



LUIZ ALFREDO POSSATO

**SUBPRODUTOS DE CURTUME EM SOLO:
POTENCIAL AGRONÔMICO E RISCOS AMBIENTAIS**

**LAVRAS-MG
2019**

LUIZ ALFREDO POSSATO

**SUBPRODUTOS DE CURTUME EM SOLO: POTENCIAL AGRONÔMICO E RISCOS
AMBIENTAIS**

Monografia apresentada a Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química, para a obtenção do título de Licenciado em Química.

Prof. Dr. Luiz Roberto Guimarães
Guilherme Orientador

Dra. Geila Santos Carvalho
Coorientadora

**LAVRAS-MG
2019**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA,
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Possato, Luiz Alfredo.

Aplicação de subprodutos de curtume em solo: avaliação de potencial agrônômico e riscos ambientais / Luiz Alfredo Possato. – 2019.

34 p. : il.

Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme.

Coorientadora: Geila Santos Carvalho.

Monografia (Graduação) - Universidade Federal de Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Lodo de curtume. 2. Cromo. 3. Nitrogênio. I. Guilherme, Luiz Roberto Guimarães. II. Carvalho, Geila Santos. III. Título.

LUIZ ALFREDO POSSATO

**APLICAÇÃO DE SUBPRODUTOS DE CURTUME EM SOLO: AVALIAÇÃO DE
POTENCIAL AGRONÔMICO E RISCOS AMBIENTAIS**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química, para a obtenção do título de Licenciado em Química.

APROVADO em 4 de dezembro de 2019.

Dra. Livia Botelho de Abreu UFLA

Dra. Cynthia de Oliveira UFLA

Prof. Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme
Orientador

Dra. Geila Santos Carvalho
Coorientadora

**LAVRAS-MG
2019**

RESUMO

A possibilidade de utilização de subprodutos oriundos de curtumes, lodo de curtume (LC), na agricultura tem sido vista como boa alternativa atualmente. O grande potencial agrícola para o reaproveitamento dos resíduos gerados na produção de couro transformando-os em fertilizantes orgânicos tem sido buscado como alternativa para diminuição de resíduos na indústria coureira. Pretendeu-se com esse trabalho analisar as concentrações de cromo (Cr) e nitrogênio (N) para avaliar a viabilidade de aplicação em solo a ser fertilizado, assim como a determinação das concentrações dos elementos níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn), molibdênio (Mo), bário (Ba) e chumbo (Pb) a fim de compará-los com os valores estabelecidos pela legislação vigente para substâncias inorgânicas em lodo de esgoto ou produtos derivados e os possíveis riscos ambientais. Os métodos utilizados para se determinar as concentrações das substâncias inorgânicas e nitrogênio foram: a espectroscopia de fluorescência de raios – X com dispersão por comprimento de onda (WDXRF) e o método de Kjeldahl, respectivamente. As amostras foram coletadas de dois curtumes da região de Itaúna (Curtidora Itaúna) e de São Sebastião do Paraíso (Curtume Santo Antônio), as quais foram discutidas no trabalho e comparadas com dados na literatura, cujos dados podem demonstrar boa aplicabilidade como fertilizante orgânico no solo, desde que sejam feitas análises prévias para monitoramento da quantidade de elementos presentes nos mesmos e seus respectivos prós e contras em relação aos danos ambientais.

Palavras-chave: Lodo de curtume. Cromo. Nitrogênio. WDXRF.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Tanque de decantação de resíduos do curtume Santo Antônio, localizado na cidade de São Sebastião do Paraíso, de onde foram coletadas as amostras provenientes do mesmo.....22
- Figura 2 - Tanque de decantação de resíduos do curtume Santo Antônio, localizado na cidade de São Sebastião do Paraíso, de onde foram coletadas as amostras provenientes do mesmo. Vista lateral, lado esquerdo, tanque cheio.....22
- Figura 3 - Amostra de lodo de curtume úmida em processo de secagem para posterior processamento.....23
- Figura 4 - Amostras de lodo dos curtumes em processo de secagem em temperatura ambiente.23
- Figura 5 - Pesagem de 9 gramas de amostra de lodo de curtume proveniente de ambos curtumes para confecção da pastilha e posterior análise de substâncias inorgânicas de espectroscopia de fluorescência de raios - X com dispersão de comprimento de onda.....24
- Figura 6 - Pesagem de um grama de cera do tipo Wax da Merk para confecção da pastilha (auxilia na aglutinação da amostra).24
- Figura 7 - Processo de prensa do tipo hidráulica a 20 toneladas para confecção das pastilhas a serem utilizadas para a análise de substâncias inorgânicas de espectroscopia de fluorescência de raios - X com dispersão de comprimento de onda.....25

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites máximos de concentração de substâncias inorgânicas de lodos de esgoto ou produto derivado.	20
Tabela 2 - Lista de valores orientadores para solos segundo a Resolução CONAMA 420/2009.	20
Tabela 3 - Teor de nitrogênio total nas amostras de lodo de curtume provenientes da Curtidora Itaúna e curtume Santo Antônio obtidos através do método de Kjeldahl	27
Tabela 4 - Teor de substâncias inorgânicas mensuradas nas amostras de lodo de curtume da Curtidora Itaúna através do método de espectroscopia de fluorescência de raios - X por dispersão de onda.	28
Tabela 5 - Teor de substâncias inorgânicas mensuradas nas amostras de lodo de curtume da curtume Santo Antônio através do método de espectroscopia de fluorescência de raios - X por dispersão de onda.	29

LISTA DE ABREVIATURAS

Art.	Artigo
Ba	Bário
C	Carbono
C/N	Relação carbono/nitrogênio
Cd	Cádmio
C _{LE}	Concentração média de lodo de esgoto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
CuSO ₄ 5H ₂ O	Sulfato de cobre
Fe	Ferro
FeCr ₂ O ₄	Cromatita
G	Grama
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
Ha	Hectare
HCl	Ácido clorídrico
HDL	High Density Lipoproteins
Hg	Mercúrio
Ins	Instruções Normativas
K ₂ SO ₄	Sulfato de potássio
LC	Lodo de curtume
Mo	Molibdênio
N	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de sódio
N _{Disponível}	Nitrogênio disponível
NH ₄ ⁺	Amônio
Ni	Níquel
N-i	Nitrogênio inorgânico
NO ₂ ⁻	Nitrito
NO ₃ ⁻	Nitrato
N _{org}	Nitrogênio orgânico
Pb	Chumbo

pH	Potencial hidrogeniônico
POP's	Poluentes persistentes
Se	Selênio
Tl	Tálio
Zn	Zinco

LISTA DE SIGLAS

CONAMA	Conselho Nacional do Meio
Ambiente LE	Lodo de Esgoto
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1	O lodo de curtume	12
2.2	Cromo	13
2.3	Nitrogênio	14
2.3.1	Considerações sobre a adubação nitrogenada no cultivo de milho e a possibilidade do uso de lodo de curtume como fertilizante para a cultura	15
2.4	Determinação do Nitrogênio Total	16
2.5	Determinação de substâncias inorgânicas por espectroscopia de fluorescência de raios – X com dispersão por comprimento de onda	18
2.6	Legislações que permitem o uso de lodo de esgoto e seus derivados na agricultura	19
3	MATERIAL E MÉTODOS	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1	Lodo de curtume como fonte de nitrogênio	27
4.1.1	Cálculos de nitrogênio total para possível aplicação de lodo de curtume como fertilizante no cultivo de milho	27
4.2	Determinação do teor de substâncias inorgânicas presentes no lodo de curtume e cálculos da quantidade de cromo no solo após possível utilização do lodo como fertilizante	28
5	CONCLUSÕES	31
	REFERÊNCIAS	32

1 INTRODUÇÃO

Com o advento da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei nº 12.305/10 foram estabelecidos critérios para a gestão de diversos resíduos gerados em todo o território brasileiro, inclusive o resíduo da indústria de couro. Procurando atender o desenvolvimento sustentável no tratamento de resíduos nos processos de curtume, houve necessidade pela busca de métodos para o reaproveitamento dos resíduos como alternativas ambiental e economicamente viáveis para o mercado industrial (MATTEI et al., 2013).

O destino adequado dos resíduos da indústria, de modo geral, tem se tornado indispensável para a redução do impacto humano na natureza, como uma das etapas da cadeia produtiva de couro. No tratamento de efluentes de curtumes, é possível realizar a extração do lodo de curtume, o qual tem demonstrado grande potencial para ser utilizado como insumo para o solo como forma de reaproveitar os resíduos gerados transformando-os em fertilizantes orgânicos para o cultivo de diferentes culturas.

O lodo de curtume contém teor significativo de cromo trivalente, proteínas dissolvidas, sais ácidos diversos, orgânicos polifenólicos, ácidos minerais e orgânicos; isto posto, tais resíduos podem se transformar em subprodutos, os quais são capazes de garantir uma produção mais limpa na indústria coureira podendo evitar assim, o acúmulo destes resíduos em aterros sanitários. Além de fornecer fertilizantes orgânicos mais baratos quando comparados aos fertilizantes comerciais, principalmente, os nitrogenados (BERTON E NOGUEIRA, 2010).

Na indústria coureira, especificamente, houve um grande avanço relacionado à responsabilidade ambiental, entretanto, o processo de curtimento, realizado com intuito de fornecer maleabilidade e estabilidade à pele para a produção do couro, utiliza ainda reagentes ricos em metais pesados que possuem alta toxicidade para os seres humanos e ao ambiente, caso sejam descartados incorretamente. Desta forma, nos últimos anos, pesquisas com enfoque no reaproveitamento dos resíduos produzidos e nas melhorias dos processos industriais direcionam para uma perspectiva positiva ao ramo (RANGEL, 2003; MARTINS, 2009; PENHA, 2015).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 O lodo de curtume

O lodo de curtume proveniente da produção de couro contém alto teor de cromo, além de proteínas dissolvidas, sais diversos, ácidos minerais e orgânicos, fungicidas em baixa concentração e orgânicos polifenólicos (BERTON E NOGUEIRA, 2010). Com tantos elementos que oferecem toxicidade elevada, tanto para os seres humanos como para o meio ambiente, a produção de resíduos sólidos de curtume é significativamente maior que os métodos de reaproveitamento utilizados com intuito de garantir uma produção mais limpa buscando o desenvolvimento sustentável equilibrado.

A destinação correta do lodo de curtume, atendendo as legislações vigentes que regulam sobre o tema (Resoluções CONAMA N° 375/2006 e N° 420/2009), impacta positivamente na sociedade, uma vez que o seu reaproveitamento pode gerar fertilizante orgânico como subproduto da produção coureira, o que é econômica e ambientalmente viável, favorecendo a reciclagem de nutrientes de fontes antes não renováveis (MATTEI et al., 2013).

A mineralização do lodo de curtume para obtenção de fertilizantes orgânicos ricos em nitrogênio proporcionam benefícios agrônômicos para o solo, promovendo melhorias nas propriedades físicas e biológicas, elevando os teores de carbono orgânico e favorecendo a troca catiônica, além de aumentar a disponibilidade de nutrientes, incrementos e produtividade na qualidade das culturas do solo (BERTON E NOGUEIRA, 2010). Segundo Carnier (2017), a taxa de mineralização do lodo de esgoto é variável de acordo com a sua obtenção e tratamento, esta variação se dá pelo grau de humidificação do solo, o qual propicia formas diferentes de mineralização destes resíduos orgânicos, os lábeis e recalcitrantes. Embora a utilização do lodo seja vista como uma boa alternativa para utilização agrícola com finalidade de reduzir as quantidades de tal resíduo na natureza, a presença de metais pesados limita sua aplicação, principalmente em decorrência do risco de contaminação dos solos e transferência ao homem pela absorção desses elementos nas plantas (NOGUEIRA et al., 2009).

Cabe lembrar que o lodo de curtume, por exemplo, também apresenta em sua composição outros elementos potencialmente tóxicos como bário (Ba), berílio (Be), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), níquel (Ni), tálio (Tl) e zinco (Zn), além de patógenos e outros poluentes persistentes (POPs). Por isso cabe aos geradores e

aos receptores estarem monitorando o lodo, desde sua geração até sua aplicação na agricultura.

2.2 Cromo

O cromo tem diversas utilizações na indústria como seu emprego no processo de curtimento, conservação de madeira, pigmentos, inibidor de corrosão, etc. As indústrias que mais utilizam são as de metalurgia (cromo utilizado na produção de aços inoxidáveis e ligas metálicas), pigmentos e cerâmica (BARCELOUX, D. G, 1999).

Considerado o décimo metal mais abundante da crosta terrestre e que pode ser obtido a partir do minério cromita (FeCr_2O_4), o cromo apresenta diferentes estados de oxidação, entretanto, para a discussão sobre resíduos sólidos da indústria de couro, os estados de oxidação que atendem os objetivos deste trabalho são o cromo trivalente – Cr (III) e o hexavalente – Cr (VI).

O Cr (III) tem a tendência de formar complexos octaédricos hexacoordenados, com uma variedade de ligantes como água, amônia, uréia, etilenodiamina ou outros ligantes contendo átomos doadores de elétrons, nitrogênio e enxofre. No entanto, tais complexos se tornam mais imóveis no ambiente, quando os ligantes são macromoléculas, como ligantes húmicos (KOTA'S, J. & STASICKA, Z. 2000).

No organismo humano o cromo (III) tem papel fundamental no metabolismo de glicose, lipídeos e proteínas e sua deficiência está relacionada com elevada taxa de glicose, colesterol, insulina e triglicérides, além de diminuição de taxas de HDL (high density lipoproteins), segundo Anderson R. A (1998). Já Martins (2009) salienta ainda que o cromo trivalente é o estado mais estável desse elemento e tem sua predominância em $\text{pH} < 3,6$, podendo ser encontrado no ar, em alimentos e no sistema biológico humano.

Já o Cr (VI) não ocorre naturalmente no ambiente, é considerado móvel no solo, como também um forte oxidante e se apresenta somente em óxidos (MATOS, 2006), podendo ser reduzido a Cr (III). O primeiro está relacionado com câncer de pulmão, ulcerações e irritação nasal, reações de hipersensibilidade e dermatites por contato devido a sua toxicidade ao organismo humano. Além disso, suas propriedades permitem sua livre difusão pelas membranas celulares, sendo assim além de tóxico para humanos devido as características citadas o cromo (VI) também é tóxico para plantas e animais (SHRIVASTAVA, R. et al., 2002). A redução do cromo VI a III pode gerar intermediários que danificam o DNA das células (COTTON, F. A & WILKINSON, G., 1999).

Devido aos prós e contras em relação as apresentações do cromo e suas aplicações em diversas áreas na indústria, vê-se a necessidade de monitoramento do mesmo para manter uma quantidade limítrofe em resíduos que podem ser aproveitados para diminuir os riscos de contaminação do ambiente.

2.3 Nitrogênio

O nitrogênio (N) é um elemento fundamental na natureza, que sofre alterações no solo por ser extremamente móvel, podendo ser encontrado nas formas orgânica e inorgânica. Carvalho e Zobot (2012) reiteram a dualidade do nitrogênio, pois é um nutriente benéfico para as plantas, contudo, em excesso, pode ser extremamente contaminante para o solo (lixiviação e posteriormente processo de eutrofização, por exemplo) se adicionado em excesso.

Na natureza, destaca-se a importância do N como constituinte de vários compostos em plantas como clorofila, ácidos nucléicos e aminoácidos, sendo assim as reações bioquímicas em plantas necessitadas da presença do mesmo (CANTARELLA, 2007). Ainda segundo o mesmo autor, a partir do início do último século, com a produção industrial de adubos, os fertilizantes sintéticos passaram a ser utilizados em larga escala em diversas partes do mundo. Acredita-se que cerca de 40% da produção agrícola mundial seja sustentada pela adubação de fertilizantes nitrogenados sintéticos (MOISER, 2004).

O subproduto obtido da preparação de couro na indústria pode ser disponibilizado como fertilizante, após tratamento adequado, para culturas, pois disponibiliza boa quantidade de N, apesar de existir também material orgânico remanescente não mineralizado. Conforme Silva (2009), para se obter a mineralização do nitrogênio é necessário que ocorra o processo de conversão do nitrogênio orgânico (N-org) para sua forma inorgânica (N-i), ter disponibilidade de água, temperatura, da relação C/N (carbono/nitrogênio) e pH. No que tange à relação C/N, esta é crucial no metabolismo de desenvolvimento dos micro-organismos encontrados no solo, visto que estes precisam sintetizar proteínas oriundas do nitrogênio e da fonte de energia vinda do carbono.

A mineralização do nitrogênio no solo, amonificação – transformação do nitrogênio em amônia, e, a nitrificação – transformação da amônia em nitrato (PRATT & CORNELT,

2006) são mineralizações microbiológicas. Segundo Castilhos et al. (2002), a quantidade disponível de proteína de origem animal nos resíduos de curtume é uma rica fonte orgânica de nitrogênio, o que propicia a sua mineralização e liberação para as plantas.

Os microrganismos que atuam na etapa de nitrificação oxidam o amônio (NH_4^+) a nitrato (NO_3^-), via nitrito (NO_2^-). Em condições de pH abaixo de 7, praticamente toda amônia é convertida em amônio. Ou seja, a primeira forma de nitrogênio mineral formada torna-se prontamente disponível para as plantas e passível de nitrificação.

2.3.1 Considerações sobre a adubação nitrogenada no cultivo de milho e a possibilidade do uso de lodo de curtume como fertilizante para a cultura

Levando em conta as quantidades de nutrientes suficientes para as culturas deve-se analisar os lodos para que sejam empregados de forma adequada no solo, pois nem sempre os mesmos estão disponíveis de forma equilibrada para as plantas, em curto prazo. Sendo assim, deve-se conhecer a composição química dos lodos, e a dinâmica de seus nutrientes devem ser levadas em consideração após sua utilização no solo a fim de evitar danos ambientais (Bettiol & CAMARGO, 2006).

Baseado na Resolução do CONAMA 375/2016, a utilização de lodo de esgoto na agricultura não é permitida em culturas como olerícolas, pastagens, tubérculos e raízes, e outras, cuja parte comestível entre em contato com o solo.

Estudos tem demonstrado boa aplicação de lodo de esgoto em ensaios com: plantações florestais de *Eucalyptus grandis*, mostrando boa produção de biomassa total (SILVA & POGGIANI, 2010); plantações de café com plantas adultas da variedade Acaiá IAC-474, as quais não tiveram alterações nos nutrientes nem nas folhas e frutos pelos metais pesados, não alterando também a qualidade da bebida (MARTINS, 2005); culturas de milho tiveram bons resultados quando segundo Melo et al., (2007) com rendimento de grão superiores às apresentadas pela aplicação de adubos minerais, assim como Silva et al., (2002) também observou melhor rendimento em relação em á adubação com NPK por três anos, após uma única aplicação de lodo demonstrando seu efeito residual. Dentre outros exemplos os quais podemos citar a aplicação de lodo como boa escolha para substituição de abubação mineral, nesse trabalho faremos uma simulação com aplicação de lodo de curtume em cultura de milho para demonstrar se as amostras coletadas podem ser aplicadas e os impactos gerados pelas aplicações das mesmas. O milho foi a cultura de escolha devido a suas características serem compatíveis com as exigências descritas pela legislação, além de ser uma matéria prima produzida em larga escala em território nacional, gerando assim lucartividade e ocupação de grande extensão territorial (o que geraria utilização de grande volume de lodo), e já obtiveram

resultados positivos em estudos anteriores com aplicação de lodo de esgoto em adubação do mesmo.

Dentre as exigências nutricionais do cultivo de milho é necessário atentar-se para a extração de nutrientes do solo, tais como ferro, fósforo, manganês, zinco, boro, cobre e molibdênio (COELHO, 2006), assim como a exigência da planta em relação aos níveis de nitrogênio do solo, que segundo o mesmo autor exige diferentes níveis de adubação de acordo com os diferentes tipos de solo.

Coelho (2006) elenca alguns pontos que devem ser considerados para se realizar a adubação nitrogenada para o cultivo de milho, são eles:

- a) Condições edafo-climáticas;
- b) Sistema de cultivo (plantio direto e convencional);
- c) Época de semeadura (época normal e safrinha);
- d) Responsividade do material genético;
- e) Rotação de culturas, época e modo de aplicação;
- f) Fontes de nitrogênio;
- g) Aspectos econômicos e operacional

A adubação nitrogenada na cultura de milho é uma preocupação que deve ser levada em consideração no planejamento do manejo, levando-se em conta a dinâmica do nitrogênio no solo, apresentando-se alta complexidade e dependente de inúmeros fatores ambientais.

Desta forma, o emprego de lodo de esgoto para realizar adubação nitrogenada é uma opção viável agronomicamente, entretanto, deve-se observar os padrões e limites (citados no item seguinte, tabela 1) de concentração de substâncias inorgânicas no resíduo para o uso como fertilizante orgânico.

2.4 Determinação do Nitrogênio Total

O teor comum de N total normalmente encontrado em solos varia de 0,02% até 2,5% em turfas. Todavia, a camada superficial dos solos mais cultivados contém, normalmente, entre 0,06 % e 0,5 % de N total (Bremner & Mulvaney, 1982).

De modo geral, para materiais derivados de solos, o método mais utilizado na determinação de N total é o Kjeldahl, o qual pode ser dividido em três etapas:

- a) Digestão da amostra para converter o nitrogênio orgânico em amônio;
- b) Destilação do extrato com base forte para liberação de gás amônia;
- c) Titulação da amônia recolhida na destilação.

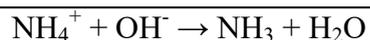
I – Digestão:

A digestão consiste na conversão do nitrogênio orgânico em amônio, por meio do aquecimento da amostra em bloco digestor. Ressalta-se que a amostra foi aquecida numa mistura contendo ácido sulfúrico, sulfato de potássio e catalisador (Bremner & Mulvaney, 1982). O sulfato de potássio tem a propriedade de aumentar o ponto de ebulição do ácido sulfúrico aumentando, desse modo a temperatura da digestão. Ainda, segundo Bremner & Mulvaney, o sulfato de potássio pode ser substituído pelo sódio; entretanto, este sal além de ser menos efetivo, provoca um aumento na intensidade dos respingos durante a digestão. A função do catalisador é aumentar o poder do ácido sulfúrico em oxidar a matéria orgânica, convertendo o nitrogênio orgânico em amônio. Os catalisadores mais utilizados são o sulfato de cobre, óxido de mercúrio e selênio, isoladamente ou em mistura, sendo o óxido de mercúrio mais efetivo (Bremner, 1982).

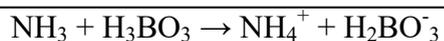
Estudos de Bremner (1960) mostraram que o fator mais importante na digestão é a temperatura, a qual é controlada pela quantidade de sulfato de potássio empregado. A temperatura na digestão deve atingir valores próximos à 390°C, mas nunca ultrapassar 400°C, tendo em vista perdas de gás amônia. Porquanto, infere-se que existe uma relação diretamente proporcional entre quantidade de produto e temperatura, ou seja, quanto maior a parcela de gramas de sulfato de potássio por mililitro de ácido sulfúrico ($K_2SO_4/mL H_2SO_4$), maior será a temperatura. À vista disso, essa relação deve ficar entre 0,2 e 0,3.

II – Destilação e Titulação:

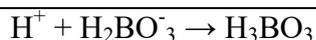
O amônico produzido na digestão é, na maioria das vezes, determinado estimulando-se a amônica liberada por destilação do extrato com base forte.



A amônia passa pelo condensador do destilador, sendo recebida em solução de ácido bórico-indicador.



A titulação é feita com ácido sulfúrico ou ácido clorídrico diluído:



2.5 Determinação de substâncias inorgânicas por espectroscopia de fluorescência de raios – X com dispersão por comprimento de onda

A busca por técnicas seletivas e econômicas tem sido fundamental para o avanço na pesquisa e desenvolvimento na área, uma vez que contribuem para o desenvolvimento de muitos campos na ciência. Isso tem colaborado para o estabelecimento de métodos analíticos sensíveis, seletivos e confiáveis (NEGATA et al., 2001). Embora muitos avanços tenham sido alcançados na Química Analítica, em muitos casos os instrumentos disponíveis não permitem uma análise com sensibilidade analítica satisfatória nem conseguem determinar traços nas amostras. É comum analisar amostras que contêm materiais que alteram sua forma original e são incompatíveis com os equipamentos disponíveis (CARASEK et al., 2002).

A técnica de espectroscopia de fluorescência de raios – X com dispersão por comprimento de onda, conhecida como WDXRF, consiste em uma análise analítica que utilizam cristais e colimadores específicos para raios-X, nos quais fazem a conversão da energia dos fótons emitidos pela amostra em pulsos elétricos, ou seja, a análise de comprimento de onda depende diretamente do ângulo que a energia está sendo empregada, conforme disseminada pela Lei de Bragg (SANTOS et al., 2013) permitindo a análise de uma vasta gama de elementos químicos.

Vários trabalhos foram descritos usando a técnica, como por exemplo a determinação de metais em cinzas de tecido vegetal, utilizando tubo de raios-X como fonte de excitação, um cristal de fluoreto de lítio na difração e um cristal cintilador sólido para detecção e medição dos raios-X difratados. Com o procedimento foi possível determinar a concentração de Mn, Co, Zn e Mo em material vegetal seco em 1958 (LAZAR & BEESON, 1958).

Esta técnica foi escolhida para a realização das análises da concentração de substâncias inorgânicas nas amostras do lodo de esgoto, pois ao empregá-la, foi possível realizar uma análise dos componentes químicos presentes na amostra sem causar a destruição ou perda do material (caso fosse necessário repetir alguma análise posteriormente), além de não ser necessária a realização de etapas de abertura de amostra por solubilidade conforme afirmado por Silva (2018).

[...] os resultados das determinações das concentrações dos elementos são confiáveis e as curvas de calibração obtidas podem ser usadas por longos períodos (Silva, 2018).

2.6 Legislações que permitem o uso de lodo de esgoto e seus derivados na agricultura

No sistema jurídico brasileiro existem leis, decretos, resoluções e instruções normativas (INs) que dispõem não somente sobre o tratamento de resíduos e sanções penais e administrativas, derivadas das condutas e atividades lesivas ao meio ambiente (Lei nº 9.605/98), mas também sobre a política nacional do meio ambiente (Lei Federal nº 6.938/81), ademais ainda há normas que versam a respeito da regulamentação de inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes destinados à agricultura (Decreto 4.954/2004, que regulamenta a Lei nº 6894/80).

As IN's visam especificar as garantias de tolerância e registro de diversos tipos de fertilizantes orgânicos (Instrução Normativa SDA nº 25/2009) e, finalmente, de estabelecer limites de agentes fitotóxicos, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas admitidas nos fertilizantes (Instrução Normativa DAS nº 27/2006). Todavia, as regulamentações do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) devem ser observadas conjuntamente às demais legislações, já que o MAPA é o órgão estatal responsável por registrar, autorizar, fiscalizar o uso de resíduos e solo agrícola (PIRES E MATTIAZZO, 2008).

A Resolução CONAMA nº 375/2006, em seu art. 1º, dispõe que:

Art. 1º Esta Resolução estabelece critérios e procedimentos para o uso, em áreas agrícolas, de lodo de esgoto gerado em estação de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, visando benefícios à agricultura e evitando riscos à saúde pública e ao ambiente.

E, é nesta resolução, que se encontram as definições adotadas por todas as instituições (públicas e privadas) que realizam tratamento de efluentes com o objetivo de utilizar o lodo de esgoto em áreas agrícolas. Além disso, firma os limites de concentração máxima permitida no lodo de esgoto ou produto derivado, conforme previsto no art. 11 desta Resolução, e, do mesmo modo, determina os aspectos que devem ser avaliados para a caracterização do lodo e de seus produtos derivados, de acordo com o art. 7º da mesma norma.

A Tabela 1 estabelece os limites de concentração máxima permitida de substâncias inorgânicas no lodo de esgoto ou dos seus produtos derivados, conforme previsto no art. 11 da Resolução CONAMA 375/2006.

Tabela 1 - Limites máximos de concentração de substâncias inorgânicas de lodos de esgoto ou produto derivado.

Substâncias Inorgânicas	Concentração Máxima permitida no lodo de esgoto ou produto derivado (mg/kg, base seca)
Arsênio	41
Bário	1300
Cádmio	39
Chumbo	300
Cobre	1500
Cromo	1000
Mercurio	17
Molibdênio	50
Níquel	420
Selênio	100
Zinco	2800

Fonte: Resolução CONAMA Nº 375/2006.

Visto os valores relacionados na tabela anterior, após a aplicação de lodo em base seca no solo, a legislação dispõe de critérios e valores limitantes para substâncias inorgânicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contamonadas por atividades exercidas pelo homem como mostra a tabela 2 (Resolução CONAMA 420/2009):

Tabela 2 - Lista de valores orientadores para solos segundo a Resolução CONAMA 420/2009.

Substância	Solo (mg. kg-1 de peso seco)			
	Prevenção	Investigação		
		Agrícola AP Max	Residencial	Industrial
Cr	75	150	300	400
Ni	30	70	100	130
Cu	60	200	400	600
Zn	300	450	1000	2000
Mo	30	50	100	120
Ba	150	300	500	750
Pb	72	180	300	900

Fonte: Resolução CONAMA Nº 420/2009

Tais valores serão comparados nos cálculos no item materiais e métodos com os valores referentes aos níveis de cromo das amostras coletadas nos curtumes descritos no trabalho, a fim de verificar se estão dentro das normas da legislação.

Já a Instrução Normativa SDA/MAPA nº 25/2009, em seu capítulo II, traz a classificação dos fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos e organominerais, os quais são subdivididos de acordo com as matérias-primas utilizadas na sua produção. A

classificação que o fertilizante orgânico proveniente do lodo de curtume da indústria de couro enquadra-se é:

II - Classe “B”: fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza matéria-prima oriunda de processamento da atividade industrial ou da agroindústria, onde, metais pesados tóxicos, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos são utilizados no processo, resultando em produto de utilização segura na agricultura (SDA/MAPA IN N°25/2009).

Carvalho et al. (2012) salientam que os fertilizantes orgânicos agem como melhoradores e/ou condicionadores no solo agrícola, pois possuem baixa concentração de nutrientes.

O objetivo do trabalho foi avaliar a viabilidade da aplicação de lodo de curtume proveniente de curtumes de duas regiões de Minas Gerais como fertilizante orgânico. Observando-se a quantidade de nitrogênio disponível para possível substituição de adubos sintéticos e análise de substâncias inorgânicas para verificação de níveis aceitáveis pela legislação com ênfase nos níveis de cromo do mesmo.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas amostras de lodo de esgoto provenientes de curtumes localizados nas cidades de Itaúna e de São Sebastião do Paraíso, ambas em Minas Gerais.

As mesmas foram coletadas em cinco pontos distintos (posteriormente homogeneizadas) nos tanques de decantação de lodo de cada curtume (FIGURAs 1 e 2) e destinadas ao laboratório do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras (DCS/UFLA) onde foram processadas para determinação de nitrogênio total e substâncias inorgânicas.

Figura 1 - Tanque de decantação de resíduos do curtume Santo Antônio, localizado na cidade de São Sebastião do Paraíso, de onde foram coletadas as amostras provenientes do mesmo.



Fonte: do autor (2019).

Figura 2 - Tanque de decantação de resíduos do curtume Santo Antônio, localizado na cidade de São Sebastião do Paraíso, de onde foram coletadas as amostras provenientes do mesmo. Vista lateral, lado esquerdo, tanque cheio.



Fonte: do autor (2019).

As amostras foram secas em temperatura ambiente (FIGURA 3) até atingir consistência para o processo de moagem (FIGURA 4).

Figura 3 - Amostra de lodo de curtume úmida em processo de secagem para posterior processamento.



Fonte: do autor (2019).

Figura 4 - Amostras de lodo dos curtumes em processo de secagem em temperatura ambiente.



Fonte: do autor (2019).

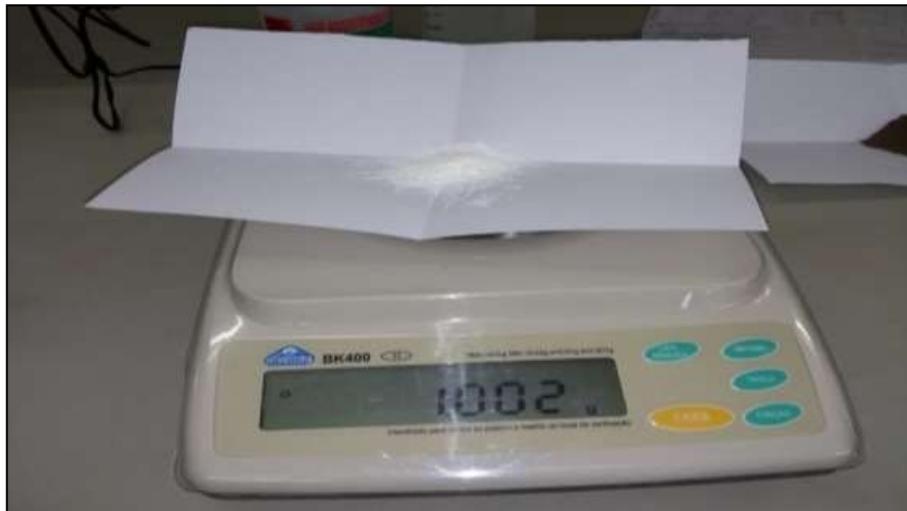
Posteriormente as amostras foram peneiradas em peneiras de nylon de 150 micrômetros de abertura. Em seguida foram retirados de cada amostra um grama para determinação de nitrogênio total. Da mesma amostra, para confecção da pastilha foram pesados nove gramas (FIGURA 5) e adicionados um grama de cera do tipo Wax da Merck (que auxilia na aglutinação da amostra, mostrado na FIGURA 6).

Figura 5 - Pesagem de 9 gramas de amostra de lodo de curtume proveniente de ambos curtumes para confecção da pastilha e posterior análise de substâncias inorgânicas de espectroscopia de fluorescência de raios - X com dispersão de comprimento de onda.



Fonte: do autor (2019).

Figura 6 - Pesagem de um grama de cera do tipo Wax da Merk para confecção da pastilha (auxilia na aglutinação da amostra).



Fonte: do autor (2019).

Seguiu-se com a homogeneização da mistura (cera e amostra), a mesma foi prensada com prensa do tipo hidráulica a 20 toneladas (FIGURA 7).

Figura 7 - Processo de prensa do tipo hidráulica a 20 toneladas para confecção das pastilhas a serem utilizadas para a análise de substâncias inorgânicas de espectroscopia de fluorescência de raios - X com dispersão de comprimento de onda.



Fonte: do autor (2019).

Pesou-se um grama de lodo (peneira de 100 mesh) e colocou em tubo digestor.

Seguiu-se com a adição de 1,1 grama (g) da mistura digestora (preparada com 100g sulfato de potássio (K_2SO_4) + 10g de sulfato de cobre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) + 1g de selênio (Se)) para cada 0,1g de lodo, sendo utilizado medida calibrada para as amostras.

Adicionou-se 3ml de ácido sulfúrico concentrado para cada 0,1g de lodo. Pois, com o aumento de ácido sulfúrico (H_2SO_4), o recomendado foi de preparar com 0,2 para não ampliar em demasia a quantidade da mistura de digestão.

O tempo de digestão da mistura girou em torno, de 45 minutos, com aumento gradual da temperatura de 0° a $200^\circ C$. Destaca-se que as laterais de sustentação dos tubos e buracos livres no bloco foram fechadas valendo-se de papel de alumínio. Nessa fase, colocou-se pequenos funis nos tubos de digestão para que o H_2SO_4 condensasse a no máximo $2/3$ da altura do tubo, a fim de se conseguir maior eficiência na digestão.

Logo em seguida, retiraram-se os funis e as tampas laterais para que houvesse o aumento de temperatura gradual para $370^\circ C$ e pudesse ocorrer a digestão por mais duas horas. Seguiu-se com o resfriamento dos tubos à temperatura ambiente. Adicionou-se lentamente, com agitação, 20 ml H_2O até que houvesse a dissolvição dos resíduos que por vezes solidificaram. Procedeu-se com a destilação.

Carregou-se o funil de adição de base do destilador, com aproximadamente 15 ml de hidróxido de sódio (NaOH) 10N. Na hipótese da quantidade de H_2SO_4 pudesse estar muito elevada, utilizaria então, cerca de 20 ml de NaOH 10N, ou, até mesmo NaOH 13N.

Adicionou-se 5 (cinco) ml da mistura ácido bórico (H_3BO_3) – indicador a um erlenmeyer de 50 ml e colocou-se abaixo do condensador do destilador. A extremidade do condensador estava com aproximadamente 4 (quatro) cm acima do nível da solução.

Abriu-se lentamente a torneira para adicionar o NaOH no tubo de digestão. Lavou-se rapidamente com água destilada. A reação tornou-se turbulenta quando o extrato não estava suficientemente frio e, também, quando o tubo de adição da base estava muito afastado do fundo do frasco. O escurecimento do extrato indicou que a neutralização do ácido foi completa (pH acima de 8,0).

Titulou-se com H_2SO_4 0,05N (1 ml de H_2SO_4 0,05 N = 0,7 mg de N-NH_4^+) ou HCl 0,07143N (1 ml de HCl = 1 mg N-NH_4^+).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Lodo de curtume como fonte de nitrogênio

Como resultados das análises para determinação de nitrogênio total das amostras de lodo de curtume obteve-se os resultados demonstrados na tabela 3.

Tabela 3 - Teor de nitrogênio total nas amostras de lodo de curtume provenientes da Curtidora Itaúna e curtume Santo Antônio obtidos através do método de Kjeldahl

Teor de nitrogênio total nas amostras de lodo de curtume provenientes da Curtidora Itaúna e curtume Santo Antônio obtidos através do método de Kjeldahl	
Amostras	Concentração (%)
Itaúna 1	5,94
Itaúna 2	5,12
Itaúna 3	5,55
Sto Antônio 1	3,95
Sto Antônio 2	3,93
Sto Antônio 3	3,87

Fonte: Do autor (2019).

Verificou-se que as amostras de lodo de curtume provenientes da Curtidora Itaúna apresentaram uma concentração média de aproximadamente 5,54% de nitrogênio total, já as amostras do curtume Santo Antônio, de aproximadamente 3,92% do mesmo. Para o cultivo de milho, por exemplo, constatou-se que para cada tonelada extraiu-se 21,7 kg de N/ha para sua produção. Caso adicionássemos a quantidade de lodo de curtume para suprir as necessidades de nitrogênio do milho correspondente ao exemplo citado anteriormente, necessitaríamos de cerca de 1,28 toneladas de lodo oriundas da Curtidora Itaúna e 1,75 toneladas do curtume Santo Antônio. Geralmente a produção de milho excede uma tonelada, o que como mostrado mais adiante pela correlação com os níveis de cromo, não corresponderia ao adequado pela legislação vigente.

4.1.1 Cálculos de nitrogênio total para possível aplicação de lodo de curtume como fertilizante no cultivo de milho

O lodo de curtume da Curtidora Itaúna apresentou média de aproximadamente 5,54% de nitrogênio total, enquanto os resultados para o curtume Santo Antônio foram de 3,92%.

Dessa forma, de acordo com os valores apresentados na tabela 3, e, estimando-se que 31% desta concentração pode ser mineralizada, conforme descrito por Boeira et al. (2002) e Carnier (2017), é necessário se quantificar o valor de $N_{\text{disponível}}$ que pode ser aplicado no solo.

Para isso utilizou-se o cálculo:

$$C_{\text{LE}} \times N_{\text{mineral.}} = N_{\text{disponível}} \rightarrow 5,54\% \times 0,31 = 1,72\% *$$

$$\rightarrow 3,92\% \times 0,31 = 1,22\% **$$

C_{LE} = Média da Concentração do LE; $N_{\text{mineral.}}$ = Porcentagem de N mineralizado;

$N_{\text{disponível}}$ = Nitrogênio disponível para ser aplicado no solo.

Sendo: * resultado das amostras provenientes da Curtidora Itaúna e ** do curtume Santo Antônio.

Com o resultado do cálculo acima, para cada tonelada de lodo considerou-se os resultados foram de aproximadamente 17 e 12 kg de $N_{\text{disponível}}$ para Curtidora Itaúna e curtume Santo Antônio, respectivamente.

4.2 Determinação do teor de substâncias inorgânicas presentes no lodo de curtume e cálculos da quantidade de cromo no solo após possível utilização do lodo como fertilizante

Nas Tabelas 4 e 5 podem ser observados os teores de substâncias inorgânicas nas amostras de lodo de curtume analisadas:

Tabela 4 - Teor de substâncias inorgânicas mensuradas nas amostras de lodo de curtume da Curtidora Itaúna através do método de espectroscopia de fluorescência de raios - X por dispersão de onda.

Teor de substâncias inorgânicas mensuradas nas amostras de lodo de curtume da Curtidora Itaúna através do método de espectroscopia de fluorescência de raios - X por dispersão de onda			
Elementos	Resultados Itaúna 1 Concentração (%)	Resultados Itaúna 2 Concentração (%)	Média
Cr	6,9800	6,8888	6,9344
Ni	0,0015	0,0014	0,00145
Cu	0,0017	0,0017	0,0017
Zn	0,0109	0,0108	0,01085
Mo	0,0000	0,0000	0,0000
Ba	0,0040	0,0040	0,0040
Pb	0,0037	0,0037	0,0037

Fonte: do autor (2019).

Tabela 5 - Teor de substâncias inorgânicas mensuradas nas amostras de lodo de curtume da curtume Santo Antônio através do método de espectroscopia de fluorescência de raios - X por dispersão de onda.

Teor de substâncias inorgânicas mensuradas nas amostras de lodo de curtume da curtume Santo Antônio através do método de espectroscopia de fluorescência de raios - X por dispersão de onda			
	Resultados Santo Antônio 1	Resultados Santo Antônio 2	
Elementos	Concentração (%)	Concentração (%)	Média
Cr	1,1290	1,0070	1,068
Ni	0,0000	0,0000	0,0000
Cu	0,0012	0,0008	0,0001
Zn	0,0118	0,0101	0,01095
Mo	0,0000	0,0000	0,0000
Ba	0,0111	0,0073	0,0092
Pb	0,0000	0,0047	0,00235

Fonte: do autor (2019)

Conforme demonstrado na tabela 3, utilizando a técnica WDXRF obteve-se uma média de aproximadamente 6,93% de Cr para Curtidora Itaúna e 1,07% para curtume Santo Antônio. Procede-se com os cálculos para equivalência do mesmo por tonelada e lodo:

1.000 kg de LC ----- 100%
X kg ----- 6,93% Cr
X = 69,3 kg Cr (Itaúna)

1.000 kg de LC ----- 100%
X kg ----- 1,07% Cr
X = 10,7 kg Cr (Sto. Antônio)

Como um dos focos do trabalho foi a avaliação dos teores de cromo nas amostras de lodo de curtume, para verificar se a quantidade de cromo no solo era aceitável nas especificações estabelecidas pela legislação (Resolução CONAMA n°420/2009), simulou-se os cálculos da quantidade do mesmo em um hectare de solo fertilizado com o lodo de curtume:

69,3 kg de Cr/ ha	ha---10000 m ² x 0,2 m = 2000 m ³
69,3 kg = 69,3x10 ⁶ mg Cr	2000 m ³ = 2x10 ³ m ³ = 2x10 ⁶ dm ³
	69,3x10 ⁶ mg Cr/ 2x10 ⁶ dm ³
	69,3 mg Cr/ 2 dm ³
	69,3 mg/ 2 kg = 34,25mg de Cromo/kg de solo

10,7 kg de Cr/ ha	$ha \rightarrow 10000 \text{ m}^2 \times 0,2 \text{ m} = 2000 \text{ m}^3$
$10,7 \text{ kg} = 10,7 \times 10^6 \text{ mg Cr}$	$2000 \text{ m}^3 = 2 \times 10^3 \text{ m}^3 = 2 \times 10^6 \text{ dm}^3$
	$10,7 \times 10^6 \text{ mg Cr} / 2 \times 10^6 \text{ dm}^3$
	$\frac{10,7 \text{ mg Cr}}{2 \text{ dm}^3}$
	$10,7 \text{ mg} / 2 \text{ kg} = \mathbf{5,35 \text{ mg de Cromo/kg de solo}}$
	34,25 mg Cr/ kg (Itaúna)

Observa-se que, a partir dos cálculos, a aplicação do lodo de curtume em solo baseando-se no teor de cromo permitido pela legislação, não seria viável. Pois, com a aplicação de pouco mais de duas toneladas do lodo de curtume proveniente da Curtidora Itaúna por exemplo, excederíamos os níveis aceitáveis de cromo estabelecidos na legislação para teores de cromo em níveis de prevenção, que é de 75 mg/kg de solo (Resolução CONAMA nº420/2009). Já para o curtume Santo Antônio, os níveis de cromo no solo seriam excedidos com a adição de cerca de 14 toneladas de lodo de curtume. Quanto aos demais elementos segue-se a mesma linha de raciocínio, pois cada um têm sua relevância devido aos danos ambientais que os mesmo podem gerar em excesso no solo. Uma vez que, o trabalho deu ênfase na análise de cromo e por isso os cálculos foram demonstrados para o mesmo.

5 CONCLUSÕES

Conclui-se que o trabalho desenvolvido com as amostras de lodo de curtume foi válido para mostrar que há possibilidade de reaproveitamento de tais resíduos para fins agrícolas. Porém, vê-se a necessidade de estudos mais completos, abrangendo maior número de lotes de lodos e curtumes de outras regiões, assim como análises de outros elementos químicos presentes no lodo, tanto benéficos como os potencialmente tóxicos.

Em relação aos níveis de nitrogênio, determinados pelo método de Kjeldahl, observou-se que as amostras da Curtidora Itaúna obtiveram média maior que as do curtume Santo Antônio. Já em relação as quantidades de cromo, encontradas através da técnica de WDXRF, foram menores para as amostras provenientes do curtume de Santo Antônio em relação a Curtidora Itaúna. Quanto aos níveis de nitrogênio disponíveis o lodo de curtume analisado no trabalho seria uma boa fonte para substituir adubos sintéticos na produção agrícola. No entanto, correlacionado as mensurações de substâncias inorgânicas presentes no mesmo, como por exemplo, em relação aos níveis de cromo, não seria possível utilizá-los, pois a quantidade necessária para adubação excederia os valores estipulados pela legislação.

O lodo de curtume ainda encontra-se como um problema relacionado à poluição ambiental, pois a produção da indústria coureira gera um grande volume de tal material que ainda é descartado em aterros sanitários e não há um tratamento adequado para o mesmo em algumas regiões.

Cabe aos químicos buscarem novas alternativas para tratamento das substâncias inorgânicas presentes no lodo de curtume para melhor aproveitamento do mesmo com menor impacto ambiental, buscando sempre alternativas economicamente viáveis para seu reaproveitamento.

Recomenda-se melhor monitoramento dos curtumes e fiscalização dos resíduos destinados aos aterros sanitários municipais.

REFERÊNCIAS

- ANDERSON, R A. “**Chromium, glucose intolerance and diabetes**”. J. Am. Coll. Nutr., 17(6):548, 1998
- BARCELOUX, D G. “**Chromium**” J Toxicol, Clin. Toxicol., 37(2):173, 1999.
- BERTON, R. S.; NOGUEIRA, T. A. R. Uso de lodo de esgoto na agricultura. In: COSCIONE, A. R.; NOGUEIRA, T. A. R.; PIRES, A. M. M. (Org.). **Uso agrícola de lodo de esgoto**. Botucatu: FEPAF, 2010. p. 31-50.
- BETTIOL, W., CAMARGO, O A. A disposição de lodo de esgoto em solos agrícolas. In: **Lodo de esgoto impactos ambientais na agricultura**. Jaguariúna: Embrapa – Meio Ambiente, cap. 2, p. 25-36, 2006.
- BRASIL. Decreto nº. 4.954, de 14 de Janeiro de 2004. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 15 de jan. 2004. Seção 1, p. 2. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Decreto/D8384.htm#art2. Acesso em: 21/11/2018
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 46, DE 22 DE NOVEMBRO DE 2016. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-46-de-22-11-2016-fert-minerais-dou-7-12-16.pdf>. Acesso em: 21/11/2018
- BREMNER, J.M. e MULVANEY, C.S. (1982) Nitrogen-Total. In: **Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties**, Page, A.L., Miller, R.H. and Keeney, D.R. Eds., American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 1982. p. 595-624.
- CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Ed.). **Fertilidade do Solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 551-594.
- CARNIER, Ruan **Taxa de mineralização e compartimentos de Nitrogênio em resíduos orgânicos**. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Agricultura Tropical e Subtropical. Instituto Agronômico. Campinas, 2017.
- CARVALHO, N.L.; ZABOT, V. **Nitrogênio: Nutriente ou poluente?** Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental. v.6, n.6, p.960– 974, 2012.
- CASTILHOS, D. D.; TEDESCO, M. J.; VIDOR, C. **Rendimentos de culturas e alterações químicas do solo tratado com resíduos de curtume e cromo hexavalente**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG, v. 26, n. 4, p. 1083-1092, jun. 2002.
- CARASEK E.; TONJES, J. W.; SCHARF, M. Pré-concentração de chumbo e cádmio em um sistema de micro extração líquido-líquido e determinação por Espectrometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, v. 25 n. 5, p. 748-752, 2002.

COELHO, A.M. **Nutrição e adubação do milho**. Sete Lagoas - MG: Embrapa Meio Ambiente, 2006. 10p. (Embrapa Meio Ambiente. Circular Técnica, 78).

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **CETESB. LODOS DE CURTUMES – CRITÉRIOS PARA O USO EM ÁREAS AGRÍCOLAS E PROCEDIMENTOS PARA APRESENTAÇÃO DE PROJETOS /P 4.233/set/99**.

Conselho Nacional do Meio Ambiente. CONAMA. **Resolução n.º 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, e dar outras providências.

COTTON, F A & WILKINSON G. *Advanced inorganic chemistry*. 6º ed. New York, John Wiley & Sons, 1999.

KOTA'S J & STASICKA, Z. "**Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation**". *Environ. Pollut.*, 107:263, 2000.

LAZAR, V. A.; BEESON, K. C. The determination of copper and molybdenum in plants by X-ray spectrography. **The Journal of AOAC International**, v. 41, n. 2, p.417- 419, 1958.

MARTINS, D R., CAMARGO, O A., BATAGLIA D C. Qualidade do grão e da bebida em cafeeiros tratados com lodo de esgoto. **Bragantia**, Campinas, V. 64, n. 1, p. 115-126, 2005.

MARTINS, V. **Eficiência agrônômica de hidrolisado de couro e resíduo de curtimento**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MATOS W. O. **Estudos de procedimentos analíticos para determinação de Cr (III) e Cr (VI) em amostras sólidas**. São Carlos, UFSCar, 2006.

MELO, W J et al. Nickel in the a tropical soil treated with sewage sludge and cropped with maize in a long-term field study. **Soil Biology & Biochemistry**, Elmsford, v.39, p. 1341-1347, 2007.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília: MAPA, 2017.*

MOSIER, A. R.; WASSMANN, E.; VERCHOT, L.; KING. J.; PALM, C. **Methane and nitrogen oxide fluxes in tropical agricultural soils: sources, sinks and mechanisms**. *Environment, Development and Sustainability*, Dordrecht, v. 6, n. 1/2, p. 11-49, Mar. 2004.

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Métodos Matemáticos para Correção de Interferências Espectrais e Efeitos Interelementos na Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios-X. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 531-539, 2001.

NOGUEIRA, T A R et al., Nickel in soil and maize plants grown on oxisol treated over a long time with sewage sludge. **Chemical Speciation and Bioavailability**, Surrey, v.21, p. 165-173, 2009

PRATT, C.W.; CORNELT, K. **Bioquímica Essencial**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2006.

PIRES, A. M. M.; MATTIAZZO, M. E. **Avaliação da viabilidade do uso de resíduos na agricultura**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2008. 9p. (Embrapa Meio Ambiente. Circular Técnica, 19).

RICHENS, D T. The Chemistry of aquaions synthesis, structure and reactivity. **1ºed. Chichester, John Wiley & Sons, 1997.**

SANTOS, E. S. et al. **Espectrometria de fluorescência de raios-X na determinação de espécies químicas**. Enciclopédia Biosfera, 9:3413-3432, 2013.

SILVA, Ceel Daniel da. **Avaliação do método de correção do efeito de matriz por coeficientes de influência empíricos em WDXRF para analisar terras raras em rejeito da cassiterita**. 2018. 37 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2018.

SILVA, J E., RESCK, D V S., SHARMA, R D. Alternativa agronomica para o bio sólido produzido no distrito federal I: efeito na produção de milho e adição de metais pesados, em latossolo no cerrado. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 29, n.s.p.487-495, 2002.

SILVA, P H M., POGGIANI, F. **Lodo de esgoto tratado (bio sólido) em plantações florestais**. Disponível em: www.ipef.br/silvicultura/lodo.asp.aps Acesso em 09 de dezembro de 2019.

SHRIVASTAVA, R., UPRETI, R K., SETH, P K & CHATURVEDI U C. **“Efeets of chomium on the imune system”** FEMS Immunol. Med. Microbiol, 34.1. 2000