

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE - UFF
INSTITUTO DE QUÍMICA
BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

RUTH COSTA SANTOS

**IMPLEMENTAÇÃO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE SULFATO
E SILÍCIO EM LIXIVIADO ORIUNDO DE COLUNAS DE SOLO**

Niterói
2018

RUTH COSTA SANTOS

**IMPLEMENTAÇÃO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE SULFATO
E SILÍCIO EM LIXIVIADO ORIUNDO DE COLUNAS DE SOLO**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao curso de Bacharelado em
Química Industrial, como requisito parcial
para conclusão do curso.

Orientadora:
Prof.^a Raquel Andrade Donagemma

Niterói
2018

S237 Santos, Ruth Costa

Implementação de metodologia para determinação de sulfato e silício em lixiviado oriundo de colunas de solo / Ruth Costa Santos. – Niterói: [s.n.]; 2018.

48 f.

Trabalho de Conclusão de Curso – (Bacharelado em Química Industrial) – Universidade Federal Fluminense, 2018.

1. Silício. 2. Sulfato. 3. Lixiviação. 4. Água residual. 5. Mineração. 6. Areia. 7. Espectrofotometria 8. Impacto ambiental. I. Título.

CDD.: 553.6

Ficha catalográfica elaborada pela UFF/SDC/Biblioteca Central do Valonguinho-CRB7/3780- Nahara C. S. de Lima

RUTH COSTA SANTOS

**IMPLEMENTAÇÃO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE SULFATO
E SILÍCIO EM LIXIVIADO ORIUNDO DE COLUNAS DE SOLO**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao curso de Bacharelado em
Química Industrial como requisito parcial
para conclusão do curso.

Aprovada em 04 de DEZEMBRO de 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Raquel Andrade Donagemma (Orientadora) – UFF

Prof.^a Dr.^a Aída Maria Bragança Bittencourt Filha – UFF

Prof.^a Dr.^a Sílvia Maria Sella – UFF

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois não tenho dúvidas de que foi por meio Dele, por Ele, e para honra Dele que cheguei até aqui.

Agradeço a minha família, aos meus pais, Mauricéa e Roberto por possibilitar os meios, além de todo apoio necessário para que eu realizasse essa conquista, e meu irmão, Paulo Roberto, por todo incentivo, ajuda e apoio durante todo esse trajeto. Obrigada por todo esforço, por cada oração, cobranças e incentivos.

Agradeço a Universidade Federal Fluminense, em especial ao Instituto de Química, por fornecer profissionais aptos a transmitir vastos conhecimentos a todos que ao ingressarem na universidade buscam com ardente desejo o conhecimento. Além disso, proporcionar a realização do curso, bem como de conhecer pessoas tão incríveis, alunos, professores, dentre os quais destaco minha orientadora, e funcionários como Davi.

Agradeço a Professora Raquel por me fornecer este projeto, pela orientação e disponibilidade, além de todo empenho, apoio e compreensão.

Agradeço aos meus parentes por orarem por mim, e por todo apoio emocional e incentivos fornecidos ao longo do curso.

Agradeço as minhas amigas de faculdade, Carolaine, Juliana e Mayara por toda paciência, apoio, incentivo, motivação, cobranças, acompanhamento e desespero no decorrer desses anos de estudo juntas.

Agradeço a minhas amigas, Alinne, Esther, Gabriella, Luane, Thais e Yasmim, que mesmo de longe, acompanharam todo o processo de formação e me apoiaram principalmente em oração.

Agradeço aos irmãos da minha igreja local, Congregacional em Senador Camará, meus irmãos do grupo de estudo Romanos, e todo corpo de Cristo que me sustentou em oração.

Sem a ajuda de Deus e de vocês, tenho certeza, essa conquista não seria possível.

“Porque Dele e por Ele, e para Ele, são todas as coisas; glória, pois, a Ele Eternamente. Amém.” – Romanos 11:36

Soli Deo Gloria

Você não pode ser qualquer coisa que desejar ser, mas pode ser tudo que Deus quer que você seja.

Max Lucado

RESUMO

A atividade de mineração de areia gera diversos impactos ambientais, tais como a elevação do nível freático na região das cavas e comprometimento da qualidade da água, tornando-a imprópria para o consumo. Uma grande preocupação é que após a desativação das minas, as águas que preenchem as cavas de mineração tornam-se ácidas devido a exposição dos sedimentos sulfetados. As águas de cava da extração de areia do distrito areeiro de Seropédica – Itaguaí, localizado no Rio de Janeiro, são ricas em sulfato e silício, além de apresentar acidez elevada. Essas águas aplicadas aos solos podem ser benéficas ou prejudiciais. Estudos comprovam que o silício presente em solos é benéfico para cultivos, auxiliando no crescimento de plantas acumuladoras de silício, bem como na produtividade e qualidade do solo. Já o sulfato acumulado em solos resulta no empobrecimento de nutrientes no solo, uma vez que favorece a lixiviação de íons. O objetivo deste trabalho é implementar uma metodologia para determinar sulfato e silício em lixiviados de colunas de solo tratados com as águas de cava, uma vez que está sendo avaliada o reaproveitamento dessa água para fins de irrigação. Foi utilizada uma metodologia simples na determinação de sulfato, que consiste na formação de uma solução coloidal a partir do acréscimo de uma solução de bário a amostra e determinação espectrofotométrica. Já para determinar silício, a técnica utilizada é conhecida como azul de molibdênio, e consiste na formação de um complexo, seguida por uma reação colorimétrica por meio de um agente redutor que confere cor azul a solução. Ambos os métodos foram implementados e puderam ser aplicados na quantificação do sulfato e silício nos lixiviados. Os limites de detecção e quantificação obtidos para o método do sulfato e do silício variaram entre 2 mg L^{-1} e 5 mg L^{-1} e $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente.

Palavras-chave: Sulfato. Silício. Água residuária. Mineração de areia. Lixiviado.

ABSTRACT

The sand mining activity creates a lot of environmental problems such as the increasement of water level in sand extraction lagoons and also implicate in water's quality, turning it unfit for consumption. A big issue is that after deactivate mines, the water's that fill the sand extraction lagoons became acid due to exposure of sulphated sediments. The water from sand extraction lagoons of the sand district Seropedica – Itaguaí in Rio de Janeiro, is full of sulphate and silicon and also have a high acidity. This water's when applied to soils can bring benefits or they could be harmful. Studies show that silicon is beneficial to crops, helping to grow up silicon accumulating plants, as well as productivity and quality of the soil. Already, the sulphate accumulated in soils results in poor soils of nutrients, once they favor leached of ions. The objective of this work was to implement a methodology to determine sulphate and silicon in leached of soil columns treated with wastewater, once the reuse of this water for irrigation is being evaluated. An easy methodology for sulphate determinate it was used, that consists in added to the sample a barium solution that forms a colloidal solution, that will be determinate in spectrophotometry. About the silicon determinate, it was used a method knowledge as molybdenum blue, that consists in a complex formation, followed by a colorimetric reaction using a reducing agent that gives the blue color for the solution. The sulphate and silicon determinates could be applied in the leached of water from sand extraction. The limits of detection and quantification obtained for sulphate method and silicon method varied between 2 mg L^{-1} and 5 mg L^{-1} , and $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ and $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ respectively.

Keywords: Sulphate. Silicon. Wastewater. Sand mining. Leached.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Colunas de Lixiviado	29
Figura 2 - Tratamento da Matéria Orgânica para Determinação de Sulfato	30
Figura 3 - Preparo da Curva Analítica de Sulfato	31
Figura 4 - Preparo da Amostra para Determinação de Sulfato.....	31
Figura 5 - Preparo da Curva Analítica de Silício.....	32
Figura 6 - Curva de Calibração para Determinação de Sulfato.....	34
Figura 7 - Lixiviado Tratado com Hipoclorito de Sódio e Lixiviado Tratado com Hipoclorito de Sódio e Filtrado.....	37
Figura 8 - Curva de Calibração para Determinação de Silício	40

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Desvio Padrão Combinado	33
Equação 2 - Teste T	33
Equação 3 - Limite de Detecção	35
Equação 4 - Limite de Quantificação	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização Química do Planossolo Háplico de Seropédica da Camada 0-20 cm	28
Tabela 2 - Textura do Planossolo Háplico da Camada 0-20 cm	28
Tabela 3 - Composição Química da Água Aplicada na Irrigação do Experimento	28
Tabela 4 - Parâmetros analíticos na quantificação de sulfato pelo método turbidimétrico por espectrofotometria	35
Tabela 5 - Repetibilidade para o Sulfato no Método Turbidimétrico por Espectrofotometria	35
Tabela 6 - Concentrações de Sulfato (n=3) Após Tratamento da Matéria Orgânica	36
Tabela 7 - Resultados da Determinação de Sulfato	38
Tabela 8 - Volume de Água e Massa de Sulfato Adicionado nas Colunas	38
Tabela 9 - Parâmetros Analíticos para o Método do Azul de Molibdênio para Determinação de Silício por Espectrofotometria	40
Tabela 10 - Média e Desvio Padrão dos Resultados de Silício Obtidos pelos Lixiviados Descantados e Filtrados e T Calculado.....	41
Tabela 11 - Resultados da Determinação de Silício	41
Tabela 12 - Volume de Água e Massa de Silício Adicionado nas Colunas	42

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	Águas de Cava	15
2.2	Solo	16
2.2.1	<u>Matéria Orgânica</u>	17
2.2.2	<u>Nutrientes</u>	18
2.3	Silício	19
2.3.1	<u>O Silício no Solo</u>	19
2.3.2	<u>Métodos para Determinação de Silício em Amostras de Água e lixiviado</u>	20
2.4	Sulfato	22
2.4.1	<u>Sulfato no Solo</u>	22
2.4.2	<u>Métodos para Determinação de Sulfato em Amostras de Água e lixiviado</u> ...	23
2.5	Estudo de Colunas de Lixiviados de Solo	24
3	OBJETIVOS	26
3.1	<u>Objetivo Geral</u>	26
3.2	<u>Objetivo Específico</u>	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1	Reagentes	27
4.2	Instrumentação e Materiais auxiliares	27
4.3	Amostragem	27
4.4	O Experimento com Colunas	29
4.5	Determinação de Sulfato	30
4.5.1	<u>Preparo da Amostra para Determinação de Sulfato</u>	30
4.5.2	<u>Determinação do Sulfato</u>	31
4.6	Determinação de Silício	32
4.6.1	<u>Preparo da Amostra para Determinação de Silício</u>	32
4.6.2	<u>Determinação do Silício</u>	32
4.7	Tratamento de Dados	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	Determinação de Sulfato	34
5.1.1	<u>Parâmetros Analíticos na Determinação de Sulfato</u>	34
5.1.2	<u>Avaliação do Preparo da Amostra na Determinação de Sulfato</u>	36
5.1.3	<u>Análise de Sulfato nos lixiviados</u>	37
5.2	Determinação de Silício	39
5.2.1	<u>Parâmetros Analíticos na Determinação de Silício</u>	39
5.2.2	<u>Avaliação do Preparo da Amostra na Determinação de Silício</u>	40
5.2.3	<u>Análise de Silício nos lixiviados</u>	41
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	43
	REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

As águas subterrâneas preenchem as cavas produzidas pela extração de areia, e removem as camadas superficiais de areia. Apesar das águas subterrâneas serem caracterizadas por ter uma composição química de baixa variação, o processo de extração de areia provoca a oxidação de sedimentos reduzidos, que acabam por reduzir o pH e aumentar a concentração de sulfato nas águas (MARQUES et al., 2011).

Teoricamente, por serem provenientes de uma mesma origem, as águas das lagoas de cavas e poços, deveriam apresentar o mesmo comportamento e mesma composição química ao longo do tempo. Contudo, isso não é observado, sendo, portanto, a extração de areia responsável pelas mudanças nos parâmetros físico-químicos, como pH, Eh e condutividade, que afetam diretamente, a composição química e características dessas águas. No geral, é observado que as águas de cavas possuem altas concentrações de sulfato, silício (Si) e sódio (Na) (TUBBS et al., 2011).

As propriedades das águas de cava do distrito areeiro entre Seropédica e Itaguaí vem sendo avaliadas de forma a incentivar o seu reaproveitamento. O estudo em colunas de solo permite avaliar se a água residuária de cava pode ser usada para fins de irrigação, pois avalia se as características do solo são mantidas, se ocorrerá alterações, bem como avalia o crescimento das plantas e se ocorrerá lixiviação ou retenção de íons no solo.

A escassez de recursos hídricos e a necessidade de aumentar a produção de alimentos, fibras, agroenergia e outros produtos agropecuários para atender o crescimento da população mundial requer cada vez mais a busca de outras fontes de água para fins de irrigação. A questão do comportamento da água de irrigação no solo é bem complexa pois não depende somente das características da água, mas também da frequência de irrigação e do tipo de solo pois as características do solo influenciarão nos fenômenos de troca de íons e são os mais variados.

Outro problema é que no Brasil é comum a ocorrência de altos índices de solos ácidos devido à grande taxa pluviométrica que leva a lixiviação das bases trocáveis, sendo necessário o uso eficiente de corretivos e fertilizantes como alternativa na correção da acidez. Aproximadamente 40% da produtividade da cultura brasileira é reduzida à metade devido aos efeitos provocados pela acidez aos solos no que tange o desenvolvimento de plantas (MALAVOLTA, 1984).

Para corrigir o pH ácido da maioria dos solos brasileiros, ocasionado pelo alto regime de chuvas, emprega-se, de forma mais corriqueira, rochas carbonatadas moídas

(PRADO, 2000). Contudo, tem sido observado uma atuação efetiva sobre a correção de acidez do solo, ao adicionar ao solo materiais silicatados, que além de corrigir o pH, neutraliza o alumínio e também interage com nutrientes como o fósforo, aumentando assim a concentração desses nutrientes no solo, promovendo a disponibilidade desses para absorção pelas plantas (MENEGALE et al., 2015).

A adição de ânions como o silicato promove uma competição com o fósforo, reduzindo significativamente sua adsorção nas cargas positivas dos coloides. Além disso é possível observar que a resistência ao ataque de patógenos, bem como a produtividade e qualidade do cultivo aumentam. Principalmente em cultivos de arroz, milho, sorgo e outras espécies acumuladoras de Silício (GUTIERREZ et al., 2011).

Outro fator que prejudica potencialmente cultivos é o acúmulo de sulfato no perfil de solos, pois assim como a acidez, altas concentrações de sulfato favorecem a lixiviação de íons, o que resulta em um empobrecimento do solo, uma vez que este não consegue reter nutrientes, limitando assim a disponibilidade de nutrientes essenciais e benéficos às plantações (RAIJ, 1991). Essa Limitação ocorre quando o sulfato está em baixas concentrações, o que ocorre principalmente em solos tropicais, onde é característico baixas concentrações desse íon (ZAIA et al., 2006).

Sendo assim, este trabalho buscou determinar quantitativamente o sulfato e silício em lixiviados oriundos de coluna de solo percoladas com a água de cava provenientes de mineração de areia do distrito areeiro da Piranema, localizado entre os municípios de Seropédica – Itaguaí, no Rio de Janeiro.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Águas de Cava

As águas de cava são provenientes do processo de extração de areia. Quando a areia da superfície é removida cavidades são formadas, e estas, são então preenchidas por águas subterrâneas (MARQUES et al., 2011). Apesar das águas de cava ser originada de águas subterrâneas, elas apresentam composição química e parâmetros físico-químicos bem distintos. As águas subterrâneas possuem uma composição química de baixíssima variabilidade, uma vez que há pouco movimento nessas águas, sendo muito lenta a dispersão e difusão dessa água, já as águas de cava apresentam uma composição química variável (CUSTÓDIO & LLAMAS, 1983).

A atividade de mineração de areia forma um aquífero livre, com uma grande movimentação e dispersão, que promove um processo oxidativo em seus sedimentos, e faz com que as águas de cava possuam um pH ácido, e também altas concentrações de íons sulfato (MARQUES et al., 2011). A formação original dos depósitos de areia se dá em ambientes redutores de linhas de costa e mangues, formando sulfetos. No processo de mineração, principalmente a partir da lavra, devido a exposição dos sedimentos, os sulfetos são oxidados aumentando a concentração de íons sulfato na água, e isso aumenta de forma significativa os minerais alumino-silicáticos que vão sendo dissolvidos, tendo por consequência, o aumento também dos íons alumínio nas águas (TUBBS et al, 2011). Além disso, os procedimentos de extração de areia culminam para um lençol freático rebaixado e exposto, sujeito a contaminações e evaporação, e ainda uma paisagem descaracterizada (MARQUES et al., 2011). A qualidade das águas de cava é comprometida principalmente pelo risco de contaminação por óleo combustível, resíduos industriais, e ainda óleo das máquinas de escavação (MARQUES et al., 2008).

As cava que sofrem maiores impactos são as mais rasas que por estarem mais expostas correm maiores riscos de contaminação tanto pela ação do homem, como também através da mistura das águas de cava próximas, pois o processo de extração de areia pode alterar o fluxo d'água fazendo com que as águas de cava próximas se encontrem (CUSTÓDIO & LLAMAS, 1983).

2.2 Solos

A definição de solos nos diz que são sistemas abertos entre geossistemas variados, e que se encontram sob transformação constante de matéria e energia, fazendo dos solos sistemas dinâmicos, cuja formação é dada pela interação de componentes do ambiente ao longo tempo, podendo ser descrito como uma função de material de origem, relevo, organismos, vegetação e tempo (SANTOS et al., 2018). Os solos são de extrema importância para a manutenção da vida na terra, o mau uso dos solos pode levar a contaminação de fontes de água, como rios e lagos, e até mesmo a contaminação dos próprios solos, afetando assim a vida.

Descrito como um material macio e solto encontrado na crosta da terra, formado por água, ar, material mineral e material orgânico, o solo exerce cinco funções de extrema importância no ambiente, e são elas: fornece água e nutrientes promovendo o crescimento de plantas; realiza manutenção e distribuição de água, realiza a reciclagem de nutrientes, é o habitat de organismos vivos e mortos, que conferem características específicas aos solos, além de fornecer material de alvenaria, os solos são as bases utilizadas para as alvenarias, sendo, portanto, a base para estrada, casas e diversas construções (COELHO et al., 2013).

Os solos são formados pela decomposição de rochas, e essa decomposição leva a formação de pequenas partículas minerais que se misturam a partículas orgânicas, cuja composição e formação é influenciada por diversos fatores, como o clima, microrganismos, relevo e o tempo. As partículas minerais são as responsáveis por garantir características específicas aos solos, separando-os pelo tamanho. A areia é a maior delas, cujas dimensões ficam entre 2,0 a 0,05 mm. O silte é um pouco menor que a areia, e já não é possível vê-lo a olho nu, pois seu tamanho varia entre 0,05 a 0,002 mm. E a menor classe de partículas é a argila, cujas dimensões são menores que 0,002 mm, e confere ao solo pegajosidade (COELHO et al., 2013).

Os solos podem ter seus poros bloqueados quando há argila dispersa, e dessa forma a água no solo é redistribuída ou armazenada, formando superfícies compactadas, que são funcionalmente indesejáveis (TISDALL et al., 1982).

Os fatores de maior influência na qualidade solo são distribuição e tamanho dos poros, pois afetam de forma direta a passagem de água e aeração, afetando assim a distribuição das partículas, densidade do solo pelo conteúdo de água presente, e dificulta o enraizamento e, por conseguinte o crescimento de plantas, além da estabilidade dos agregados. É imprescindível se pensar em formas de melhorar a conservação e manutenção do

solo, fornecendo os atributos fundamentais, de forma a garantir solos ricos capazes de ser produtivamente competitivos (STEFANOSKI et al., 2013).

2.2.1 Matéria Orgânica

O solo é composto por diferentes espécies vegetais e animais, que são os responsáveis pela matéria orgânica contida no solo. É definida por todo material orgânico, vegetal e animal. A matéria orgânica provém principalmente da vegetação (CUNHA et al., 2015). Fundamental para o bom funcionamento de ecossistemas, a matéria orgânica do solo é de grande importância e seus efeitos sob o ambiente estão estritamente relacionados com a alta reatividade dessa matéria e suas características físico-químicas (MELO et al., 2009).

A parte orgânica do solo é constituída por resíduos em decomposição de plantas e animais, produtos oriundos de organismos vivos, e até mesmo material orgânico morto, de alta complexidade, ao qual denominamos de biomassa. Presente superficialmente, a maior parte dos solos possui pouca matéria orgânica, cerca de 1 a 6%. Contudo existem solos que são somente formados por matéria orgânica, chamados de organossolos (COELHO et al., 2013).

Podemos dividir os tipos de matéria orgânica em três: matéria orgânica particulada, que consiste em um material orgânico pouco decomposto, apresentando ainda características dos organismos pelos quais foi formada; a matéria orgânica associada a minerais cujo principal componente é a matéria húmica que proporciona a formação de complexos organominerais, fazendo com que a matéria orgânica do solo fique mais estável e menos sensível a manutenção do solo; e matéria orgânica dissolvida que é a fração orgânica solúvel no solo, tendo em sua composição desde substâncias húmicas de alta complexidade, a polissacarídeos e ácidos simples (MELO et al., 2009).

Considerada um indicador de qualidade do solo, a interação da matéria orgânica com os componentes do solo atua de forma direta na manutenção de água, no pH, na densidade, mineralização, adição de metais pesados, agroquímicos, pesticidas, capacidade de troca catiônica, infiltração, aeração e atividade microbiana (CUNHA et al., 2015).

Nos processos de decomposição, a biomassa microbiana é de extrema importância, ela é uma fonte de nutrientes variados para as culturas, além disso, é por meio dela que ocorre a estabilização de agregados do solo e a formação da matéria orgânica humificada (MELO et al., 2009).

A influência da matéria orgânica sobre características e atributos biológicos do solo está ligada ao fornecimento de carbono, energia e nutrientes para os microrganismos (BAYER et al., 2008).

A composição da matéria orgânica morta do solo é de cerca de 90% (m/m) sendo cerca de 52 a 58% de C e 34 a 35% de O, e logo em seguida as maiores concentrações são de N e H com aproximadamente 3,3 a 7%. Já o S e o P ocorrem em baixíssimo percentual, menos de 2%. Essa composição tem como principal fator a natureza primária do resíduo vegetal, e ela influi sobre a disponibilidade de nutrientes no solo de forma direta e indireta, devido as suas reações de troca, adsorção solubilização e sorção, bem como ao fato dessa matéria ser fonte energética (MELO et al., 2009).

2.2.2 Nutrientes

Nutrientes são elementos químicos que ocorrem na natureza. Os nutrientes se dividem em dois grupos: orgânicos e minerais. Nutrientes orgânicos correspondem a 90-95% da matéria seca e fazem parte de compostos orgânicos, sendo eles carbono, hidrogênio e oxigênio. Já os nutrientes minerais são aqueles encontrados em solos, sendo tidos como essenciais, isto é, sem estes não seria possível o desenvolvimento das plantas (BRASIL et al., 1999).

O equilíbrio dos nutrientes, bem como sua disponibilidade está diretamente associado a fertilidade do solo. A presença de coloides afeta a retenção dos nutrientes devido a atração eletromagnética que exercem, afetando fatores como a soma de bases trocáveis, capacidade de troca catiônica e saturação de bases, tendo, portanto, grande importância na produção agrícola. Logo, a fertilidade do solo é avaliada a partir da disponibilidade de micro e macro nutrientes, a relação entre esses nutrientes e a acidez do meio (SENGIK, 2003).

Uma das classificações empregadas aos nutrientes é classificação entre micro e macro nutrientes. Os macronutrientes são aqueles absorvidos e exigidos em quantidades superiores aos demais como: Nitrogênio (N), fósforo (P), enxofre (S), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg). Por sua vez, os micronutrientes são exigidos em quantidades inferiores, sendo: ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn), cobre (Cu), boro (B), molibdênio (Mo) e cloro (Cl). Outra classificação usualmente empregada é quanto a essencialidade ou não dos nutrientes. O fato de um nutriente estar presente no tecido vegetal não quer dizer que este seja fundamental para a nutrição de um cultivo, dessa forma, é preciso separar elementos

que são essenciais ao solo daqueles que são apenas benéficos, mas não essenciais (MENDES, 2007).

Um dos principais nutrientes presentes no solo é o nitrogênio, 90% desse nutriente está na camada superficial do solo na forma orgânica, dentro deste percentual, mais de 95% deste nitrogênio é proveniente de aminoácidos, amino açúcares e ácidos nucleicos (ANDERSON et al., 1989). Os aminoácidos, compostos peptídicos e as proteínas, são os principais responsáveis pela manutenção do nitrogênio orgânico do solo, e tem sua origem principalmente dos vegetais, tendo grande importância a ação microbiana na biomassa, uma vez que ela fornece uma gama de compostos bioquímicos encontrados na matéria orgânica do solo, conferindo assim outros nutrientes (MELO et al., 2009). A biomassa microbiana presente no solo depende do clima e das práticas de cultivo aplicadas ao solo, e ela confere a matéria orgânica do solo de 0,2 a 6% do C orgânico presente no solo (INSAM, 1996).

Outro nutriente de extrema importância é o fósforo, cerca de 75% desse nutriente está presente na camada superficial do solo na forma orgânica (STEVERSON, 1994).

Além do N e P, temos o enxofre como um nutriente de alta relevância, cuja forma orgânica está presente na camada superficial dos solos. O enxofre encontrado é encontrado de em proporções iguais, estando diretamente ligado ao carbono ou diretamente ligado ao oxigênio, entretanto, por apresentar maior transitoriedade, o S ligado ao O é de grande valor na mineralização, ainda mais a curto prazo (STEVERSON, 1994).

É no solo que as plantas encontram os nutrientes para absorver e se desenvolver, obtendo assim boa produtividade. O solo é um meio facilmente modificável, sendo possível causar alterações a partir da adubação ou calagem, fornecendo nutrientes (BRASIL et al., 1999).

2.3. Silício

2.3.1 O Silício no solo

O silício (Si) é um elemento abundante na natureza, e pode ser encontrado em solos, plantas e materiais que causam alterações no solo para fins agrícolas, em altas concentrações.

Nos solos, o silício pode ser encontrado em estabilidade e formas variadas. Ele representa cerca de 27,6% da crosta terrestre (BARBOSA FILHO, 2000). Cerca de 75 a 95% encontra-se na fração inorgânica do solo na forma de alumino-silicatos e quartzo (Jackson *et*

al., 1948). Detentor de propriedade elétricas e físicas de um semimetal, o silício semelhante ao carbono nos reinos vegetal e animal, possui um papel de grande importância.

As principais formas de silício constituintes dos solos são: minerais silicatados, silício adsorvido ou precipitado com óxidos de ferro e alumínio, e o silício solúvel (H_4SiO_4) não condutor, e que por esse motivo apresenta um influencia importante no comportamento do silício associado aos vegetais (ARRUDA, 2014). Sua presença é comum em solos jovens e está estritamente relacionada ao grau de intemperismo do solo.

A eficiência do silício em solos é ampla, quando materiais silicatados são aplicados no solo tem sido observada a correção da acidez a partir da neutralização de hidrogênio e alumínio tóxicos, interagindo, também, com outros nutrientes proporcionando uma maior disponibilidade de nutrientes essenciais para ser absorvido pela planta.

Estudos comprovam que o silício apesar de não ser considerado um nutriente essencial tem se mostrado benéfico e necessário para as plantas, melhorando aspectos ligados a morfologia e estruturação no que diz respeito ao ciclo de desenvolvimento (MENEGALE et al., 2015).

De acordo com a série liotrópica dos elementos no solo (FASSBENDER, 1978), a classificação de nutrientes ocorre conforme a susceptibilidade de lixiviação e raio iônico, o perfil do silicato o define como um elemento de fácil lixiviação, o que é evidenciado em baixos teores deste em solos tropicais (MENEGALE et al., 2015).

Os solos tropicais e subtropicais costumam apresentar baixas concentrações de silício trocável, pois possuem forte tendência ao intemperismo, e, além disso, sofrem com cultivos consecutivos, podendo ser de 5 a 10 vezes menores que em solos de regiões temperadas (MCKEAGUE; CLINE, 1963). Logo, regiões agrícolas como o Centro-Oeste brasileiro, cujo relevo é o cerrado, são pobres em silício devido ao forte intemperismo da região, apresentando solos com pH ácido e altas concentrações de alumínio (ARRUDA, 2014).

Um dos efeitos mais importantes dos silicatos nos solos é o aumento do pH, além de agregar cálcio e magnésio e aumentar a disponibilidade de fósforo para as plantas (KORNDÖRFER et al., 2003).

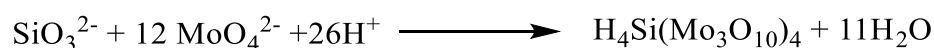
2.3.2 Métodos para determinação de silício

A espectrofotometria de absorção atômica (AAS) e a espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) tem sofrido avanços consideráveis e

se apresentado como os instrumentos mais usados na determinação elementar além de apresentar aplicações para diferentes tipos de matrizes. A determinação de silício pode ser avaliada por ambas as técnicas. No entanto, estas técnicas, tem o custo bastante elevado, e não se encontram disponíveis em muitos laboratórios para análises de rotina.

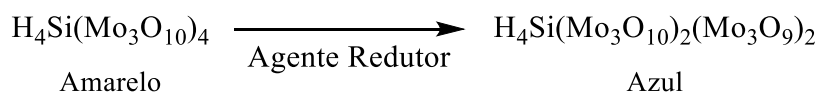
O método mais aplicado na quantificação de silício em amostras ambientais tem sido o método espectrofotométrico através da formação do complexo azul de molibdênio. No geral, a reação ocorre em duas etapas, primeiro ocorre a formação do ácido silicomolíbico e após a redução por um agente orgânico ou inorgânico. A primeira etapa é lenta, e é um fator limitante na sensibilidade e velocidade do método. A velocidade da segunda etapa depende do agente redutor utilizado. Trata-se, portanto, de um método espectrofotométrico simples e que pode ser executado por injeção em fluxo. O método espectrofotométrico do azul de molibdênio quando aplicado em injeção em fluxo, pode ter seus resultados comparados aos obtidos por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido em argônio (ICP-AES) conforme relatado por FERREIRA, 1987.

No método azul de molibdênio, o molibdato de amônio é utilizado para complexar o silício em meio ácido, ocorrendo a formação do complexo β -molibdossilicato de coloração amarela, conforme esquema de Reação 1. Nesta etapa é utilizado o ácido tartárico para eliminar a interferência do fósforo (KILMER, 1965).



Esquema de Reação 1: Formação do Complexo β -molibdossilicato

A adição de ácido ascórbico torna possível a quantificação de silício, reduzindo o complexo β -molibdossilicato amarelo a azul de molibdênio (PEREIRA et al., 2007), conforme o esquema de Reação 2.



Esquema de Reação 2: Redução do Complexo β -molibdossilicato

2.4 Sulfato

2.4.1 Sulfato no Solo

Nos solos o enxofre ocorre na forma mineral sulfato. Esse sulfato aparece em solos bem oxigenados, representando 5% do total das formas de enxofre encontradas. Ele pode ser encontrado também na forma orgânica, ligado principalmente ao carbono e ao nitrogênio. O ânion sulfato em muitos solos é lixiviado sem muita resistência, sendo pouco absorvido. Já em solos argilosos, o sulfato pode ser encontrado no subsolo devido a uma adsorção específica (ZAIA et al., 2006).

Em solos fortemente intemperizados o enxofre é o quarto nutriente mais limitante para produção, e quando consideradas apenas regiões tropicais essa limitação é aumentada (PARISCHA; FOX, 1993). A retenção de altas concentrações de sulfato em solos com alto intemperismo é garantida pelos óxidos (PARFITT, 1978)

Nos minerais primários o enxofre está na forma de sulfeto de vários metais, estes são transformados em sulfato durante a formação dos solos e por ação do intemperismo. É principalmente na forma de sulfato que o enxofre é absorvido por vegetais. O enxofre absorvido pelos vegetais, quando estes sofrem o processo de decomposição, por ação de microrganismos o S é transformado em sulfato. A concentração de sulfato que pode ser adsorvida ao solo vai depender de fatores como as características de formação do solo e do material coloidal, bem como do pH (CATANI et al., 1971).

A adsorção de sulfato pelo solo recebe influencia do pH, da natureza do complexo coloidal, da concentração da solução do solo, do tempo de reação, da competição entre ânions e também dos cátions presentes (YAMADA, 1988).

Quando o solo possui um pH elevado, costuma-se observar uma menor retenção do sulfato, contudo, o aumento ou diminuição da adsorção também depende da quantidade do número de cargas negativas na superfície dos coloides (CASAGRANDE et al., 2003)

Sendo um dos ânions mais presentes na natureza, a ocorrência do sulfato em águas subterrâneas provém da dissolução de solos e rochas, e ainda pela oxidação de sulfeto (TORRES et al., 2017).

2.4.2 Métodos para determinação de sulfato

Os métodos oficiais e recomendados para determinar sulfato em água são gravimetria, turbidimetria, colorimétrico automatizado e cromatografia iônica (APHA, 2009).

Uma das diferenças entre os métodos são os limites de detecção. O método gravimétrico tem seu limite de detecção acima de 10 mg/L de sulfato, a cromatografia iônica pode detectar concentrações acima de 0,1 mg/L, já o método turbidimétrico detecta concentrações de 1 a 40 mg/L de sulfato. Ainda, o método colorimétrico automatizado tem seu limite em concentrações de 10 a 300 mg/L de sulfato, contudo é mais utilizado para grandes quantidades de amostras, sendo capaz de analisar 30 amostras por hora (APHA, 2009).

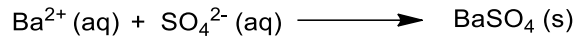
A cromatografia iônica é uma técnica de separação, onde os íons retidos em um sólido poroso e insolúvel são trocados por íons presentes em outra solução que passa por esse sólido. O processo da troca de íons ocorre na condição de equilíbrio. Para que haja uma boa separação, por exemplo no caso do sulfato, é preciso que os íons sulfato não interajam fortemente com a fase estacionária, não ficando retidos nessa fase, mas sim que interajam com a fase móvel, a fim de serem carregados pela solução de eluição (SKOOG et al, 2013).

O método gravimétrico é realizado em várias etapas, como precipitação, digestão, filtração, lavagem, secagem, esfriamento, pesagem do precipitado e cálculos, todos visando a obtenção da espécie química que se deseja analisar (SKOOG et al, 2013). Para determinação de sulfato são apresentados dois diferentes viés: por precipitação, onde o sulfato é precipitado pela adição de cloreto de bário em uma solução de ácido clorídrico, sendo em seguida lavado, e seco em dessecador ou em uma estufa para depois ser pesado; e por volatilização, onde o sulfato é precipitado também por uma solução de cloreto de bário, e em seguida se filtra em uma membrana essa solução e deixa-se secar em estufa, depois vai para um dessecador e na sequência é pesada, e a concentração de sulfato é dada pela diferença de peso entre a membrana vazia e a membrana com precipitado (APHA, 2009).

O sulfato de bário é formado em pH ácido. Para o método colorimétrico automatizado, o pH utilizado é alcalino, pois em meio ácido o excesso de bário reage com o azul de metilimol formando um quelato azul. O que não complexa, se apresenta na cor cinza, e indica a concentração de sulfato (APHA, 2009).

O método nefelométrico de turbidez consiste na medida da intensidade de dispersão de luz que passa por uma amostra num ângulo de 90° em relação a intensidade da luz dispersa por uma solução padrão (APHA, 2009).

A determinação de sulfato feita por turbidimetria, usa uma solução de bário para causar a turbidez da amostra (CORRERA, 2009). A reação entre o cloreto de bário e o sulfato presente na amostra, turva a solução devido a formação do sulfato de bário, conforme o esquema de Reação 3 (CABRERA et al., 2006):



Esquema de Reação 3: Reação de Formação do Sulfato de Bário

O princípio do método é a precipitação de cristais de sulfato com tamanhos iguais, por ácido acético e cloreto de bário, e em seguida é feita a leitura da absorvância da suspensão de sulfato de bário formada, sendo a concentração de sulfato determinada pela equação gerada por uma curva de calibração (APHA, 2009).

2.5 Estudo de colunas de lixiviação de solo

O estudo de colunas de lixiviação de solo possibilita obter dados, cujas informações permitem aplicar melhores resoluções em campo. As colunas são preenchidas com camadas de solo em condições semelhantes aos originais em campo, isto é, as camadas de solo são adicionadas na mesma sequência de camadas encontradas no campo, sob mesma densidade e umidade, lixiviando o solo com volumes de água correspondentes aos volumes de chuva natural (BOEIRA et al., 2006).

O método de percolação através de colunas de solos é tido como o segundo procedimento experimental mais utilizado para o estudo de adsorção em solos, e é conhecido como fluxo em coluna ou deslocamento miscível, sendo o primeiro usado em amostras deformadas empacotadas, e o segundo em amostras indeformadas de solo. Um dos principais usos desse método é estudar a lixiviação e a redistribuição de moléculas organossintéticas do solo (MELO et al., 2009).

O estudo de colunas de lixiviação de solo pode ser usado para indicar a presença ou ausência de nutrientes e componentes do solo, como o sulfato e o silício, indicando assim se ficam retidos no solo, ou se são lixiviados, contudo é necessário quantificar as espécies lixiviadas e retidas no solo através de métodos analíticos. Além disso, trata-se de um método dispendioso, mas que permite avaliar se está sendo benéfico ou prejudicial ao solo a retenção ou lixiviação de seus constituintes (BUCK, 2010). Indicada como um dos principais meios de

contaminação do lençol freático, o estudo da lixiviação é de extrema importância no perfil dos solos (MELO et al., 2009).

3. Objetivos

3.1 Objetivo geral:

Implementar metodologias para determinação de sulfato e silício visando subsidiar pesquisas de reaproveitamento de água residuária.

3.2 Objetivos específicos:

Implementar um método turbidimétrico para determinação de sulfato em amostras de água e lixiviado;

Implementar um método espectrofotométrico para determinação de silício em amostras de água e lixiviado;

Avaliar os teores de Sulfato e Silício em água de cava de mineração de areia e nos lixiviados oriundos de colunas de solos tratadas com essa água.

4. Materiais e Métodos

4.1 Reagentes

- ✓ Ácido Ascórbico;
- ✓ Ácido Sulfúrico P.A.;
- ✓ Ácido Tartárico;
- ✓ Hipoclorito de sódio;
- ✓ Cloreto de Bário;
- ✓ Molibdato de Amônio;
- ✓ Metasilicato de sódio pentahidratado;
- ✓ Sulfato de Sódio;

4.2 Instrumentação e Materiais Auxiliares

- ✓ Balança Analítica Bel Mark 210 A;
- ✓ Balão Volumétrico;
- ✓ Bécker de Vidro;
- ✓ Cubeta de Vidro – 10 mm – Merck;
- ✓ Espectrofotômetro Pharo 100 – Merck;
- ✓ Funil de vidro;
- ✓ Papel de Filtro Qualitativo Isofar diâmetro de 15 cm;
- ✓ Pipeta Automática – Brand;

4.3 Amostragem

O solo utilizado nas colunas é um Planossolo háplico de textura superficial arenosa coletado na região de Seropédica-RJ.

As amostras de solo foram coletadas da camada superficial (0-20 cm), peneirado em malha de 4 mm e seco à sombra obtendo a terra fina seca ao ar (TFSA). As análises de fertilidade, granulometria e mineralogia do solo foram realizadas em três replicatas no Laboratório de Análises de Solos e Plantas (LASP) da Embrapa Solos, conforme TEIXEIRA, et al, (2017) e estão apresentadas nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Caracterização química do planossolo háplico de Seropédica da camada 0-20 cm

Na	Ca	Mg	K	H+Al	Al	T	Valor S (soma)	V	M	n	pH	C org	N	P assimilável
----- Cmolc/kg -----							----- %-----			----- g/kg -----		mg/kg		
0,1	0,6	0,5	0,13	2,1	0,1	3,4	1,3	38	7	3	4,8	7,5	0,5	12

T = Capacidade de Troca Catiônica (CTC) efetiva; V = Saturação por base; m = Saturação por alumínio; e n = Saturação por sódio.

Tabela 2: Textura do Planossolo háplico na camada de 0-20 cm

Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila
----- g/kg -----			
649	263	48	40

A água usada na irrigação das colunas foi retirada de uma cava proveniente da atividade de mineração de areia na região do Distrito Areiro da Piranema, localizados entre os Municípios de Itaguaí e Seropédica, Rio de Janeiro. A composição química da água foi determinada na Embrapa Solos e está descrita na Tabela 3. Foram analisados Ca, Mg, Fe, e Mn por Espectrometria de emissão atômica (ICP-OES). Os elementos K e Na por espectrofotometria de chama. A determinação do P ocorreu por espectrofotometria (colorimetria). O pH e condutividade elétrica (CE) foram medidos em pHmetro e condutivímetro de leitura direta respectivamente. Os íons NO_3^- e NH_4^+ foram determinados por espectrofotometria UV-vis acoplado ao sistema FIA (Flow Injection Analysis).

Tabela 3: Composição química da água aplicada na irrigação das colunas do experimento

Fe	Mn	Ca	Mg	NO_3^-	NH_4^+	K	Na	P	pH	CE
----- mg L ⁻¹ -----										mS cm ⁻¹
*	0,676	6,95	4,24	*	*	3,8	27	*	4,4	0,29

* Abaixo do limite de detecção

Fonte: Leite, 2018.

4.4 O Experimento com Colunas



Figura 1: Colunas de Lixiviado

O experimento com as colunas, figura 1, foi conduzido em casa-de-vegetação no Campus do Gragoatá. Este experimento faz parte de uma dissertação de mestrado que está sendo desenvolvido por uma aluna do grupo de pesquisa da orientadora deste trabalho. As unidades experimentais (colunas de lixiviação) foram feitas de cano PVC de diâmetro 150 mm e 55 cm de altura. As colunas foram suspensas e apoiadas em um suporte de madeira que ficou a 30 cm do chão. As colunas foram preenchidas com solo até 5 cm da borda superior. O experimento consistiu em irrigar as colunas de solo com a água de cava durante 6 semanas. Os volumes de 4,0 L; 5,6 L; 7,2 L; 9,0 L e 10,4 L da água de cava correspondente às lâminas de 3, 5, 7, 9 e 13 mm foram obtidos afim de obter um escoamento laminar pela coluna. Os volumes de água foram aplicados com uma garrafa de plástico com pequenos furos na tampa, para uma distribuição homogênea da água na coluna de solo durante a irrigação. A cada duas semanas os lixiviados foram coletados e levados para geladeira. A determinação de sulfato foi avaliada na primeira coleta e o silício na 2ª e 3ª coleta. A determinação de silício na primeira coleta não ocorreu devido a um erro de comunicação quanto a identificação das amostras que só foi percebido no momento da análise dos resultados, quando já não se tinha mais tempo hábil para realizar as determinações.

4.5 Determinação de Sulfato

4.5.1 Preparo da amostra para determinação de Sulfato

Dois procedimentos usuais para tratar a matéria orgânica foram avaliados. O tratamento com peróxido de hidrogênio, descrito por Prada (1997) e com hipoclorito de sódio descrito por Anderson (1963), conforme figura 2.



Figura 2: Tratamento da Matéria Orgânica para Determinação de Sulfato

O método original para o tratamento com peróxido diz para levar em aquecimento, até fervura, mas essa etapa é necessária quando a matriz é solo. Quando necessário o método recomenda refazer o procedimento até garantir total eliminação da matéria orgânica, configurando uma amostra incolor e totalmente mineralizada (PRADA et al., 1997),

Após os tratamentos os extratos foram avaliados após decantação e após decantação seguida de filtração. Todos os extratos foram avaliados quantitativamente para determinação do sulfato.

4.5.2 Determinação do Sulfato

A determinação do sulfato nos lixiviados foi realizada por turbidimetria conforme recomendado por APHA, 2009. A metodologia de quantificação do sulfato foi implementada no Laboratório 410 do IQ para dar suporte às análises de vários projetos ambientais.

A curva de calibração foi preparada conforme mostra a figura 3.

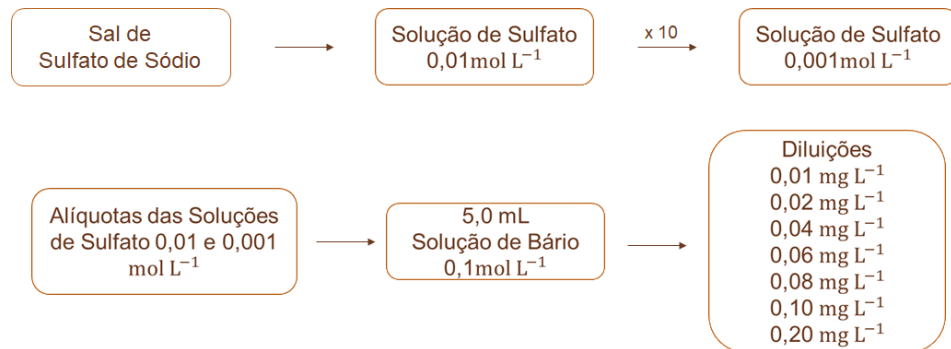


Figura 3: Preparo da Curva Analítica de Sulfato

A turbidez foi determinada por espectrofotometria em comprimento de onda de 540 nm. Um cuidado especial foi tomado na homogeneização das amostras antes das leituras no espectrofotômetro, de forma a evitar a decantação do precipitado coloidal, subestimando o resultado. Após homogeneizada, a solução foi transferida imediatamente para a cubeta e a leitura realizada.

As amostras de lixiviados foram preparadas conforme mostra a figura 4. Houve a necessidade de diluir algumas amostras de 5 a 10 vezes.

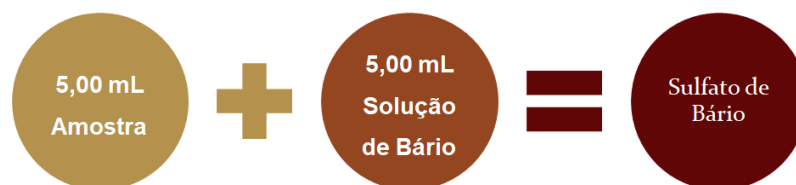


Figura 4: Preparo das Amostras para Determinação de Sulfato

4.6 Determinação de Silício

4.6.1 Preparo da amostra para determinação de Silício

Os lixiviados coletados passaram por duas formas de tratamento antes da determinação de silício, decantação e filtração, pois a matéria orgânica coloidal presente nos lixiviados causam interferência na leitura da absorvância realizada em espectrofotômetro. As amostras foram decantadas por uma semana antes de analisadas. A determinação do silício foi feita no extrato decantado e também no filtrado do extrato decantado. A filtração do decantado foi realizada duas vezes consecutivas em filtro de papel qualitativo.

Para a determinação de silício foi necessário diluir os extratos 20 vezes.

4.6.2 Determinação do Silício

A determinação do silício nos lixiviados foi realizada conforme método descrito por GLÓRIA e RODELA, 1971, adaptado por CAMARGO, 2009, descrito na figura 5. A metodologia de quantificação do silício foi implementada no Laboratório 410 do Instituto de Química da UFF para dar suporte às análises de vários projetos ambientais.

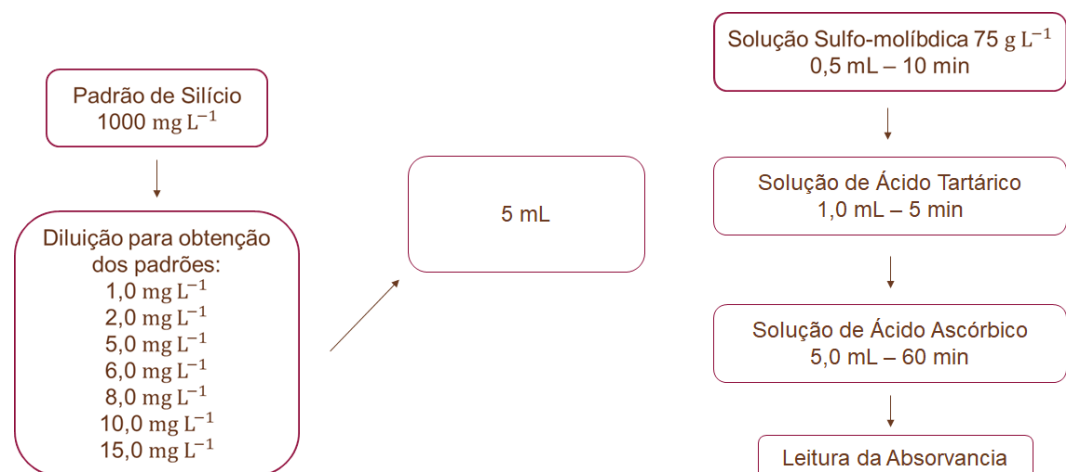


Figura 5: Preparo da Curva Analítica de Silício

O mesmo procedimento aplicado a determinação de silício nos padrões foi aplicado as amostras. A leitura da absorvância foi feita em espectrofotômetro Pharo 100 Merck, com caminho óptico de 1 polegada, em cubetas de 10 mm da Merck, no comprimento de onda de 660 nm.

4.7 Tratamento dos dados

Os dados foram tratados inicialmente pelo próprio programa de aquisição de dados do equipamento e em seguida, por planilhas e gráficos construídos em Excel®. Todas as determinações foram realizadas em triplicata sendo as médias dos resultados finais e o tratamento estatístico realizados em planilhas eletrônicas.

Alguns parâmetros analíticos foram estimados no presente estudo a partir das curvas analíticas em triplicata que foram obtidas pelo Método dos Mínimos Quadrados (regressão linear) utilizando a função “PROJ.LIN” no programa Microsoft Excel 2010.

Foi aplicado o teste t para comparação de médias (MILLER E MILLER, 2010) quando comparado alguns tratamentos de matéria orgânica e foram usadas as equações (1) e (2), onde S_c é o desvio padrão combinado, n_x o número de replicatas e \bar{x}_n é a média, adotando-se o nível de confiança de 95% ($p = 0,05$).

$$s_c^2 = \frac{[(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2]}{(n_1 + n_2 - 2)} \quad (1)$$

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (2)$$

O valor de t está associado a 4 graus de liberdade. Após a obtenção do t calculado ele foi comparado com o valor crítico tabelado, ao nível de confiança estabelecido.

5. Resultados e Discussão

5.1 Determinação de Sulfato

5.1.1 Parâmetros analíticos na determinação de Sulfato

Sabendo-se que a linearidade de um método se refere à sua capacidade em gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito, enquadrados em faixa analítica especificada (BRASIL, 2017), três curvas analíticas foram construídas para confirmação da faixa linear apresentada na literatura. A Figura 6 mostra uma curva analítica representativa.

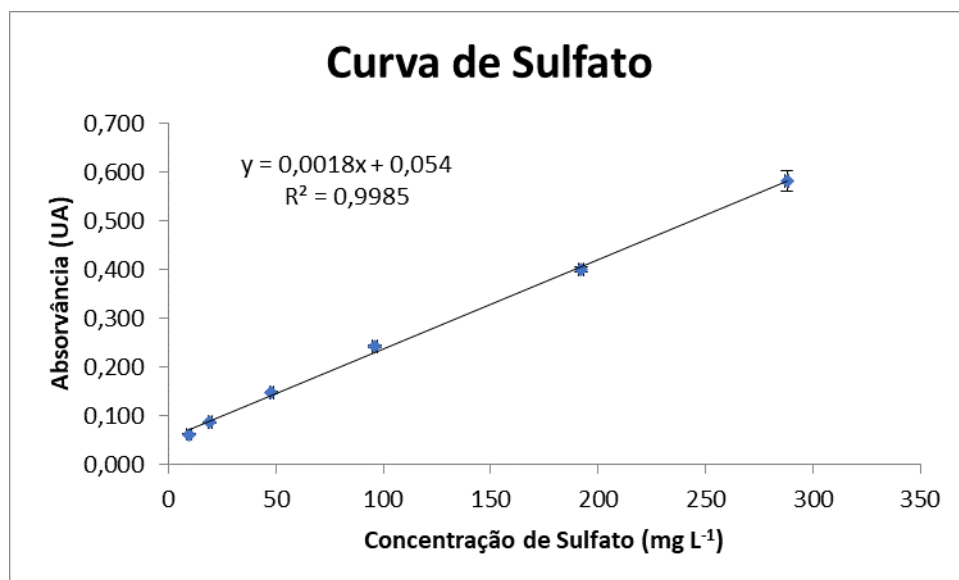


Figura 6: Curva de Calibração para Determinação de Sulfato

Conforme é possível observar na Figura 6, a curva obtida foi satisfatória e dentro dos padrões de idealidade, a correlação linear ($r = 0,9985$) obtida mostra que o método segue a lei de Beer na faixa de concentração que foi utilizada.

De acordo com o documento, RDC 166 “Critérios para validação de métodos analíticos” da ANVISA (BRASIL, 2017), alguns parâmetros analíticos de mérito foram calculados com o objetivo de confirmar a aplicação do método nas condições realizadas e também para fins de aprendizado. São eles: faixa linear, limites de detecção e quantificação e repetibilidade.

O limite de detecção (LD) é a menor concentração de um analito que pode ser detectada e o limite de quantificação (LQ) é a menor concentração de um analito que pode ser medida (BRASIL, 2017). Os dois definem se o método empregado possui boa sensibilidade e podem ser estimados a partir de curvas analíticas, segundo as equações 3 e 4 abaixo:

$$LD = \frac{3\sigma}{\alpha}$$

Equação 3. Limite de detecção

$$LQ = \frac{10\sigma}{\alpha}$$

Equação 4. Limite de quantificação

Onde 'σ' é o desvio padrão de replicatas medidas do ponto de menor concentração da curva analítica e 'α' o coeficiente angular médio das curvas analíticas.

Os parâmetros analíticos para o método turbidimétrico por espectrofotometria aplicado na quantificação do sulfato estão descritos na tabela 4:

Tabela 4: Parâmetros analíticos na quantificação de sulfato pelo método turbidimétrico por espectrofotometria

Parâmetros	Resultados
Faixa linear de trabalho	10 a 300 mg L ⁻¹
Linearidade	0,9985
Limite de detecção (LD)	2 mg L ⁻¹
Limite de Quantificação (LQ)	5 mg L ⁻¹

A repetibilidade foi verificada através da análise de 3 replicatas em 3 níveis de concentração, preparados em dias diferentes, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5: Repetibilidade para o sulfato no método turbidimétrico por espectrofotometria.

Concentração (mg L ⁻¹)	DPR (%)
9,6	1,6
48	1,7
288	3,4

De acordo com a ANVISA, os valores de DPR não devem exceder 5%. Logo, os parâmetros são adequados e indicam uma boa precisão do método.

5.1.2 Avaliação do preparo da amostra na determinação de sulfato

Os lixiviados coletados das colunas de solo apresentaram matéria orgânica coloidal que interfere na determinação turbidimétrica de sulfato, pois causou uma grande variação nas leituras, não sendo possível obter resultados consistentes. Desta forma, foi necessário avaliar métodos para remover a matéria orgânica coloidal presente nas amostras.

A remoção da matéria orgânica foi avaliada utilizando dois agentes oxidantes conforme resultados da determinação do sulfato apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Concentrações de Sulfato (n=3) após tratamento da matéria orgânica

Amostras	H ₂ O ₂	NaClO	Valor de t calculado
	Média Sulfato (mg L ⁻¹)	Média Sulfato (mg L ⁻¹)	
A1	82 ± 8	73 ± 3	1,99
A2	233 ± 41	315 ± 32	2,76
A3	37 ± 7	39 ± 1	0,47
A4	372 ± 22	405 ± 6	2,55

Para comparar a determinação de sulfato após o tratamento com o peróxido de hidrogênio e o hipoclorito de sódio aplicou-se o teste t para as amostras A1, A2, A3 e A4 conforme explicado na seção 4.5.1.

Para o nível de significância escolhido, de 5%, e 4 graus de liberdade, o t tabelado apresenta o valor de 2,78. Para todas as amostras o t calculado foi menor que o t tabelado, sendo assim não existe diferença significativa na determinação de sulfato após o tratamento com o peróxido de hidrogênio e o hipoclorito de sódio no nível de significância escolhido.

Entretanto estudos apontam para uma maior remoção da matéria orgânica quando se utiliza o NaClO. Os aspectos mais relevantes entre os dois tratamentos é que no tratamento com NaClO não ocorre a efervescência, como no tratamento com peróxido, e além disso é possível observar o fim da reação de oxidação pela continuidade de uma coloração amarelo claro no sobrenadante da solução (ANDERSON, 1963), o mesmo foi observado no tratamento realizado. Outras desvantagens do uso do peróxido de hidrogênio seria o fato dele causar maior dispersão da argila presente no solo (TAVARES-FILHO & MAGALHÃES, 2008), e

também pode implicar em uma dissolução parcial do alumínio estrutural da argila do solo, devido ao baixo pH do meio (DOUGLAS & FIESSINGER, 1971).

Devido as desvantagens apresentadas pelo tratamento com peróxido foi implementado o tratamento com hipoclorito de sódio.

O lixiviado tratado com hipoclorito sem (A) e com (B) filtração pode ser observado na Figura 7. Cabe ressaltar que todas as amostras da primeira coleta de lixiviado tiveram que ser tratadas e filtradas devido a alta quantidade de matéria orgânica coloidal presente no solo que foi carreado para o lixiviado. Nas coletas 2 e 3 só foi necessário o tratamento com NaClO e decantação, como o solo já havia sido bastante percolado com a água, já não havia tanta matéria orgânica coloidal.

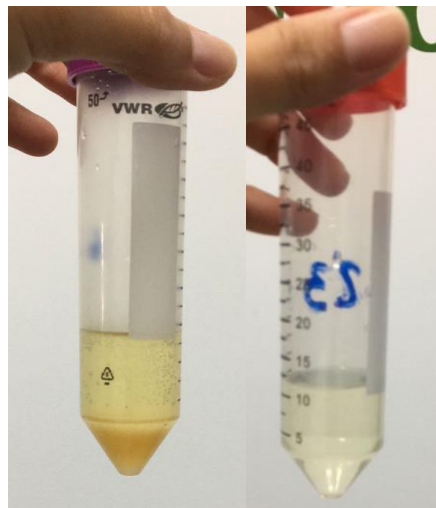


Figura 7: (A) Lixiviado Tratado com NaClO. (B) Lixiviado Tratado com NaClO e Filtrado.

Fonte: Fernanda Leite, 2018

5.1.3 Análise de sulfato nos lixiviados

Os extratos límpidos, livre da matéria orgânica foram analisados quando o teor de sulfato por turbidimetria. Todas as análises foram realizadas em triplicata e a Tabela 7 apresenta o resultado obtido da concentração de sulfato para cada lixiviado analisado.

Tabela 7: Resultados da Determinação de Sulfato

	Concentração de Sulfato (mg L ⁻¹)	Massa de Sulfato Lixiviado (mg)	Volume médio coletado do Lixiviado (L)
T1	201 ± 74	83 ± 17	0,47
T2	93 ± 21	83 ± 19	0,89
T3	101 ± 14	123 ± 19	1,22
T4	117 ± 11	175 ± 19	1,50
T5	120 ± 27	237 ± 57	1,98

Replicatas de análise n=3

Replicata de coleta de lixiviado n = 4

Os resultados T1 a T5 apresentados na Tabela 7 correspondem cada um a um volume de água de cava adicionado conforme descrito no tópico 4.4 e apresentado na Tabela 8. Verifica-se um alto desvio padrão o que é normal considerando esse tipo de estudo em colunas de solo. A compactação do solo nas colunas não é homogênea, sendo assim, às vezes há formação de caminhos preferenciais. Contudo, o ensaio de colunas nos fornece uma estimativa do que pode acontecer no campo.

Considerando a concentração de sulfato na água do areal que foi de 16,70 mg L⁻¹ foi calculada a massa de sulfato correspondente ao volume de água adicionado antes da primeira coleta, conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8: Volume de água e massa de sulfato adicionado nas colunas

	Volume de água de cava adicionado (L)	Massa de Sulfato adicionada (mg)
T1	4	67
T2	5,6	93
T3	7,2	120
T4	9	150
T5	10,4	173

Comparando-se a massa de sulfato adicionada com o lixiviado podemos verificar que o sulfato não ficou retido no solo, praticamente todo o sulfato foi percolado pela coluna. Podemos atribuir a alta concentração de sulfato no lixiviado ao solo que é arenoso e que não apresentou capacidade para retenção do sulfato. É necessário avaliar o comportamento desta fonte de sulfato aplicada nas colunas em outras classes de solos por exemplo, em solos argilosos que possivelmente apresentarão uma maior retenção devidos as características desse tipo de solo. No caso dos tratamentos T1, T3, T4 e T5 os valores em massa de sulfato lixiviado foram maiores que o sulfato adicionado, o que pode ser atribuído ao sulfato já existente no solo e que não foi quantificado neste trabalho, ou mesmo, este resultado também pode ser atribuído ao alto desvio padrão apresentado nos ensaios em coluna.

Contudo é importante uma avaliação mais criteriosa para verificar o reaproveitamento das águas de cava em áreas de irrigação, pois a resolução do CONAMA N° 396, de 3 de abril de 2008 (BRASIL, 2008) dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. O Valor Máximo Permitido (VMP) em águas subterrâneas para o sulfato é de 250 mg L⁻¹.

5.2 Determinação de Silício

5.2.1 Parâmetros analíticos na determinação de silício

Na determinação de silício nos lixiviados foi construída uma curva de calibração conforme descrito no tópico 4.6 e que pode observada na figura 8. As concentrações de silício no lixiviado foram calculadas a partir da equação obtida pela curva de calibração, que apresentou uma correlação linear ($r = 0,9996$) a partir dos padrões utilizados, evidenciando que o método segue a lei de Beer na faixa de concentração utilizada.

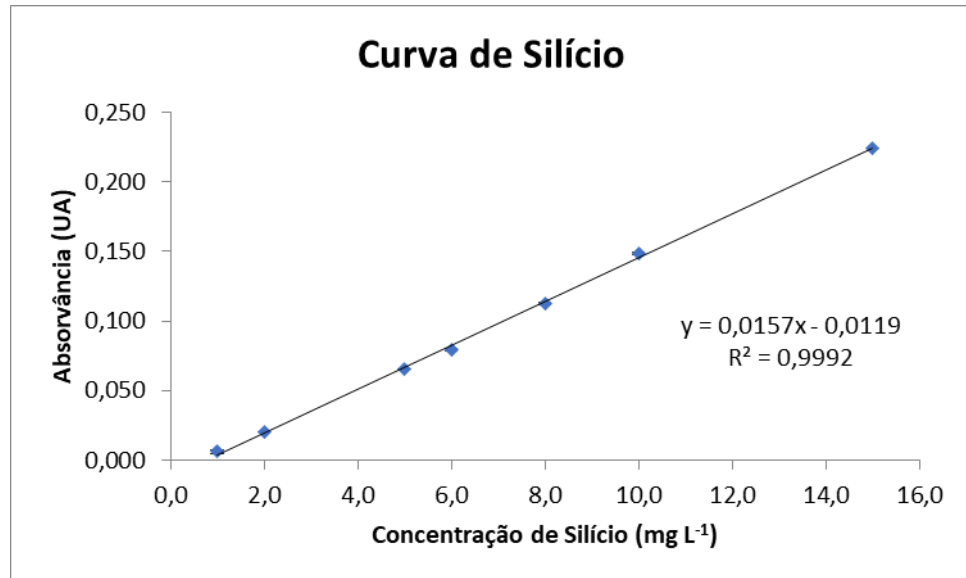


Figura 8: Curva de Calibração para Determinação de Silício

Alguns parâmetros analíticos foram determinados seguindo a RDC 166 da ANVISA (BRASIL, 2017), conforme descrito para o sulfato no tópico 5.1.

Os parâmetros analíticos para o método do Azul de molibdênio para determinação do silício por espectrofotometria são descritos na tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros analíticos para o método do Azul de molibdênio para determinação do silício por espectrofotometria

Parâmetros	Resultados
Faixa linear de trabalho	1,0 a 15 mg L ⁻¹
Linearidade	0,9992
Limite de detecção (LD)	0,3 mg L ⁻¹
Limite de Quantificação (LQ)	0,9 mg L ⁻¹

5.2.2 Avaliação do preparo da amostra na determinação de Silício

A princípio foi avaliada a possibilidade de analisar o Silício nos lixiviados tratados para a remoção da matéria orgânica coloidal, porém o complexo não era formado na presença de hipoclorito e peróxido.

Foi necessário realizar outro tipo de tratamento, e verificou-se que as duas formas de tratamento foram eficientes, a decantação e também a filtração do decantado, uma vez que ambos os resultados não diferiram estatisticamente, conforme pode ser observado na Tabela 10 pela aplicação do teste T.

Tabela 10: Média e Desvio Padrão dos Resultados de Silício obtidos pelos Lixiviados Decantados e Filtrados e T calculado

	Concentração de Silício (n = 3)		
	Lixiviado decantado	Lixiviado filtrado	Tcalculado
A1	197 \pm 1	198 \pm 2	0,63
A2	204 \pm 7	209 \pm 3	1,13
A3	192 \pm 1	194 \pm 1	2,45
A4	204 \pm 4	208 \pm 0	2,08

Considerando o nível de significância, de 5%, e 4 graus de liberdade, o T tabelado apresenta o valor de 2,78. Para as quatro amostras avaliadas obteve-se um T calculado menor do que o T tabelado. Desta forma podemos analisar o teor de silício com as amostras decantadas sem necessidade de filtração.

5.2.3 Análise de Silício nos lixiviados

A Tabela 11 apresenta a média das 4 replicatas de lixiviado coletado em dois períodos (Coleta 2 e Coleta 3). Em cada coleta foram obtidos 5 lixiviados de cada ponto, cujas determinações foram feitas em triplicatas. Os valores de desvio padrão para cada tratamento foi alto como já é esperado para os ensaios em colunas de solos.

Tabela 11: Resultados da Determinação de Silício

	Concentração de Silício mg L ⁻¹		Massa de Silício Lixiviado (mg)		Volume médio coletado do Lixiviado (L)	
	2 ^a Coleta	3 ^a Coleta	2 ^a Coleta	3 ^a Coleta	2 ^a Coleta	3 ^a Coleta
T1	264 \pm 15	259 \pm 12	150 \pm 24	94 \pm 16	0,72	0,52
T2	198 \pm 12	222 \pm 16	232 \pm 46	177 \pm 39	1,02	0,87
T3	141 \pm 21	178 \pm 18	222 \pm 36	207 \pm 34	1,48	1,35
T4	134 \pm 9	153 \pm 12	275 \pm 33	288 \pm 34	2,07	2,17

Replicatas de análise n=3

Replicata de coleta de lixiviado n = 4

Considerando a quantidade de água de cava adicionada e a concentração de silício de 127 mg L^{-1} na água calculou-se a massa de silício adicionada nas colunas, conforme apresentado na Tabela 12.

Tabela 12: Volume de água e massa de silício adicionado nas colunas

	Volume de água de cava Adicionado (L)	Massa de Silício Adicionada (mg)
T1	4,0	509
T2	5,6	709
T3	7,2	914
T4	10,4	1314

Se compararmos a quantidade em massa de silício adicionado e o quanto foi lixiviado a partir da 2ª coleta podemos perceber que para todos os tratamentos a massa de silício foi bem menor no lixiviado. Sugere-se neste caso que o silício possa ter sido lixiviado na primeira semana ou ter ficado retido no solo. Não é possível afirmar o que de fato ocorreu, uma vez que neste trabalho não foi analisado o lixiviado da primeira coleta quanto ao teor de silício, sendo assim, não há como avaliarmos a retenção ou lixiviação de silício no solo em questão.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar de não ter sido possível a avaliação de todos os parâmetros analíticos para o método turbidimétrico para sulfato e o colorimétrico para silício, ambos apresentaram resultados condizentes com as determinações estabelecidas pela ANVISA no que diz respeito aos parâmetros avaliados.

O método para determinação de sulfato se destaca pela rapidez, simplicidade e baixo custo, apesar de ser um método que necessita de toda uma sistemática na sua aplicação, devido a variação que ocorre se não for feita rapidamente a leitura, pois o precipitado começa a decantar. De igual forma, o método para determinação de silício se destacou pela praticidade, baixo custo, rapidez e simplicidade.

O tratamento das amostras para a retirada da matéria orgânica coloidal foi simples e efetivo permitindo assim a aplicação dos métodos implementados na quantificação de sulfato e silício nos lixiviados. Importante ressaltar, que nem sempre ocorre a presença de matéria orgânica coloidal no solo, principalmente em se tratando de solos arenosos, porém uma matriz solo ou originada de solo como no caso do lixiviado é sempre uma surpresa, devido às interações que ocorrem entre as espécies e suas características distintas. Por outro lado, foi interessante, pois houve um aprendizado em relação a retirada de interferentes para que os métodos pudessem ser aplicados.

Para fins de avaliação do reaproveitamento das águas de cava em sistemas de irrigação, com o propósito de fornecer nutrientes, e até mesmo gerar a correção da acidez do solo, ainda há necessidade de estudos com outros tipos de solos, avaliação de todo o lixiviado coletado, além de estudo com plantas para avaliar a retenção do silício e sulfato pela mesma.

O objetivo principal do trabalho foi alcançado, pois os métodos implementados já estão sendo aplicados na quantificação de sulfato e silício em outros trabalhos realizados pelo grupo.

REFERÊNCIAS

- APHA et al. Analysis. In: **Standart methods for examination of water & wastewater**. 22 ed. Washington, D.C., 2009.
- ANDERSON, J.U. **An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter**. New Mexico, 1963. v.10, 380-388 p.
- ANDERSON, H. A.; BICK, W.; HEPBURN, A. & STEWART, M. **Nitrogen in humic substances**. In: HAYES, M.B.H.; MACCARTHY P.; MALCOLM, R.L. & SWIFT, R.L., EDS. **Humic substances II**. Chichester, John Wiley & Sons, 1989. 223-253 p.
- ARNON, D. I. & STOUT, P. R. **The essentiality of certain elements in minute quantity for plants with special reference to copper**. Washington: Plant physiol, 1939. v.14, 371-35 p.
- ARRUDA, Dorival Pires de. **Avaliação de métodos e extratores químicos na determinação de silício disponível em solos cultivados com cana-de-açúcar**. São Paulo: Bocauiuva, 2014. 16-25 p. (Tese de Doutorado)
- BARBOSA FILHO, M. P. Importância do silício para a cultura de arroz. **Informações agronômicas**. Piracicaba: Potafos, n.89, 2000. 1-8 p. (Encarte Técnico)
- BAYER, C.; MIELNICZUK, J. **Dinâmica e função da matéria orgânica**. In: SANTOS, G.A.; SILVA, L.S.; CANELLAS, L.P.; Camargo, F.A.O. Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. 2ed. Porto Alegre: Metropole, 2008. 7-18 p.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC Nº 166, de 24 de Julho de 2017. **Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências**. Diário Oficial da União nº141, de 25 de julho de 2017.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA no. 396, de 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, 2008. n.66, 64–68 p.
- BRASIL, E. D.; VIÉGAS, I.J.M.; SILVA, E.S.A.; GATO, R.F. **Nutrição e adubação: conceitos e aplicações na formação de mudas de pimenta longa**. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 1999. 23 p. (Embrapa Amazônia Oriental. Documentos, 13).
- BOEIRA, R.C.; SOUZA, M.D. de.; FERRACINI, V.L. **Utilização de colunas de solo para avaliação de lixiviação de agrotóxicos**. São Paulo: Jaguariúna, Embrapa Meio Ambiente, 2006. 2-6 p.
- BUCK, Guilherme Bossi, **Método para determinação de silício solúvel em fertilizantes**. Uberlândia: Instituto de Ciência Agrárias, Universidade Federal de Uberlândia, 2010. 11-22 p. (Tese de Doutorado)
- CABRERA, L.C.; BAUMGARTEN, M.G.Z.; NIENCHESKI, L.F.H.; SPENGLER, A. **Adaptação do método turbidimétrico para análise de sulfato em amostras de água estuarinas e marinhas**. Rio Grande: Vetor, 2006. v.16, 7-10 p.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, Instituto Agronômico, 2009. 77 p. (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada).

CASAGRANDE, J.C.; ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; BORGES, M. **Adsorção de fosfato e sulfato em solos com cargas elétricas variáveis**. São Paulo: Revista Brasileira de Ciência e Solos, 2003. v.27, n.1, 51-59 p.

CATANI, R.A.; GLÓRIA, N.A.; VITTI, G.C. **Adsorção de sulfato pelo solo**. São Paulo, 1971. v.28, 235-244 p.

COELHO, M.R.; FIDALGO, E.C.C.; SANTOS, H.G. dos; BREFIN, M. de L.M.S.; PEREZ, D.V. **Solos**: tipos e suas funções no ambiente, como se forma e sua relação com o crescimento das plantas. Embrapa, 2013. 47-54 p.

CORRERA, Thiago C. **Determinação de sulfato por nefelometria**. Práticas de Ensino de Química e Bioquímica, USP. São Paulo, 2009. 1-3p. (Relatório de Monitoria)

CUNHA, T.J. da.; MENDES, A.M.S.; GIONGO, V. **Matéria orgânica do solo**. In: NUNES, R.R.; REZENDE, M.O.O. (Org). Recurso solo: propriedades e usos. São Carlos: Cubo, 2015. Cap. 9, 273-293 p.

CUSTODIO, E. & LLAMAS, M.R. **Hidrologia subterrânea**. Madrid, Omega, 1983. 603 p.

DOUGLAS, L.A. & FIESSINGER, F. **Degradation of clay minerals by H₂O₂ treatments to oxidize organic matter**. Clays Clay Min., 1971. 19: 67-68 p.

FASSBENDER, H.W. **Química de Suelos, con Énfasis en Suelos de América Latina**. Ed. IICA. San José, Costa Rica, 1978. 398 p.

FERREIRA, J.R. **Determinação de silício em águas naturais pelo método do azul de molibdênio, através de sistemas de análise por injeção em fluxo**. São Paulo: Química Nova, 1987. v.10, n.4, 270-273 p.

GLORIA, N.A. & RODELLA, A.A. **Determinação colorimétrica do silício em vegetais**. An. Esc. Agric. Queiroz, 1971. V.28, 83-99 p.

GUTIERREZ, R.S.; INOCÊNCIO, M.F.; NOVELINO, J.O. **Extração de silício em solos fertilizados com fosfato e silicato**. Goiânia: Pesq. Agropec. Trop., 2011. v.41, n.1, 1-7 p.

HARRIS, C Daniel. **Análise química quantitativa**. Fundamentos da Espectrofotometria. 6. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. 398-423 p.

INSAM, H. **Microorganisms and humus in soils**. In: PICCOLO, A., ed. Humic substances in terrestrial ecosystems. Amsterdam: Elsevier, 1996. 265-292 p.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**: Advanced course. Madison, Univ. of Wisconsin, Department. Soils, 1958. 991 p.

JACKSON, M. L. **Clay transformation in soil genesis during the quaternary.** Soil Science, 1965. v.99, 15-22 p.

KILMER, V.J. **Silicon.** In: BLACK, C.A. (Ed.). Methods of soil analysis: chemical and microbiological properties. Madison: American Society of Agronomy, 1965. 959-962 p.

KORNDÖRFER, G. H.; PEREIRA, H. S.; CORRÊA, G. F. **Disponibilidade de silício em solos: efeito do pH, Si e extratores.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 29. 2003. Anais: Ribeirão Preto, UNESP, 2003, CD-Rom.

LEITE, F.F.G.D.; DONAGEMMA, G.K.; BALIEIRO, F.C.; FONTANA, A.; DONAGEMMA, R.A.; SILVA, L.D.B. da.; CANTO, A.C.B. do. **Desenvolvimento da brachiaria decumbens em resposta a lâminas crescentes de água de cavas de extração de areia do distrito areeiro Seropédica-Itaguaí.** Rio de Janeiro: IV Workshop de Engenharia de Biosistemas, Universidade Federal Fluminense, 2018.

MA, J.F.; MIYAKE, Y.; TAKAHASHI, E. **Silicon as a beneficial element for crop plants,** In: DATNOFLF, L.E.; SNYDER, G.H.; KORNDÖRFER, G.H. (Eds). Silicon in Agriculture. The Netherland: Elsevier Science, 2001. 17-39 p.

MALAVOLTA, E. **Reação do solo e crescimento das plantas.** In: SEMINÁRIO SOBRE CORRETIVOS AGRÍCOLAS, 1., 1984, Piracicaba. Anais... Piracicaba: Cargill, 1984. 3-57 p.

MARQUES, E.D.; TUBBS, D.; GOMES, O.V.O.; CUZZATTI, T.G.; SILVA-FILHO, E.V. **Impacto da mineração de areia sobre a química das águas subterrâneas, distrito areeiro da piranema, municípios de Itaguaí e Seropédica, Rio de Janeiro.** Rio Grande do Sul: Gramado, XIII Congresso Brasileiro de Geoquímica, 2011. v.41, n.3, 472-479 p.

MARQUES, E.D., SELLA, S.M., MELLO, W.Z. de, LACERDA, L.D., SILVA-FILHO, E.V. **Hydrogeochemistry of Sand Pit Lakes at Sepetiba Basin, Rio de Janeiro, Southeastern Brazil.** Water, Air and Soil Pollution, 2008. v.189, 21-36p.

MAURI, Jocimar. **Dispersantes químicos na análise granulométrica de latossolos.** Minas Gerais: Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2008. 4-7 p. (Dissertação de Pós Graduação)

McKEAGUE, J.A. & CLINE, M.G. **Silica in soil solution.** II The adsorption of monossilic acid by soil by other substances. Can: J. Soil Sci., 1963. 83-95 p.

MELO, V. de F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo.** 1. Ed. Minas Gerais: Viçosa, SBCS, 2009.

MENDES, Alessandra Monteiro Salviano. **Introdução a fertilidade do solo.** Bahia: Bareiras, Curso de Manejo e Conservação do Solo e da Água, Superintendência Federal de Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Estado da Bahia, 2007. 2-15 p.

MENEGALE, M.L. de C.; CASTRO, G.S.A.; MANCUSO, M.A.C. **Silício: interação com o sistema solo-planta.** Umuarama: Journal of Agronomic Sciences, 2015. V.4, 435-454 p.

MILLER, J.N.; MILLER, J.C. Calibration methods in instrumental analysis: regression and correlation. In: **Statistics and chemometrics for analytical chemistry.** 6th ed. 2010, Harlow: Prentice Hall. xvi, cap.5, p.110.

PARISCHA, N.S.; FOX, R.L. **Plant nutrient sulphur in the tropics and subtropics**. New York: Advances in Agronomy, 1993. v.50, 209-269 p.

PARFITT, R. L. **Anion adsorption by soils and soil materials**. Adv. Agron., 1978. 30, 1-50 p.

PEREIRA, H.S; BARBOSA, N.C., CARNEIRO, M.A.C., KORNDÖRFER, G.H. **Avaliação de fontes e de extratores de silício no solo**. Brasília: Pesquisa Agropecuária Brasileira, 2007, v.42, n.2, 239-247 p.

PRADA, S.M.; GUEKEZIAN, M.; ENCARNACIÓN, M.; SUÁREZ-IHA, V. **Metodologia analítica para a determinação de sulfato em vinhoto**. São Paulo: Química Nova, 1997. v. 21, n.3, 250 p.

PRADO, R. M. **Resposta da cana-de-açúcar à aplicação de escória silicatada como corretivo da acidez do solo**. 2000. 97f. Dissertação (Mestrado em Sistema de Produção) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2000.

RAIJ, B. V. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Ed. Agronômica Ceres, 1991. 343p.

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; ARAUJO FILHO, J. C. de; OLIVEIRA, J. B. de; CUNHA, T. J. F. **Sistema Brasileiro de classificação de solos**. 5. Ed. Brasília: Distrito Federal, Embrapa, 2018.

SENGIK, Erico S. **Os macronutrientes e os micronutrientes das plantas**. Paraná: Maringá, Nupel, Universidade Estadual de Maringá, 2003. 1-15 p.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos da química analítica**. São Paulo: Cengage Learning, 2013.

STEFANOSKI, D.C.; SANTOS, G.G.; MARCHÃO, R.L.; PETTER, F.A.; PACHECO, L.P. **Uso e manejo do solo e seus impactos sobre a qualidade física**. Paraíba: Campina Grande, Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 2013. v.17, n.12, 1301-1304 p.

STEVERSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. New York: John Wiley & Sons, 1994. 443p

TAVARES-FILHO, J. & MAGALHÃES, F.S. **Dispersão de amostras de latossolo vermelho eutroférrico influenciadas por pré-tratamento para oxidação da matéria orgânica e pelo tipo de agitação mecânica**. R. Bras. Ci. Solo, 2008. 32: 1429-1435 p.

TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G.K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W.G. **Manual de métodos de análise de solo** 3. ed. rev. e ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 2017. 573 p.

TISDALL, J. M.; OADES, J. M. **Organic matter and water-stable aggregates in soils**. Journal of Soil Science, 1982. v.33, 141- 163 p.

TORRES, I.A.; SILVA, T.M.F. e; RODRIGUES, L.S.; SILVA, I.; COSTA, T.A.; SOTO-BLANCO, B.; MELO, M.M. **Avaliação físico-química de amostras de água, sedimento e mata ciliar de uma piscicultura localizada em área agroindustrial à margem do Ribeirão da Mata (MG).** Eng Sanit Ambient, 2017. v.22, n.4, 773-780 p.

TUBBS, D.; MARQUES, E.D.; GOMES, O.V.O.; SILVA-FILHO, E.V. **Impacto da mineração de areia sobre a química das águas subterrâneas, distrito areeiro da piranema, municípios de Itaguaí e Seropédica, Rio de Janeiro.** Rio de Janeiro: Revista Brasileira de Geociências, 2011. v.41, n.3, 472-485 p.

YAMADA, T. **Capacidade de adsorção máxima de sulfato do solo como parâmetro adicional na recomendação de gesso.** Piracicaba: Escola Superior de Agricultura “Luiz Queiroz”, 188. 73 p. (Tese de Doutorado)

ZAIA, F.C.; ZAIA, A.O., BERNARDE, A.C. de C. **TEORES DE SULFATO EM SOLOS DE MUNICÍPIOS DOS ESTADOS DO RIO DE JANEIRO E ESPÍRITO SANTO.** Rio de Janeiro: Revista de Agricultura, 2006. 373-376 p.