decidiu-se usar como percolante uma solução que fosse capaz de extrair metais da fração mais disponível do solo. Para isso foi escolhida uma solução de BaCl_2 (0,1 mol/L), comumente utilizada para retirar os metais da fração trocável dos solos nos ensaios de extração seqüencial, uma vez que estes metais constituem a parcela que está disponível a assimilação pela biota, juntamente com os metais ligados à fração solúvel. Neste trabalho a água não foi escolhida como percolante para extrair os metais presos à fração solúvel, pois em ensaios anteriores as concentrações dos metais presos a essa fração mostraram-se muito baixas. Como ambas as frações são consideradas biodisponíveis, foi mais interessante trabalhar com os metais presos à fração trocável, pois assim temos uma quantificação mais próxima do real, sem subestimar as concentrações disponíveis.

O ensaio foi montado de maneira que se tivesse um gradiente hidráulico uniforme $i=10$ (equação 14) e as cargas hidráulicas e as alturas das colunas se mantivessem constantes e iguais a 50 cm e 5 cm respectivamente. Essa metodologia foi utilizada pela maior praticidade e simplicidade para o posterior cálculo da condutividade hidráulica do material (ou permeabilidade), dada pela equação 13, a qual é utilizada em ensaios de carga constante, que foi o caso deste trabalho.

$$k = \frac{Q}{A \times i} \quad (13)$$

$$i = \frac{\Delta h}{l} \quad (14)$$

Onde:

k – Condutividade hidráulica

Q – Vazão

A – Área da coluna

i – Gradiente hidráulico

Δh – Variação da carga hidráulica

l – Altura da coluna

Foram ensaiadas 6 amostras, sendo uma de Latossolo com duas réplicas e uma de Chernossolo (também com duas réplicas). Essas receberam os nomes de LAT1, LAT2, LAT3, CH1, CH2 e CH3, respectivamente.

Após o ensaio, a fração líquida, representada pelo lixiviado, e a fração sólida, representada pelos solos, foram analisadas na Embrapa Solos por meio de espectrometria de massas acoplada a plasma induzido de argônio (ICP-MS) e espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado (ICP-AES), respectivamente, para verificar as concentrações de Zn.

2.3.8.1 Montagem do ensaio

O sistema reservatório da solução percolante foi dividido em duas partes: a superior, com capacidade de 10 litros, e a inferior, com capacidade para 20 litros. No reservatório inferior foram instaladas 8 torneiras (3 na parte da frente, 3 na parte de trás e uma na lateral como vazadouro) conectadas a mangueiras por meio de abraçadeiras (figura 5). As mangueiras ligam o reservatório até as colunas e também ao vazadouro cujo objetivo é manter o nível constante para que assim não haja variação da carga d'água. Junto a esse esquema, foi utilizado um cronômetro para marcar os intervalos de tempo entre a retirada de cada lixiviado da mesma amostra (Figura 6).

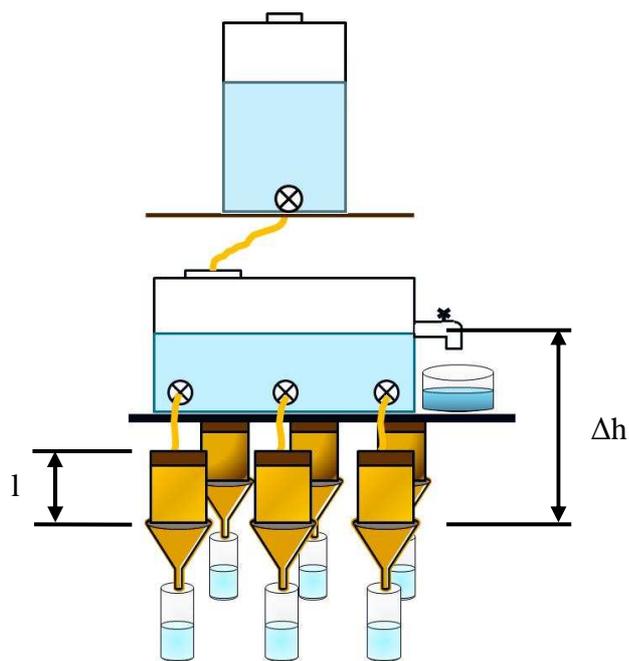


Figura 5: Esquema do ensaio de coluna de percolação.

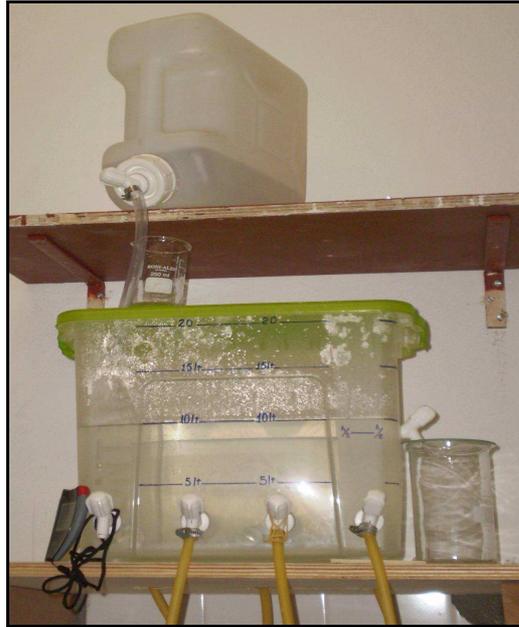


Figura 6: Sistema de reservatório do ensaio de coluna de percolação, composto de reservatório tanque, reservatório inferior, vazadouro, torneiras e cronômetro.

Por fim, o percolado foi filtrado em membranas geotêxteis acopladas a funis, recolhido em becheres e/ou provetas graduadas e armazenado sob refrigeração até a posterior análise química (Figura 7).



Figura 7: Sistema de filtração do percolado no ensaio de coluna de percolação.

Após a montagem do aparato, foi dado o início do ensaio. Todas as torneiras foram abertas totalmente e ao mesmo tempo para que as vazões fossem iguais em todas as colunas. Concomitantemente à abertura das torneiras foi disparado o cronômetro, dando início a contagem do tempo necessário para completar cada volume de vazios, previamente calculado para o Latossolo e Chernossolo (41,54 mL e 25,16 mL respectivamente) e marcados nas provetas graduadas localizadas abaixo dos funis, no aparato.

A cada volume de vazios completado nas provetas anotava-se o tempo decorrido desde o início do ensaio e a respectiva amostra a qual se referia o lixiviado (p. ex. 1º Vv, 04:35 min. Amostra LAT 2). Esses dados foram inseridos em uma tabela que continha o número do volume de vazios, as amostras correspondentes e o tempo total (decorrido desde o início do ensaio) e o tempo parcial (decorrido desde a última retirada relativa à mesma amostra).

Após cada retirada dos lixiviados, esses eram transferidos da proveta para recipientes esterilizados, fechados e identificados, e armazenados na geladeira.

Os 25 primeiros volumes de vazios foram coletados sucessivamente, depois a coleta passou a ser de seis em seis volumes de vazios, coletando-se 16 vezes para o Latossolo e 6 vezes para o Chernossolo. Posteriormente a coleta foi de 24 em 24 volumes de vazios, coletando-se 5 vezes para cada solo, dando fim ao ensaio. Esse aumento do espaçamento entre as coletas foi realizado com a finalidade de se observar o comportamento das variações de concentração do Zn ao longo de maiores tempos, desprezando, desta maneira, efeitos de variações de vazão ao longo de curtos intervalos. Variações estas geradas por erro de medida nos intervalos de tempo, uma vez que estas eram aferidas manualmente, e a precisão volumétrica das provetas é de cerca de 1mL.

Tendo posse dos dados do tempo necessário para preencher os volumes de vazios de cada solo, e sabendo a quantidade de cada volume de vazios, foi feita a relação volume/tempo (mL/s), tendo como resultado uma série de vazões referentes a cada retirada de lixiviados.

Para o cálculo qualitativo da permeabilidade das amostras, consideraram-se as amostras saturadas quando estas apresentaram vazão constante. Tendo o valor desta vazão (Q) constante, como a variação da carga hidráulica (Δh) é constante, a altura da coluna (l) e a área (A) também, temos que a permeabilidade em cada amostra (k) pode ser obtida através da equação 15:

$$k = \frac{Q \times l}{h \times A} \quad (15)$$

Após o fim do ensaio foram construídos gráficos de volume de vazios vs concentração de Zn com os dados obtidos para verificar o comportamento do metal ao longo do ensaio. Posteriormente as amostras foram retiradas das colunas, e as concentrações do metal Zn correspondentes aos solos (Chernossolo e Latossolo) foram analisadas na Embrapa Solos.

3. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

3.1 Ensaios Físicos

3.1.1 Granulometria e limites de Atterberg

A partir da figura 8, pode-se observar que o lodo de esgoto possui na sua composição predominância de material siltoso (65%), seguido da fração areia (30%). Enquanto isso, no Latossolo há uma predominância da fração argila (58%), seguida da fração areia (36%) (figura 9). Já no Chernossolo pode se observar, através da figura 10, que a fração areia é predominante (41%) seguida pela fração silte (35%).

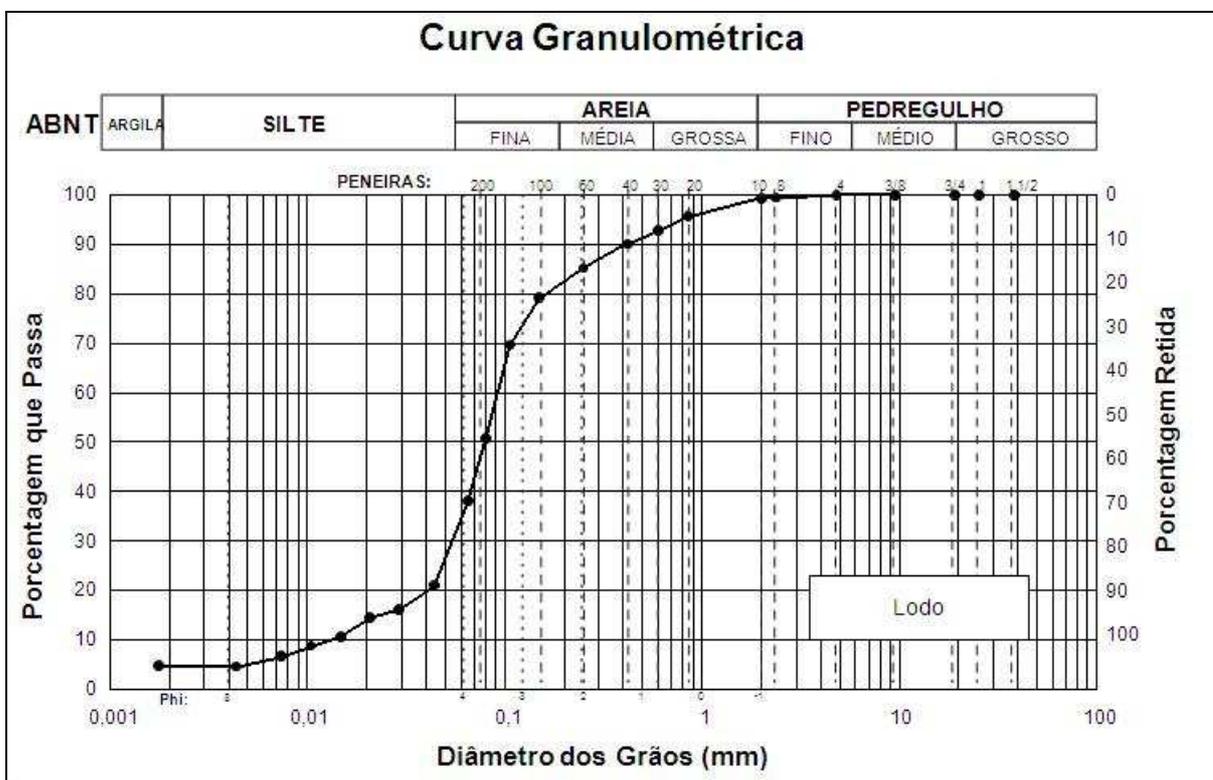


Figura 8: Curva granulométrica do lodo.

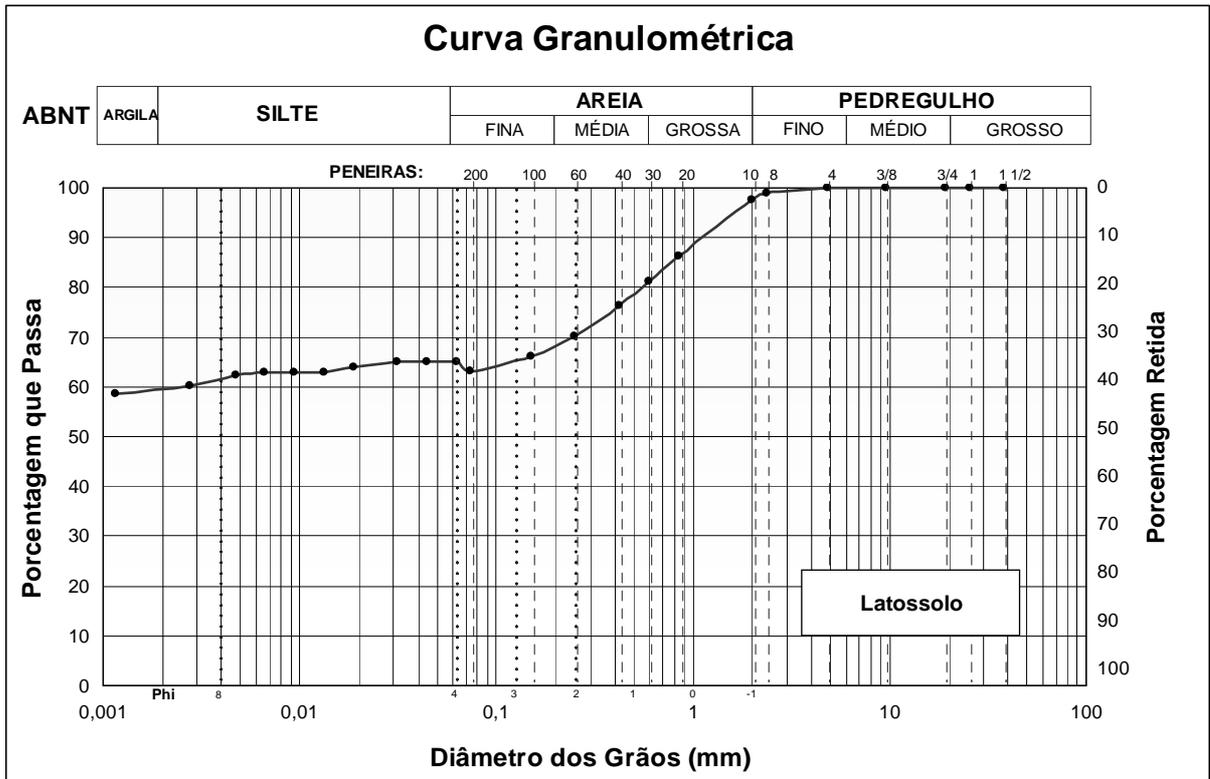


Figura 9: Curva granulométrica do Latossolo.

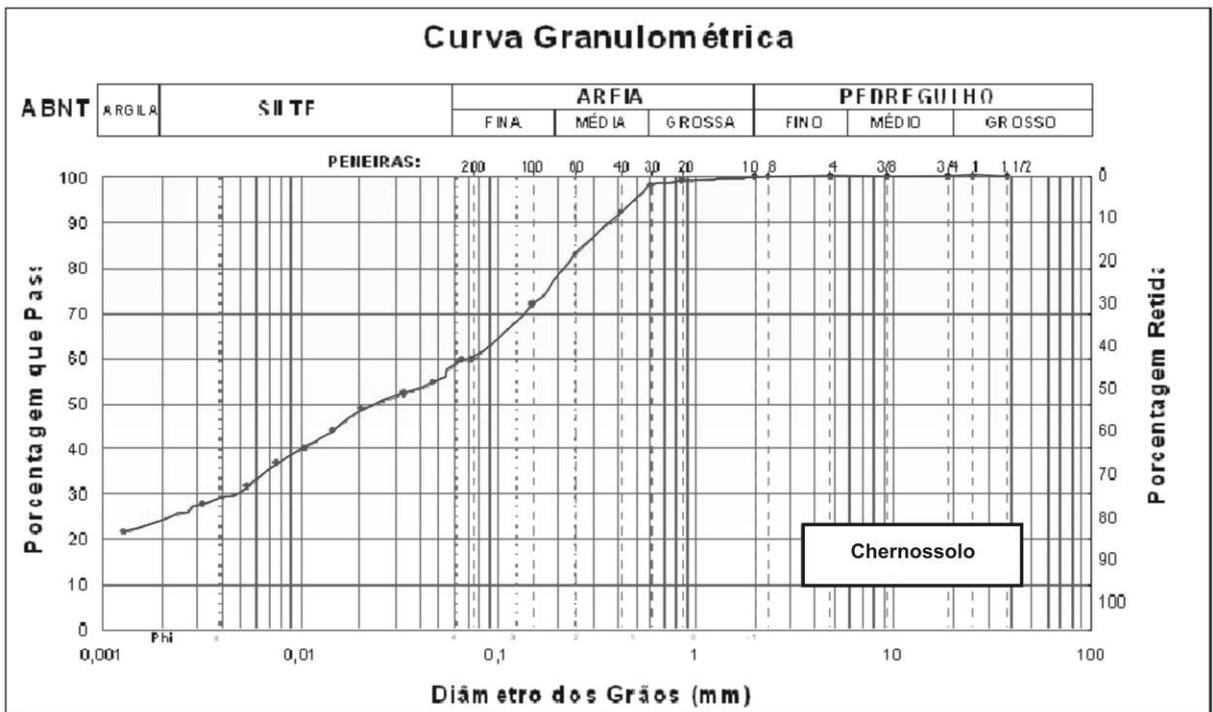


Figura 10: Curva granulométrica do Chernossolo.

De acordo com a carta de plasticidade para classificação dos solos finos (silte+argila) segundo o Sistema Unificado de Classificação dos Solos (SUCS), os solos estudados encontram-se dentro do grupo das argilas inorgânicas de alta plasticidade (CH), com exceção ao lodo de esgoto, que foi classificado como não plástico (NP), vide Figura 11.

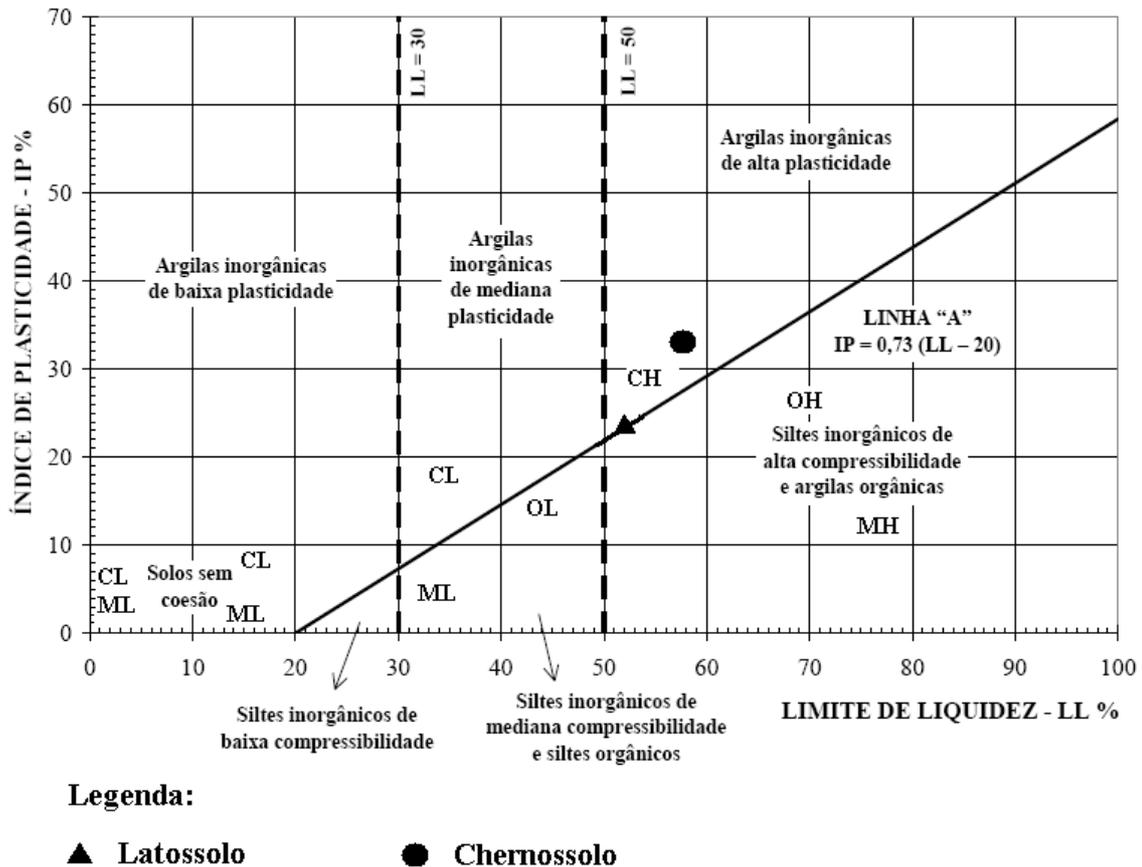


Figura 11: Carta de plasticidade para classificação dos solos finos, SUCS.

A Tabela 2 reúne os resultados das análises granulométricas e dos limites de Atterberg para o lodo, Latossolo e Chernossolo. Nota-se que apesar do Latossolo possuir uma quantidade de finos (silte + argila) superior à do Chernossolo, este possui um índice de plasticidade maior que o primeiro, isto se deve ao fato da diferença mineralógica das argilas destes dois solos.

Tabela 2: Resultados das análises granulométricas e dos limites de Atterberg.

Amostra	Limites de Atterberg (%)			Granulometria (%)						Classif. SUCS
	LL	LP	IP	Arg	Sil	Areia			Ped	
						F	M	G		
Lodo	--	--	NP	5	35	40	14	6	0	NP
Latossolo	51,1	29,6	21,5	58	6	13	21	2	0	CH
Chernossolo	58	24	34	24	35	33	8	0	0	CH

3.1.2 Massa específica e porosidade

Observa-se que o Chernossolo possui massa específica dos sólidos mais elevada que o Latossolo, que por sua vez é mais elevada que o lodo de esgoto (Tabela 3). Essa proporção se mantém para a análise de massa específica aparente (este ensaio não foi realizado no lodo de esgoto). Nota-se também uma elevada diferença entre os valores de porosidade entre os diferentes sistemas de solos, onde o Latossolo apresenta porosidade mais elevada em relação ao Chernossolo.

Tabela 3: Resultados dos índices físicos.

Amostra	Umidade Natural (%)	ρ_s g/cm ³	ρ_a g/cm ³	η (%)
Lodo	27,88	1,99	--	
Latossolo	2,90	2,66	1,52	42,31
Chernossolo	6,9	2,77	2,06	25,63

3.2 Ensaio Químicos e Físico-Químicos

Os dados apresentados na Tabela 4 indicam que as amostras têm um caráter ácido, destacando uma acidez maior por parte do Latossolo.

Tabela 4: Valores de pH e complexo sortivo para o Latossolo e o Chernossolo.

Amostra	pH			CTC								
	pH H ₂ O	pH KCl	Δ pH	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Valor S	Al ³⁺	H ⁺	Valor T	Valor V	100 Al ³⁺ / S+Al ³⁺
				+ Mg ²⁺								
Latossolo	4,2	4,1	-0,1	0,2	0,02	0,03	0,2	0	2,1	2,3	9	0
Chernossolo	6,2	3,6	-2,6	40,5	0,03	1,44	42	1,4	4,8	48,3	87	3

Os valores de Δ pH obtidos indicaram que as amostras têm predominância de cargas superficiais negativas, tendo preferência em adsorver maiores quantidades de cátions do que de ânions para a sua superfície.

Os resultados expostos na Tabela 4 mostram que para o Latossolo os cátions Mg⁺², Ca⁺², K⁺ e Na⁺ trocáveis apresentam valores muito baixos, determinando valores S e T baixos, o que indica uma intensa lixiviação desses elementos. O Latossolo é então classificado como de baixa atividade (Valor T < 27cmol_c/dm³) com caráter distrófico (Valor V < 50%). Já o Chernossolo apresenta valores altos desses cátions, obtendo assim valores S e T altos, (Valor T > 27cmol_c/dm³) sendo caracterizado como de alta atividade, com caráter eutrófico (Valor V > 50%).

Os valores de carbono orgânico e de matéria orgânica para o lodo de esgoto (observados na tabela 5) são elevados, o que possivelmente influenciará de maneira significativa na elevação da CTC dos solos aonde este for adicionado. Além disso, os altos valores de nitrogênio, fósforo e potássio (NPK) indicam um possível aumento na fertilidade do solo, uma vez que esses elementos são de suma importância no desenvolvimento da flora

Tabela 5: Resultado do potencial agronômico do lodo de esgoto.

pH H ₂ O	Caracterização do lodo quanto ao potencial agronômico												
	Sólidos Totais	Sólidos Voláteis	C.O	M.O.	N Kj	N amon	N nítrico	Ca	S	P	Mg	K	Na
	(%)			g/kg		mg/kg		g/kg			mg/kg		
7,3	37,4	48,3	337,2	581	23,4	1033	16	11,9	8,1	4,2	3,4	922	392

Obs: C.O. = carbono orgânico; M.O. = teor de matéria orgânica; NKj = Nitrogênio Kjeldahl (soma dos nitrogênios orgânico e amoniacal presentes em detritos de nitrogênio orgânico oriundos de atividades biológicas naturais); N amon = Nitrogênio amoniacal

O ataque sulfúrico e a análise química total foram realizados nas amostras de Latossolo e Chernossolo (Tabela 6). Com base nos resultados obtidos verifica-se um intenso processo de

lixiviação no Latossolo e de latolização evidenciado por valores baixos de ki e kr (RESENDE & SANTANA, 1988).

Tabela 6: Resultados do ataque sulfúrico e análise química total dos solos.

Amostra	Ataque Sulfúrico					Análise Química Total					Traços
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ki	kr	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	
	(%)					(%)					
Latossolo	23	21,5	1,9	1,83	1,73	26,4	61,3	0,9	7,8	0,2	Na, Mg, Ca, K, Cr, Mn, Ni, Nb, Y, Ce
Chernossolo	17,8	13,8	9,2	2,19	1,54	18,84	49,27	2,56	11,19	0,05	-

A análise química total foi realizada com o intuito de não gerar falsas interpretações das concentrações dos elementos estudados nos ensaios de coluna.

A caracterização química do lodo de esgoto quanto à presença de substâncias inorgânicas foi realizada de acordo com a Resolução CONAMA nº 375 (BRASIL, 2006).

Observa-se na Tabela 7, que a concentração do Zn está respeitando o limite máximo especificado pela mesma. Porém, ao se comparar este resultado com o valor orientado para solos estipulado pela CETESB (2005), nota-se que a concentração se encontra muito acima do limite estipulado. Já comparando com os valores orientadores para solos descritos na resolução CONAMA nº 420 de 28 de dezembro de 2009 (BRASIL, 2009), as concentrações encontram-se acima das estipuladas para prevenção e solos agrícolas.

Tabela 7: Caracterização do lodo quanto à presença de substâncias inorgânicas.

Substâncias Inorgânicas				
Zn (mg/kg)				
Conc. - lodo ETIG *	620			
Conc. máx. permitida no lodo -base seca ⁽¹⁾	2800			
Referência de valores orientados para solos ⁽²⁾	60			
	Prevenção	Agrícola APMáx	Residencial	Industrial
Valores orientadores para solos ⁽³⁾	300	450	1.000	2.000

* Análises realizadas no IAC; ⁽¹⁾BRASIL (2006); ⁽²⁾Cetesb (2005), ⁽³⁾BRASIL (2009)

3.3 Ensaios Mineralógico

A partir dos difratogramas de Raios-x referentes à fração argila do lodo de esgoto, Latossolo e Chernossolo, figuras 12, 13 e 14 respectivamente, foi confeccionada uma tabela qualitativa e quantitativa dos argilominerais presentes em cada material (Tabela 8).

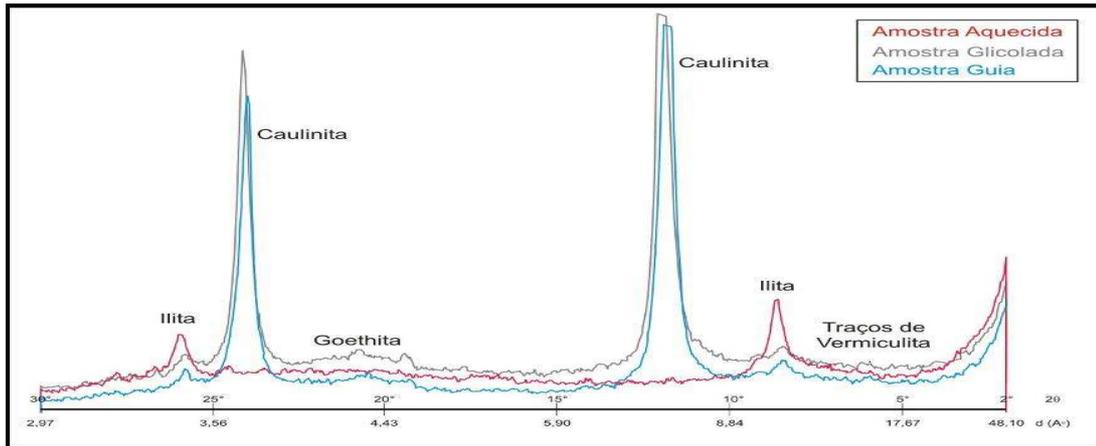


Figura 12: Difratograma da fração argila do lodo de esgoto.

Analisando a figura 12, observa-se que o lodo de esgoto é predominantemente caulinitico, contendo proporções menores de illita, goethita seguida de vermiculita.

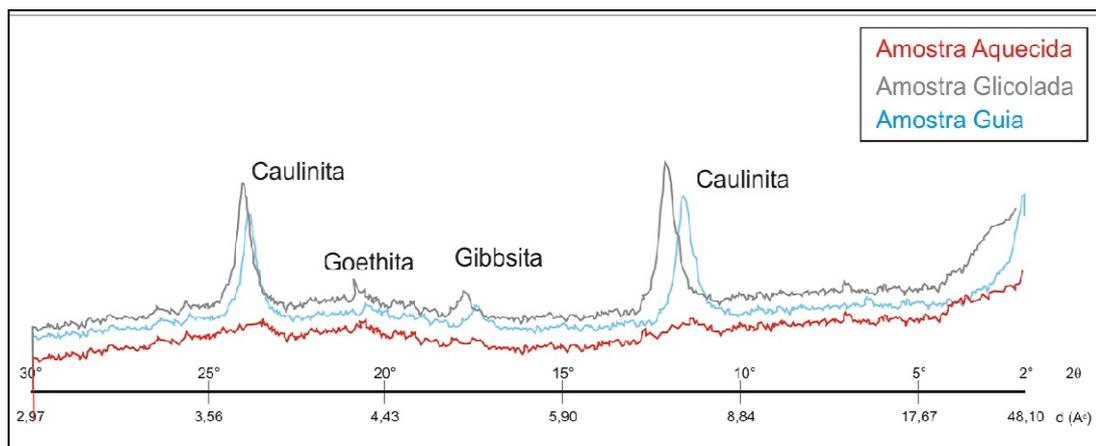


Figura 13: Difratograma da fração argila do Latossolo.

O difratograma do Latossolo mostra que este é representado basicamente por caulinita seguido de gibbsita e goethita.

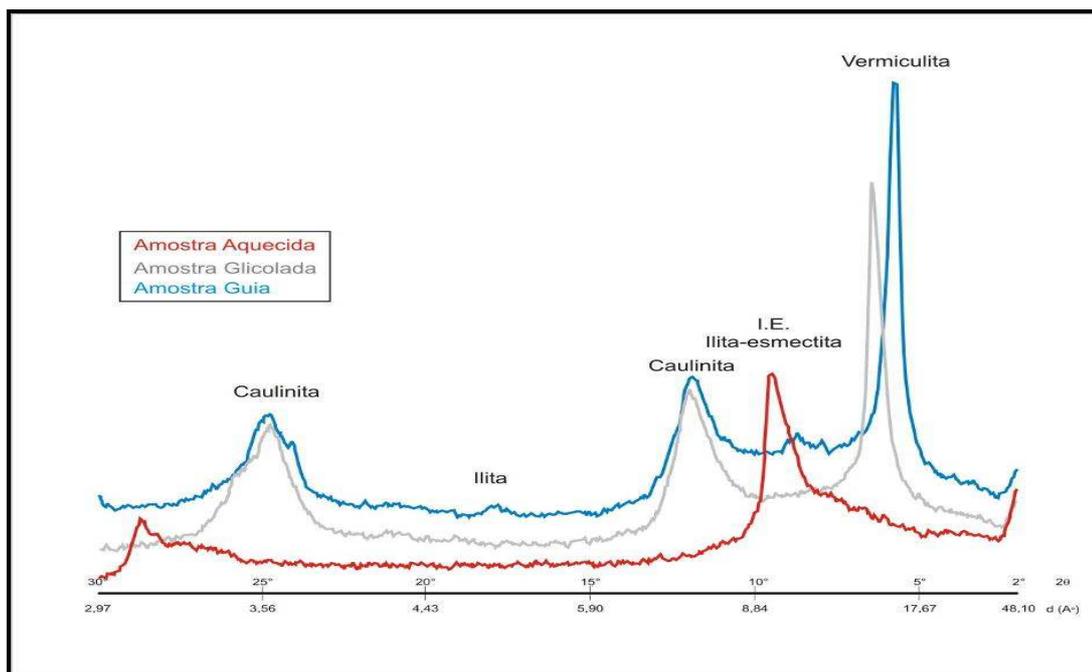


Figura 14: Difratograma da fração argila do Chernossolo.

Observando a figura 14, nota-se que o Chernossolo é composto predominantemente por vermiculita, seguido de caulinita, interestratificado illita-smectita e illita.

Tabela 8: Mineralogia dos solos estudados por DRX e percentual de argilominerais.

Amostra	Mineralogia	(%)
Lodo de esgoto	Caulinita	91
	Illita	5
	Goethita	3
	Vermiculita	1
Latossolo	Caulinita	79
	Gibbsita	13
	Goethita	8
Chernossolo	Vermiculita	73
	Caulinita	21
	Interestratificado I – S	4
	Illita	2

Analisando os dados qualitativos e quantitativos apresentados na tabela 8, nota-se que o Latossolo tem como argilomineral predominante a caulinita, corroborando com os baixos valores de k_i e k_r encontrados no ataque sulfúrico e também baixos valores T, S e V obtidos no complexo sortivo. Já o Chernossolo é predominantemente vermiculítico, argilomineral este que possui alta CTC, de acordo com a tabela 7, corroborando com os altos valores de k_i e k_r encontrados no ataque sulfúrico, além dos altos valores T, S e V, resultantes do complexo sortivo.

3.4 Ensaios de coluna de percolação

Os dados referentes às quantificações dos elementos presentes no sistema solo-lodo estão apresentadas em tabelas comparativas, relacionando as quantidades presentes em ambas as fases com seus respectivos limites estipulados pelos órgãos competentes, no caso, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), e a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB).

No gráfico da figura 15 é possível notar que o Zn atinge altas concentrações nos lixiviados do sistema lodo-Latossolo logo nos primeiros volumes de vazios coletados (3º volume de vazios na amostra LAT2), indicando que este se torna disponível na fase líquida rapidamente, o que pode ser verificado na tabela 9. Além disso, após atingir o pico, as concentrações decrescem rapidamente, indicando um perfil de concentração máxima localizada.

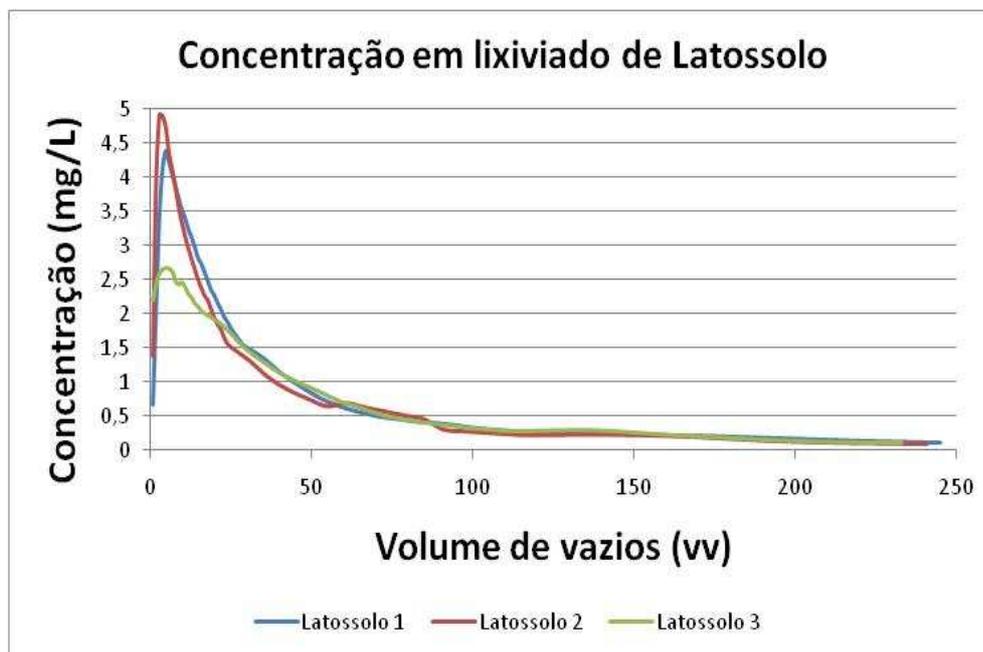


Figura 15: Gráfico de concentrações de zinco ao longo do ensaio no sistema lodo-Latossolo.

Já no gráfico da figura 16 nota-se que o Zn atinge as concentrações máximas no lixiviados referente ao 35º volume de vazio na amostra CH2, porém, ao contrário do que ocorre com o sistema lodo-Latossolo, onde se observa um perfil de concentração máxima localizada, no sistema lodo-Chernossolo as altas concentrações ocorrem ao longo de vários volumes de vazios, e posteriormente decrescendo de maneira rápida, mantendo uma concentração baixa de Zn e praticamente constante.

Além disso, podemos observar também que os valores das concentrações de Zn nos lixiviados do sistema lodo-Chernossolo são inferiores às encontradas no sistema lodo-Latossolo (tabela 9). Isso ocorre principalmente devido a dois fatores: a diferença mineralógica entre os dois solos e a diferença de permeabilidade entre os mesmos.

O Latossolo é composto basicamente por caulinita, que possui baixa CTC, assim sendo, espera-se que este retenha em sua fração sólida uma menor concentração de Zn. Uma vez que o solo retém uma baixa concentração, o restante do metal percola pelo solo e é recolhido no lixiviado. Com isso espera-se encontrar baixas concentrações de Zn na fração sólida e altas no lixiviado.

Além disso, a permeabilidade do Latossolo é maior em relação ao Chernossolo (tabela 10), o que lhe confere um menor tempo de contato fluido-solo, reduzindo provavelmente o número de reações de adsorção.

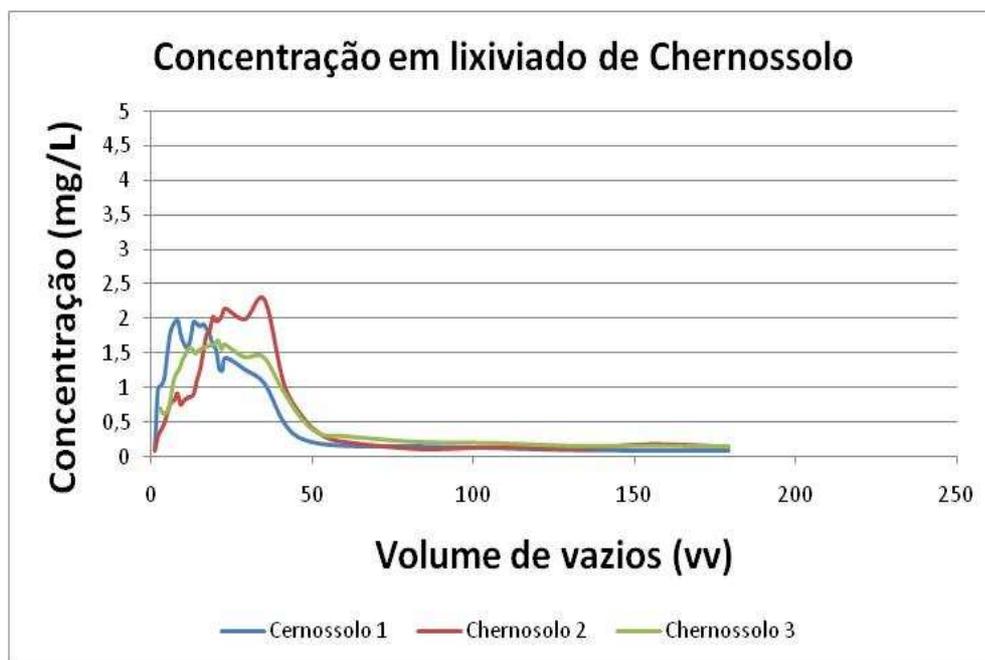


Figura 16: Gráfico de concentrações de zinco ao longo do ensaio no sistema lodo-Chernossolo.

Em oposição ao Latossolo, a mineralogia da fração argila do Chernossolo é composta em grande parte por vermiculita, argilomineral que possui alta CTC, observado na tabela 1. Com isso é previsto que encontremos uma alta concentração de Zn retido na fração sólida, restando uma baixa concentração, que percola pela amostra e é recolhida no lixiviado.

Outro fator que corrobora com as altas concentrações de Zn retidas no Chernossolo é a baixa a permeabilidade desse em relação à do Latossolo, o que lhe atribui um maior intervalo de tempo de contato fluido-solo, acarretando assim, provavelmente a um maior número de reações de adsorção.

Tabela 9: Dados das concentrações máximas de Zn obtidas no lixiviado após ensaio.

Concentração de Zn nos lixiviados (mg/L)					
LAT 1	LAT 2	LAT 3	CH 1	CH 2	CH 3
4,38	4,92	2,66	1,99	2,27	1,69
5vv	3vv	5vv	8vv	35vv	21vv

Na tabela 10 estão presentes os valores qualitativos das permeabilidades das amostras, onde é possível observar que a permeabilidade do Chernossolo é menor em relação à do Latossolo. Tal fato pode ser explicado a partir da análise granulométrica das amostras, onde o Chernossolo apresenta uma maior quantidade de finos (silte + argila) e sua fração arenosa é composta em sua maior parte pela granulometria areia fina, o que lhe confere uma menor porosidade, e conseqüentemente baixa permeabilidade, em relação ao Latossolo. Esse, apesar de apresentar grande quantidade de finos, tal como o Chernossolo, tem sua fração arenosa composta em sua maioria pela granulometria areia média, possuindo uma porosidade mais aberta, o que pôde ser observado através da análise de lâminas delgadas destes solos no trabalho de ALAMINO, 2010.

Tabela 10 – Valores das permeabilidades das amostras de Latossolo e Chernossolo.

Permeabilidade (k) (cm/s)					
LAT 1	LAT 2	LAT 3	CH 1	CH 2	CH 3
$3,50 \times 10^{-4}$	$3,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-6}$	$6,00 \times 10^{-6}$	$8,00 \times 10^{-6}$

Na tabela 11 encontram-se os valores máximos permitidos para cada um dos usos considerados como preponderantes de acordo com o CONAMA (BRASIL, 2008) para águas subterrâneas, valores esses a serem comparados com os resultados da tabela 9, onde são exibidos os picos de concentração de Zn presente nos lixiviados.

Tabela 11: Valores máximos permitidos de Zn para cada um dos usos considerados como preponderantes de acordo com o CONAMA (BRASIL, 2008) para águas subterrâneas.

Usos Preponderantes da Água			
Consumo Humano	Dessedentação de animais	Irrigação	Recreação
(mg/L)			
5	24	2	5

Comparando os dados da tabela 9 com os da tabela 11, é possível notar que as concentrações de Zn referentes ao Latossolo ultrapassam o valor permitido para águas destinadas à irrigação, e as concentrações de Zn nas amostras LAT 1 e LAT 2 chegam bem perto do limite do valor máximo permitido para águas destinadas ao consumo humano e recreação. Já em relação às concentrações nos lixiviados referentes às amostras de Chernossolo, podemos observar que somente a amostra CH 2 ultrapassa o valor máximo permitido para águas destinadas a irrigação, as demais amostras são consideradas como não contaminadas, apesar da concentração de Zn na amostra CH 2 chegar bem próxima do limite permitido para esta finalidade.

Na tabela 12 estão exibidos os resultados das concentrações de Zn que ficou retido na porção sólida dos solos após o ensaio de coluna, e os valores orientados da concentração de Zn para solos, segundo os dados da CETESB (2005) e do CONAMA (BRASIL, 2009).

Tabela 12: Dados comparativos das concentrações de Zn retido nos solos após o ensaio de coluna, correlacionados com os valores orientadores para solos, segundo CETESB (2005).

Órgão regulamentador	Concentração de Zn retidos nos solos* (mg/kg)					
	LAT 1	LAT 2	LAT 3	CH 1	CH 2	CH 3
	10,9	8,09	9,95	74,4	65,3	65,1
	Valor orientado de Zn para solos (mg/kg)					
Cetesb ⁽¹⁾	60					
CONAMA ⁽²⁾	Prevenção	Residencial	Agrícola APMáx.	Industrial		
	300	450	1.000	2.000		

* Análises realizadas na Embrapa Solos; ⁽¹⁾Cetesb (2005), ⁽²⁾BRASIL (2009).

Nota-se que as concentrações retidas nos Chernossolos são muito mais altas que as encontradas nos Latossolos, ultrapassando o valor orientado pela Cetesb, porém ficou bem abaixo das estipuladas pelo CONAMA (BRASIL, 2009). Tais valores confirmam as previsões discutidas no item anterior, a respeito das grandezas relativas das concentrações de Zn nos diferentes solos.

Com base nos valores obtidos, temos que, de acordo com a resolução estadual vigente em São Paulo até dezembro de 2009 (CETESB, 2005), a qual foi utilizada neste trabalho para fins de comparação, as três amostras de Chernossolo são caracterizadas como contaminadas, o que não ocorre com as amostras de Latossolo. Já se baseando na resolução mais atual, de âmbito nacional (BRASIL, 2009), todas as amostras testadas são caracterizadas como não contaminadas.

4. CONCLUSÕES

Em relação às caracterizações dos materiais utilizados, pode-se concluir que o Latossolo estudado sofreu intensos processos intempéricos, o que pode ser constatado através dos baixos valores dos índices k_i e k_r , baixa eletro negatividade, e do baixo valor T, demonstrando assim que poucos íons trocáveis restaram em sua estrutura. Além disso, constata-se que o Latossolo é um material predominantemente argilo-arenoso, onde sua fração fina foi caracterizada como argilas muito plásticas, segundo a carta de plasticidade do Sistema Unificado de Classificação dos Solos (SUCS), e composta por caulinita, gibbsita e goethita.

Quanto ao Chernossolo podemos afirmar que este sofreu processos intempéricos bem mais brandos em relação ao anterior, evidenciados pelos valores mais altos dos índices k_i e k_r , eletro negatividade elevada, e alto valor T, indicando forte presença de íons trocáveis em sua estrutura, o que não ocorre em solos que sofreram intensa lixiviação, como é o caso do Latossolo. Ademais, verificou-se que o Chernossolo é um material predominantemente silto-arenoso com bastante argila, onde a fração arenosa possui granulação fina. A fração argila deste solo é caracterizada como muito plástica segundo a carta de plasticidade do SUCS, e é composta pelos argilominerais vermiculita, caulinita, interestratificado ilita e smectita e ilita, com alta atividade, evidenciada pelo alto Valor T.

O lodo de esgoto é um material silto-arenoso, seus finos são classificados como não plásticos, e é mineralogicamente composto por caulinita, ilita, goethita e traços de vermiculita. Além disso, é um material com bom potencial de fertilização de solos, uma vez que possui altas concentrações de matéria orgânica e nutrientes essenciais para o desenvolvimento da flora (nitrogênio, fósforo e potássio).

A concentração de zinco encontrada no lodo condiz com os limites estipulados pela Resolução CONAMA nº 375 de 2006, porém ultrapassa os valores orientados para solos segundo a decisão de diretoria da Cetesb nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005, e supera, também, o limite estipulado pela Resolução CONAMA nº 420 de 2009 para prevenção e solos agrícolas, encontrando-se dentro das especificações somente para solos residencial e industrial.

A partir dos resultados obtidos após o ensaio de coluna de percolação, conclui-se que o Zn torna-se disponível rapidamente, tendo seus picos de concentração por volta do sexto volume de vazios coletado no Latossolo, enquanto oscila entre os 50 primeiros volumes de vazios no Chernossolo, vide figuras 15 e 16.

O lixiviado das colunas de Latossolo apresenta concentrações abaixo dos limites estipulados pelo CONAMA (2008) para as águas destinadas a dessedentação de animais, contudo, consiste contaminação para águas destinadas à irrigação, ultrapassando cerca de 150% o valor máximo permitido para esta finalidade, e atinge o limite da concentração permitida para o consumo humano e recreação, vide tabelas 9 e 11.

Já o lixiviado das colunas de Chernossolo apresenta concentrações abaixo dos limites estipulados pelo CONAMA (2008) para as águas destinadas ao consumo humano, dessedentação de animais e recreação, consistindo contaminação apenas para águas destinadas à irrigação, ultrapassando cerca de 15% o valor máximo permitido para esta finalidade, vide tabelas 9 e 11.

Pode-se concluir também que parte deste metal fica retido nos solos, onde o Chernossolo apresenta concentrações acima das orientadas pela CETESB (2005), consistindo contaminação do mesmo na proporção estudada, o que não acontece com o Latossolo. Entretanto, segundo os valores orientadores de Zn para solos da resolução CONAMA 420/2009 (BRASIL, 2009), todas as amostras ensaiadas são classificadas como não contaminadas.

A discrepância entre os valores das concentrações dos metais retidos e lixiviados nos diferentes solos pode ser explicada pela diferença mineralógica e propriedades físicas entre estes.

O Chernossolo apresenta uma concentração retida muito maior, pois em sua composição estão presentes argilominerais 2:1, com alta capacidade de retenção de cátions. Assim sendo, esses argilominerais são responsáveis pela grande quantidade de metais adsorvidos. Além disso, a permeabilidade do Chernossolo é menor que a do Latossolo, logo,

o percolante fica mais tempo em contato com o solo, tendo tempo suficiente para realizar uma quantidade maior de reações em relação ao sistema do Latossolo, o que explica as baixas concentrações de Zn nos lixiviados do Chernossolo.

Em contrapartida o Latossolo reteve uma concentração mais baixa dos metais, pois sua mineralogia é composta basicamente por caulinita, que possui baixa CTC, conseqüentemente há uma adsorção reduzida em relação ao Chernossolo. Apesar disso, a permeabilidade do Latossolo é bem maior em relação à do Chernossolo, assim, o percolante fica menos tempo em contato com o solo (cerca de 20 vezes menos em comparação ao Chernossolo) o que acarreta na lixiviação do Zn, possibilitando um risco de contaminação de lençóis freáticos subjacentes a esta área.

Com esse estudo conclui-se que a aplicação de lodo de esgoto como regenerador de solos deve ser usado com controle, pois essa técnica, apesar de ser economicamente mais viável, pode contaminar o ecossistema. Além disso, este trabalho alerta sobre o problema da generalização de casos, onde se estipula a aplicação de uma determinada dose, independente das características peculiares a cada caso. No caso apresentado nesta pesquisa, o valor estipulado por Tsutiya (2000) apresentaria risco de contaminação da área a ser tratada com lodo de esgoto. A sugestão, no caso de utilização de lodo de esgoto como recuperador ou fertilizante de solos, é que se faça um estudo apropriado, onde se conheça as características e propriedades dos materiais envolvidos, no caso do lodo de esgoto e do solo no qual será aplicado, para que se obtenha um resultado prático, economicamente viável e seguro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1990, NBR 6220, **Determinação da massa específica aparente, porosidade aparente e massa específica aparente da parte sólida de Materiais Refratários Densos**. Rio de Janeiro, RJ.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1984. Solo – **Análise granulométrica**. (NBR - 7181).

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1984. Solo – **Determinação do limite de liquidez**. (NBR - 6459).

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1984. Solo – **Determinação do limite de plasticidade**. (NBR - 7180).

ALAMINO, R. C. J. **A utilização de lodo de esgoto como alternativa sustentável na recuperação de solos degradados: Viabilidade, avaliação e biodisponibilidade de metais**. Tese (Doutorado). UFRJ. Departamento de Geologia. 2009. No prelo.

ALAMINO, R. C. J. **A influência do acréscimo de bentonita nos mecanismos de sorção de zinco, cádmio e níquel em solos residuais**. Dissertação (mestrado). UFRJ. Departamento de Geologia. 2004.

AMORA, Raphael Pietzsch. **Aplicação de Ensaio de Coluna no Estudo da Interação de Zinco, Cádmio e Cobre Com Latossolos e Argissolo**. Monografia submetida ao curso de graduação em Geologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2005. 104p.

BETTIOL, Wagner & CAMARGO, Otávio (Ed.). **LODO DE ESGOTO: Impactos ambientais na agricultura**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, v.1, 2006.

BOEIRA, Rita Carla. **Reciclagem agrícola de lodo de esgoto como adubo nitrogenado: risco ou benefício ao meio ambiente?** Artigo publicado no Jornal de Resíduos, Produção Científica da Embrapa. 2007.

CONAMA. Conselho nacional do meio ambiente. **Resolução nº 375 de 29 de agosto de 2006.** Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 30 ago. 2006a. Seção 1,

CONAMA. Conselho nacional do meio ambiente. **Resolução nº 396, de 3 de abril de 2008.** Publicada no DOU nº 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, páginas 64-68.

CONAMA. Conselho nacional do meio ambiente. **Resolução nº 420, de 30 de dezembro de 2009.** Publicada no Diário Oficial da União nº 249, de 30 de dezembro de 2009, páginas. 81-84.

CETESB. Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. **Decisão de diretoria nº 195-2005- E,** de 23 de novembro de 2005.

EMBRAPA-CNPS 1997. **Manual de métodos de análise de solo.** 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise do solo.** Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

EPA. **Microwave assisted acid digestion - sludges, soils.** EPA report SW-846, method 3051, 1994.

FORMOSO, M. L. L. Difractometria de Raios X in : C. B. GOMES (Ed) **Técnicas analíticas instrumentais.** 1984. Ed. Edgard Blucher Ltda., p 1 – 43. Hot Mix Study – Final Report, Part1, 1969.

OLIVEIRA, F. C. ; MATTIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R.; ABREU JUNIOR, C. H. **Movimentação de metais pesados em Latossolo adubado com composto de lixo urbano.** Pesquisa agropecuária brasileira, Brasília, v. 37, n. 12, p. 1787-1793, dezembro de 2002.

PIGOZZO, A. T. J.; GOBBI, M. A. ; SCAPIM, C. A.; LENZI, E., LUCAS JUNIOR, J.; BREDA, C.C. **Disponibilidade de metais de transição no solo tratado com lodo de esgoto.** Acta Scientiarum. Agronomy Maringá, v. 26, n. 4, p. 443-451, 2004.

POLIVANOV, H.; CASTRO, A. C. J.; ANTUNES, F. S. ; CAMARA, L. C. A. **Estudo de um perfil podzólico de brunizem da zona oeste do estado do Rio de Janeiro.** Anuário do Instituto de Geociências, v.13, p.17-29. 1990.

RESENDE, M. & SANTANA, D.P. **Uso das relações Ki e Kr na estimativa da mineralogia para classificação dos Latossolos.** In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1998. Anais. Rio de Janeiro, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1998. p.225-232 (Documentos, 12)

SPOSITO, G. et al. **Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge: fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases.** Soil Science Society America Journal, v.46, p.260-264, 1982.

STANCATI, G. **Estudo experimental do comportamento tensão-deformação de uma argila adensada unidirecionalmente.** Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 244 p. 1991.

THEISEN, A. A. & HARWARD, M. E. 1962. **A paste method for preparation of slides for clay mineral identification by X-Ray diffraction.** Soil Science of American Proceedings, 26: 90-91.

TSUTIYA, M. T. **Alternativas de disposição final de bio-sólidos gerados em estações de tratamento de esgotos.** In: W. BETTIOL & O. A. CAMARGO (Ed.). Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, v.1, 2000. p. 69 -105.