UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

WILLIAM VILAR GARCIA

Determinação da dinâmica de nitrogênio no solo por coluna de lixiviação resultante do descarte de efluentes provenientes de uma indústria de nitrocelulose da Região do Vale do Rio Paraíba do Sul

Lorena – SP
2009

William Vilar Garcia

Determinação da dinâmica de nitrogênio no solo por coluna de lixiviação resultante do descarte de efluentes provenientes de uma indústria de nitrocelulose da Região do Vale do Rio Paraíba do Sul

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia Industrial.

Área de Concentração: Conversão de Biomassa

Orientador: Prof. PhD. Marco Aurélio Kondracki de Alcântara

Lorena-SP
2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catalogação na Publicação

Biblioteca Universitária
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Garcia, William Vilar
Determinação da dinâmica de nitrogênio no solo por coluna de lixiviação resultante do descarte de efluentes provenientes de uma indústria de nitrocelulose da região do Vale do Rio Paraíba do Sul / William Vilar Garcia ; orientador Marco Aurélio Kondracki de Alcântara. – Lorena: 2009.

142 f. : fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial. Área de Concentração: Conversão de biomassa) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

1. Nitrocelulose - Efluentes industriais 2. Movimentação de nitrogênio 3. Modelagem matemática 4. Meio ambiente 5. Solos tropicais. I. Título.

628.5 - CDU

A Deus, em seguida a minha querida mãe Srª Gabriela ao qual tenho muito respeito e admiração, pois na sua simplicidade, com sua luta dentro de uma roça de café e posteriormente uma vida toda diante de uma máquina de costura, soube difundir a mim o valor e a importância do ensino e aprendizado ao cunhar na minha vida alguns valores que o ser humano pode possuir de melhor; o amor, a dedicação, a fé e o respeito.

DEDICO

A Profª Dr. Elisa Esposito, pesquisadora que ensinou a mim as primeiras lições da cartilha da pesquisa como educadora, soube acreditar, apoiar, incentivar e direcionar-me na carreira da pesquisa científica acadêmica nos dias que se sucederam dentro de uma sala de aula, em seu laboratório e até o dia de hoje, ao qual entendo como marco histórico para tantas vidas, aliás, a minha vida principalmente.

OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

No dicionário agradecer significa *mostrar gratidão por; render graças; recompensar*.

Dificilmente farei jus a todos que merecem aqui meu sincero agradecimento. No entanto, desafiando a memória, irei listar aqui as pessoas e agências de fomento que devem ser lembradas na conclusão desta etapa de minha vida. Meus sinceros agradecimentos:

Ao CNPq/CAPES e FAPESP pelas concessões da bolsa de mestrado, e pelo financiamento do material de pesquisa, respectivamente;

Ao Prof. Pós-doutor Marco Aurélio Kondracki de Alcântara (orientador) pela confiança, amizade, apoio e ótimos ensinamentos nestes dois anos de convivência;

À Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial Dr. Inês Conceição Roberto pelo admirável empenho e dedicação a seus alunos das modalidades de Mestrado e Doutorado.

Ao Dr. Hélcio Izário Filho e seus alunos Juliana Sanches Carrocci, Rodrigo Salazar, por ter se tornado grandes amigos do Departamento de Química;

Ao Prof. Dr. Otávio de Camargo e Dr. Ricardo Marques Coelho IAC/CPDSRA pelo apoio nas análises de solo, empréstimo de equipamentos sobre cautela, para o progresso e conclusão desse trabalho mestrado;

Ao Dr. Welington Luiz de Araújo e Pós-doutorando Fernando Dini Andreote (ESALQ-USP) por patrocinar ajuda, acompanhamento e utilização da técnica DGGE (Gel de Eletroforese em Gradiente Desnaturante) em amostras desse trabalho de mestrado no Laboratório de Microbiologia e Meio Ambiente da Embrapa Jaguariúna;

Aos funcionários e colegas do Departamento de Bioquímica, Departamento de Química e Oficina Mecânica da EEL/USP;

A Escola SENAI “SANTOS DUMONT” São José dos Campos-SP;

Às minhas grandes amigas Farmacêuticas Fernanda Júdice Pinedo, Viviane Akabane e a Bióloga Caroline Sachi Takeuchi Ito, pelos momentos inesquecíveis que vivemos e pela grande amizade;

Ao meu pai e irmãos e todos os amigos da USP, UMC, FOC, Gabriel Inácio, Cristiéle Ribeiro, Silvia Sayuri, Letícia Hiromi, Vanessa Nessner, Georges Sabra, Fábio Cardoso, Paulo Tanaka, João Carlos Nogueira Rainho (Joca), Sergio Luiz Moreira Neto, Michel Brienzo , Flavio de Oliveira Ferraz , Robson Faria, Ismael Nunes e André Francisco da Silva.

Enfim, a você que está em busca de seu nome, com certeza é merecedor de meus agradecimentos, e a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho, meu **muito obrigado** por me mostrarem que *a sociedade não muda um indivíduo, mas o indivíduo pode contribuir para mudar uma sociedade.*

Papel do Farmacêutico

O papel do farmacêutico no mundo é tão nobre quanto vital. O farmacêutico representa o órgão de ligação entre a medicina e a humanidade sofredora. É o atento guardião do arsenal de armas com que o médico dá combate às doenças. É quem atende às requisições a qualquer hora do dia ou da noite. O lema do farmacêutico é o mesmo do soldado: servir. Um serve à pátria; outro serve à humanidade, sem nenhuma discriminação de cor ou raça.

O farmacêutico é um verdadeiro cidadão do mundo, porque por maiores que sejam a vaidade e o orgulho dos homens, a doença os abate e é então que o farmacêutico os vêem. O orgulho humano pode enganar todas as criaturas; não engana ao farmacêutico.

O farmacêutico sorri filosoficamente no fundo do seu laboratório ao manipular uma receita, porque diante das drogas que manipula não há distinção nenhuma entre o Rothschild (o nobre) e o pobre negro da roça que vem comprar 50 centavos de maná e sene.

Elegia ao farmacêutico, escrita por

Monteiro Lobato, 1958.

RESUMO

GARCIA, V. W. **Determinação da dinâmica de nitrogênio no solo por coluna de lixiviação resultante do descarte de efluentes provenientes de uma indústria de nitrocelulose da Região do Vale do Rio Paraíba do Sul.** 2009**.**143f. Dissertação (Mestrado Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo.

A aplicação de efluentes industriais no solo não pode ser feita de modo indiscriminado. Dependendo dos processos utilizados pela indústria, os efluentes resultantes podem ocasionar efeitos indesejáveis ao meio ambiente de uma maneira geral. Efluentes nitrocelulósicos gerados por indústrias de explosivos contém nitrogênio em diferentes formas. O nitrogênio aplicado ao solo se desloca com facilidade para além da zona radicular, podendo atingir águas subterrâneas e causar sérios riscos ao ambiente. Mais especificamente, a movimentação do nitrogênio foi estudada considerando-se a influência de diferentes tipos de solo, pH do solo, adição de fosfatos ao solo e pH do efluente. Também foi aplicado o modelo matemático STANMOD aos dados obtidos para simulação da movimentação. A recuperação de N foi semelhante nos horizontes A e B de ambos os solos. A diminuição do pH do solo resultou em menores quantidades de nitrogênio recuperado. Na coluna LA-B ACID foi recuperado seis vezes menos nitrogênio quando comparado ao LA-B BASE. A adição de fosfato ao solo não resultou em maior recuperação de nitrogênio na maioria das colunas. Porém, na coluna LA-B ACID+FOSF, a quantidade recuperada foi aproximadamente duas vezes maior em relação ao LAB ACID. A correção do pH do efluente não resultou alterações substanciais nas quantidades de nitrogênio recuperadas em relação às colunas que receberam efluente sem correção de pH. A DQO do efluente aplicado no topo da coluna aumentou de 86 mg O_2 L^{-1} para valores entre 200 a 800 mg O_2 L^{-1} quando percolado pelo solo. A correção do pH do efluente para 7,0, resultou em diminuição de aproximadamente 3 vezes da DQO do líquido percolado na maioria das colunas. Porém, na coluna quando se adicionou carbonato ao solo (LA-B BASE), houve aumento da DQO em relação ao LA-B efluente pH 7,0. Esse resultado é preocupante em condições práticas de utilização agrícola desses efluentes, uma vez que a adição de carbonatos é um manejo amplamente empregado na agricultura. As análises de DNA do solo LA-B demonstraram uma baixa quantidade de DNA. A aplicação da modelo matemático STANMOD resultou em bom ajuste entre as curvas de transposição simuladas e obtidas experimentalmente para a maioria das colunas analisadas (significância de 1%). Tais resultados indicam o STANMOD como uma ferramenta promissora na quantificação da movimentação de nitrogênio no solo.

Palavras chaves: Nitrocelulose. Efluentes industriais. Movimentação de nitrogênio. Modelagem matemática. Meio ambiente. Solos tropicais.

ABSTRACT

GARCIA, V. W. **Determination of soil nitrogen dynamic in leaching columns due to the discharging of a nitrocellulose wastes of an industry at the region valey of the Paraíba do Sul river.** 2009. 143f. Dissertation (Master of Science in Industrial Biotechnology) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo.

The application of industrial effluents in the soil cannot be done indiscriminately. Depending on the processes used by the industry, the resulting effluents may cause undesirable effects on the environment in general. Nitrocellulosic effluents generated by explosive industries contain different forms of nitrogen. When it is applied on the soil, it easily shifts over the radicular zone, which allows it to reach underground waters, so causing serious damages to the environment. More specifically, the nitrogen movement will be studied taking into consideration the influence of the different kinds of soil, the soil pH, phosphate addition and the effluent pH. It was also applied the STANMOD mathematical model to the obtained data to simulate the nitrogen movement. The nitrogen recovering was similar for A and B horizons of both soils. The soil pH decrease resulted in low quantities of nitrogen recovered. At the LA-B ACID column, it was recovered six fold less nitrogen than at the LA-B BASE column. The addition of phosphate to the soil did not increase the nitrogen recover in most of the columns. However, at the LA-B ACID+FOSF column, the recovered nitrogen quantities were two fold higher than at the LA-B ACID. The correction of the effluent pH did not result in substantial changes in recovered nitrogen quantities compared with the columns that received effluents without pH correction. The DQO of the effluent applied on the column top increased from 86 mg O_2 L^{-1} to values between 200 and 800 mg O_2 L^{-1} when leachate by the soil. The effluent pH correction to 7.0, resulted in DQO decrease of about tree fold in the leachate liquid in the most of the columns. But at the column where carbonate was added (LA-B BASE), there was a DQO increase, compared with LA-B pH 7.0 effluent. This result is worrying in practical conditions of agricultural use of those effluents, since the carbonate addiction is a widely used practice. The LA-B soil DNA analysis showed a low quantity of this nucleic material. The SANMOD mathematical model application resulted in good fit between simulated and experimentally obtained breakthrough curves data for the most of the analyzed columns (1% of significance). Those results indicate the STANMOD mathematical model as a promising tool in nitrogen movement quantification in soil.

Keywords: Nitrocellulose. Effluents industries. Nitrogen movement. Mathematical model. Environment. Tropical soils.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapas do processo de fabricação da nitrocelulose.....23

Figura 2: Representação da reação de nitração da celulose, considerando a nitração de todas as hidroxilas (URBANSKY,1983) 24

Figura 04. Vista parcial desfibrador e fardos de línter 36

Figura 05. Vista parcial de tanque de umidificação de línter.....36

Figura 06. Vista parcial de compactação de línter 37

Figura 07. Vista parcial do tanque intermediário, no qual a celulose permanece em suspensão em água sob constante agitação.....38

Figura 08. Imagem de reatores processo nitração celulose. Em a imagem reator mais distante; b imagem mais próxima.....39

Figura 10. Foto do Rio Paraíba do Sul na cidade de Lorena visto a partir da margem direita.....42

Figura 13: Paisagem de ocorrência do ARGISSOLO AMARELO utilizado neste trabalho.....55

Figura 14: Fotografias dos perfis dos solos utilizados neste trabalho.....56

Figura 15: Foto de amostras deformadas de solos dos horizontes A e B.....57

Figura 17: Operações realizadas na construção da coluna de solo. Foto A: análise do projeto, planejamento de trabalho. Foto B: usinagem do material bruto. Foto C: usinagem do material pré-acabado. Foto D: preparo de rosca interna e polimento das peças confeccionadas.....61

Figura 19: Imagem da saturação de coluna pela base com solução de $CaCl_2$ 0,05 mmol 65
Figura 20: Imagem do conjunto experimental da percolação do efluente em coluna solo 67
Figura 21: Amostrador automático com capacidade para 200 amostras 67
Figura 22: Exemplo teórico de curva transposição 68
Figura 23: Bloco Digestor utilizado na análise de N 74
Figura 24: Imagem (Destilador k-355); Imagem (Titrino 794 DMS) 74
Figura 25: Procedimento para preparação das amostras DQO, desde fundição ampola até incubação estufa por duas horas. 78
Figura 26: Corrida das amostras em gel agarose 1,0% 79
Figura 27: Aparelho phorU2 system para DGGE 80
Figura 29: Quantidades recuperadas de nitrogênio, após o efluente percolar colunas lixiviação preenchidas com solo LA-B para o Experimento II. 94
Figura 30: Quantidades recuperadas de nitrogênio, após o efluente percolar colunas lixiviação preenchidas com solo LA-B para o Experimento III. 96
Figura 31: Curvas transposição para o Experimento I. 99
Figura 32: Curvas transposição para o Experimento II. 100
Figura 33:Curvas transposição obtidas para o Experimento III 102
Figura 35: Valores DQO obtidos do eluviado de colunas para o ExperimentoII. . 105
Figura 36: Valores DQO obtidos do eluviado de colunas em condições de aditivos como carbonato e fosfato respectivamente 106

Figura 38: Gráfico modelo matemático STANMOD, LA-B (Latossolo Amarelo horizonte B), sem tratamento (controle) com aplicação de um pulso 100mL efluente estágio nitração com o pH 0,9 113
Figura 39: Gráfico modelo matemático STANMOD, LA-B (Latossolo Amarelo horizonte B), sem tratamento (controle), com aplicação de um pulso 100mL efluente estágio nitração corrigido para pH 7,0 114
Figura 41: Gráfico modelo matemático STANMOD, LA-B (Latossolo Amarelo horizonte B), tratamento com Carbonato, e aplicação de um pulso 100mL efluente estágio nitração, corrigido para pH 7,0 115
Figura 42: Simulação do efluente em três tempos diferentes em LA-B efluente pH 0,9. Linha azul escuro: simulação 1h; linha verde: simulação 2h; linha azul claro: simulação 3h.....117
Figura 43: Simulação do efluente em três tempos diferentes em LA-B efluente pH 7,0. Linha azul escuro: simulação 1h; linha verde: simulação 2h; linha azul claro: simulação 3h.....117

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Valores orientadores para solo e água 48

Tabela 02: Tratamentos aplicados no EXPERIMENTO I (adsorção do N em condições "naturais" do solo) 82

Tabela 03: Tratamentos aplicados no EXPERIMENTO II (adsorção do N em decorrência da alteração do pH do solo) 82

Tabela 04: Tratamentos aplicados no EXPERIMENTO III (adsorção do N em decorrência da adição de fosfatos ao solo) 83

Tabela 05: caracterização química do efluente de nitração em utilização versus valores de intervenção de águas subterrâneas SP 88

Tabela 06: Atributos químicos dos solos utilizados nesse trabalho 89

Tabela 07: Valores determinados da Carga Líquida dos solos com seus respectivos tratamentos 90

Tabela 08: Composição granulométrica dos solos 90

Tabela 09: valores de $C/C_{o\ máxima}$ e $V/V_{0\ inicial}$ das curvas de transposição 97

Tabela 10: Parâmetros utilizados no modelo 110

Tabela 11: Valores dos fatores de retardamento (R), dispersão (D) e coeficiente de determinação (R^2) 111

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO 17

2. REVISÃO DE LITERATURA 22

2.1 INDÚSTRIAS GERADORAS DE NITROCELULOSE.....22

2.2 PESQUISAS DE SOLO.....25

2.2.1 PESQUISAS SOBRE MOVIMENTAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS.....26

2.2.2 PESQUISAS SOBRE LIXIVIAÇÃO DE NITROGÊNIO NO SOLO 29

2.3 FÁBRICA PRESIDENTE VARGAS 34

2.4 BACIA DO RIO PARAÍBA DO SUL 39

2.4.1 RIO PARAÍBA DO SUL 41

2.5 SOLO 42

2.5.1 ATRIBUTOS DO SOLO RELACIONADOS À ADSORÇÃO E À MOBILIDADE DE ELEMENTOS 44

2.5.3 VALORES ORIENTADORES E REFERÊNCIAS DE SUBSTÂNCIAS PRESENTES SOLO E ÁGUA 47

2.6 USO DA COLUNA LIXIVIAÇÃO NO ESTUDO DA MOVIMENTAÇÃO DE NITROGÊNIO.....49

2.7 MODELAGEM MATEMÁTICA.....51

3. OBJETIVOS 53

4. MATERIAL E MÉTODOS.....54

4.1 ESCOLHA E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE.....54

4.2 SOLOS UTILIZADOS.....54

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS UTILIZADOS 57
4.3 DESLOCAMENTO MISCÍVEL E PREPARO COLUNA DE LIXIVIAÇÃO 58
4.3.1.1 ETAPAS DE USINAGEM PARA CONFECÇÃO DAS COLUNAS 60
4.3.2 COLOCAÇÃO DE SOLO NA COLUNA.....61
4.3.3 SISTEMA DE LIXIVIAÇÃO.....63
4.4 OBTENÇÃO DAS CURVAS DE TRANSPOSIÇÃO.....68
4.5 OBTENÇÃO DE ALGUNS PARÂMETROS DE TRANSPORTE 69
4.6 PARÂMETROS RELACIONADOS COM CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA COLUNA DE LIXIVIAÇÃO.....70
4.7 COEFICIENTE DE DISPERSÃO-DIFUSÃO E FATOR DE RETARDAMENTO ..70
4.8 QUANTIDADE TOTAL DO ELEMENTO RECUPERADA NO EFLUENTE DA COLUNA 72
4.9 ESCOLHA E APLICAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO.....72
4.10 ANÁLISES DO NITROGÊNIO OBTIDAS NO EFLUENTE DA COLUNA MISCÍVEL.....73
4.11 ANÁLISE DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO 76
4.12 ANÁLISE DO DNA DO SOLO POR MEIO DA TÉCNICA PCR-DGGE 78
6. RESULTADOS.....87
6.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE 87
6.2 CARACTERIZAÇÃO SOLOS.....89
6.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA 90
6.4 CURVAS DE NITROGÊNIO RECUPERADO.....91
6.5 CURVAS DE TRANSPOSIÇÃO.....97

6.6 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) 102

6.7 DGGE (ELETROFORESE EM GEL DE GRADIENTE DESNATURANTE) 108

6.8 APLICAÇÃO MODELO MATEMÁTICO 110

6.9 SIMULAÇÃO DA MOVIMENTAÇÃO DE NITROGÊNIO AO LONGO DO PERFIL DO SOLO 115

7. CONCLUSÕES 119

REFERÊNCIAS 122

1. INTRODUÇÃO

A rápida industrialização no século XX tem gerado uma grande quantidade de emissão residual de gases, líquidos e sólidos que são introduzidos no ambiente sem avaliação do impacto, propiciando uma ação tóxica e de deterioração do ambiente (DOBLE; KUMAR, 2005).

Quando esses efluentes são lançados diretamente ou após processos de tratamento, de maior ou menor eficiência, em corpos receptores líquidos, eles resultam em diferentes graus de impacto ambiental (TUNDISI, 2006).

A poluíção dos rios, lagoas e outras fontes de abastecimento vem provocando milhões de mortes, notadamente em crianças, que poderiam ser evitadas. Água de boa qualidade é base para desenvolvimento e melhoria da qualidade de vida. Preocupados com esta situação, cientistas de vários países estão propondo, possíveis soluções para as questões ambientais (TUNDISI, 2006).

A preservação da água é muito importante, pois é a substância mais abundante na superfície terrestre. A mesma é responsável pela manutenção da vida no planeta através da fotossíntese (KARMANN, 2001). De fato, o futuro do planeta está condicionado à preservação da água e à manutenção de seus ciclos, pois é um bem finito (TUNDISI, 2003).

É necessário evitar os usos irresponsáveis para garantir preservação racional e manejo adequado dos rios, dos pequenos córregos e riachos porque as atividades antrópicas decorrentes do crescimento populacional comprometem de maneira preocupante tanto a qualidade como a quantidade da água disponível (FONSECA, 2002).

Diante dessas questões, surgiu uma crescente preocupação com o uso desordenado dos recursos ambientais bem como com o avanço tecnológico dos diversos setores que compõe a economia, propiciando o início de uma atenção especial para o meio ambiente, buscando meios eficientes de manuseio, acondicionamento e até mesmo de reaproveitamento dos efluentes provenientes de processos industriais (CORTEZ, 2005).

A disposição desses efluentes gerados devido ao crescimento desordenado como citado no parágrafo anterior, tem levado a uma atenção especial em relação ao destino dos recursos naturais e o desenvolvimento sustentável para futura geração (ANDRIOLI,1996).

Segundo a Lei Federal n.º 6938, de 31 de Agosto de 1981, artigo 3º, entende-se por poluição, a degradação da qualidade ambiental resultante de atividade que direta ou indiretamente:

a) Prejudique a saúde, segurança e o bem-estar da população;
b) Crie condições adversas às atividades sociais e econômicas;
c) Afete desfavoravelmente a biota;
d) Afete as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
e) Lance matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

A Legislação Ambiental tem pressionado as empresas a tomarem decisões quanto ao armazenamento, geração e disposição de resíduos. Muitas vezes, a solução dessas questões esbarra em conhecimentos básicos, a serem fornecidos por instituições que desempenham atividades relacionadas à pesquisa. Além da

pressão legal, a sociedade também está cobrando atitudes ambientalmente mais adequadas e mais responsáveis das indústrias. Como conseqüência, o setor produtivo e de pesquisa estão buscando alternativas à geração, ao tratamento, disposição e à utilização desses materiais.

De algumas décadas para cá, foram intensificados as pesquisas onde têm sido avaliada a possibilidade de aplicação no solo agrícola de efluentes de origem industrial. Em alguns casos, o local de aplicação funciona como se fosse uma “área de sacrifício”, possibilitando à indústria e aos centros urbanos ficarem “livres” desses materiais. Mas essa forma de disposição é algo que não é permitido pela legislação.

Nos dias de hoje, está mais evidente a necessidade de reaproveitamento de matéria e energia nos diferentes processos produtivos da biosfera. Os cientistas estão pesquisado de maneira intensiva procedimentos de produção para tornarem o planeta auto-sustentável. (SIMS, 1996) reitera que essa tendência tem sido buscada em diversos setores, sendo um deles, o setor agrícola, conforme já foi aqui mencionado.

Na agricultura, a reciclagem de insumos (em especial de nutrientes, água e energia) assume grande importância na busca da autosustentabilidade do planeta. Para as indústrias, o aproveitamento dos efluentes gerados também é vantajoso, uma vez que a destinação adequada desses materiais, decorrentes dos processos industriais, tem-se constituído em um sério problema ambiental e prejudica inclusive a imagem social da empresa. Essa questão tem assumido proporções alarmantes nas últimas décadas, não só em decorrência do grande volume de material gerado,

como também da diversificação dos processos industriais, o que tem levado muitas vezes à introdução de compostos naturalmente ausentes no solo (CETESB, 2001).

Pelo fato de alguns efluentes serem ricos em diferentes formas de N, podem desencadear eutrofização de rios e lagos, pois dão condições a proliferação de algas capazes de produzir toxinas, e diminuem também o conteúdo de oxigênio nas camadas superficiais da água (SHUMAN, 2002) com sérias conseqüências para a vida animal nos rios, lagos, represas e oceanos. Dentre as diferentes formas de N, em especial o ânion NO_3^- é a mais estudada na literatura com relação à sua lixiviação no perfil do solo (MORTENSEN et al., 1998; COSTA et al., 1999; HANSEN et al., 2000; ASSADI et al., 2002; BASSO et al., 2005).

De acordo com Mato (1995), as formas de nitrogênio nos seus diferentes estados de oxidação (nitrato, nitrito, amônio, amônia) presentes no solo podem alcançar grande magnitude se estes ânions estiverem em quantidades acima da capacidade de absorção do solo, podendo vir a ser uma fonte de poluição ambiental. Essas formas de N ficam vulneráveis à lixiviação ao favorecer patologias como metemoglobinemia e câncer no TGI (STEVENSON, 1986; APHA, 1992).

A metemoglobinemia é o impedimento do ferro da hemoglobina no transporte de O_2. O desenvolvimento de metemoglobinemia a partir do nitrato de águas potáveis depende de sua conversão bacterial à nitrito durante a digestão, que pode ocorrer na saliva e no trato gastrointestinal. Crianças pequenas, principalmente as com menos de três anos de idade, apresentam condições mais alcalinas no sistema gastrointestinal. Por isso, são bastante suscetíveis ao desenvolvimento dessa doença. Em adultos, isso também é observado, resultando em gastrointerites,

anemia e necessidade de ter porções do estômago cirurgicamente removidas, o que é especialmente grave em mulheres grávidas (MATO, 1996).

De acordo com Bouchard et al. (1992), nitrosaminas e nitrosamidas podem surgir como produtos da reação entre o nitrito ingerido ou formado pela redução bacteriana do nitrato, com as aminas secundárias ou terciárias e amidas presentes nos alimentos. O pH ótimo para essa reação de nitrosaminação está entre 2,5 a 3,5, faixa semelhante à encontrada no estômago humano após a ingestão de alimentos. Esses dois compostos, segundo os autores, estão relacionados com o aparecimento de tumores em animais de laboratório. Como conseqüência existe o risco de desenvolvimento de câncer no TGI de humanos.

Os modelos físico-matemáticos são uma alternativa altamente promissora para investigação da movimentação de poluentes em solo, pois os modelos são resultantes de soluções da equação diferencial de transporte de solutos no solo, com base no fluxo de massa, dispersão, difusão e retardamento dos solutos em relação ao avanço da interface entre o líquido deslocador e o deslocado. Quando ajustados a dados experimentais oriundos de ensaios de lixiviação miscível em colunas de solo em laboratório, por meio de programas computacionais constituem-se valiosas ferramentas para o estudo da dinâmica de solutos no solo (MELO, 2006).

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 INDÚSTRIAS GERADORAS DE NITROCELULOSE

Existem diferentes indústrias que geram nitrocelulose no decorrer dos seus processos produtivos. Entre elas estão as indústrias que produzem lacas para tintas e as ligadas a atividades bélicas. Obviamente, existem algumas particularidades no processo de obtenção de nitrocelulose em cada tipo de indústria. Uma dessas particularidades começa justamente pela matéria prima utilizada. As indústrias bélicas utilizam as fibras existentes no algodão. Porém, os efluentes gerados durante as etapas de fabricação de nitrocelulose (nas etapas de polpação e branqueamento) dessas indústrias apresentam grande similaridade com os efluentes das indústrias de celulose (FENGEL; WEGENER, 1989). Isso assume importância prática para o trabalho realizado, uma vez que pesquisas com efluentes gerados por indústrias bélicas (como é o caso de indústrias da Região do Vale do Paraíba) ainda são raras, se comparadas àquelas voltadas aos efluentes provenientes das indústrias de polpa de celulose.

Na indústria de explosivos, a nitrocelulose constitui-se na principal matéria prima da produção de pólvoras, propelentes e dinamites à base de nitroglicerina (SANTOS, 2006). A nitrocelulose é o produto da reação da celulose de algodão, de segundo corte (na indústria), com o ácido nítrico presente em uma mistura ácida. Essa mistura ácida é formada por diferentes proporções de ácido sulfúrico e ácido nítrico em água (HERMANN; LUDWIGMETZ, 1959).

Ou seja, o efluente resultante do processo de nitração apresenta algumas características peculiares, que merecem ser enfatizadas. A primeira delas refere-se ao pH bastante reduzido (ao redor de 1,0), resultante da adição de ácido sulfúrico e ácido nítrico. A segunda refere-se à presença de teores relativamente elevados de nitrogênio, nitrocelulose (em diferentes formas) e sulfato. A terceira, em razão das peculiaridades da primeira e da segunda, refere-se à forte toxicidade diante da microfauna, o que pode ser constatado pelos efeitos sobre o microscrutáceo (*Artemia salina)*, utilizado como indicador de agressividade ao meio ambiente (SANTOS, 2006).

A Figura 1 apresenta um esquema das etapas fabricação da nitrocelulose.

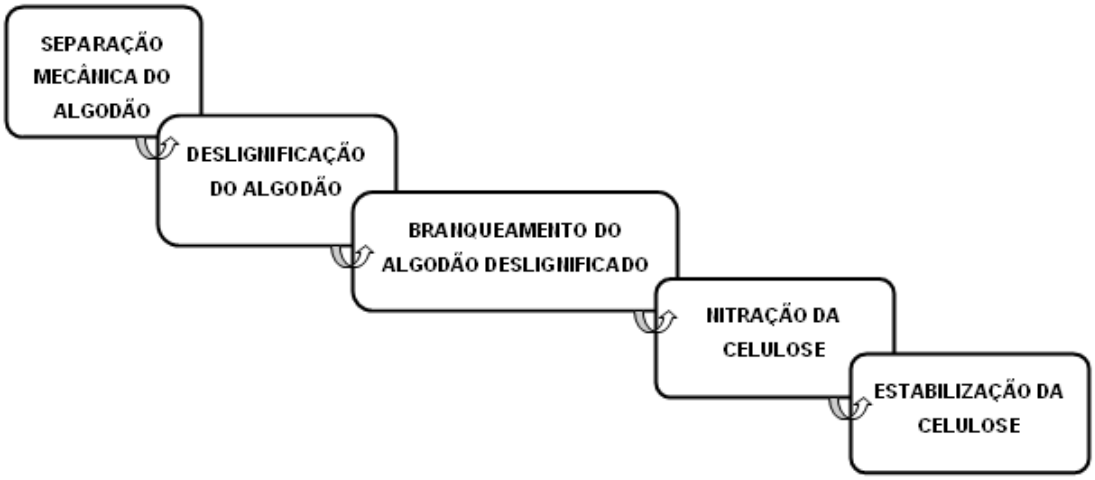


Figura 1: Etapas do processo de fabricação da nitrocelulose

As etapas de polpação e branqueamento da polpa na industrialização da madeira e do algodão são as que produzem os efluentes potencialmente mais poluidores. Na Figura 2 encontra-se a estrutura química da celulose submetida ao tratamento em

diferentes concentrações de ácido nítrico e depois com ácido sulfúrico podendo então obter um composto potencialmente ligado ao elemento nitrogênio.

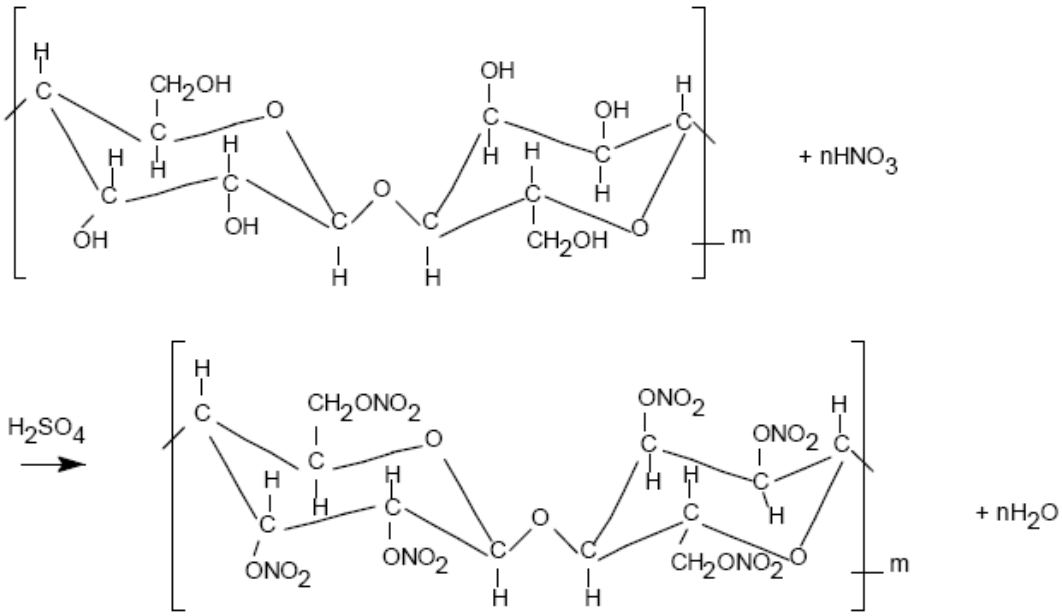


Figura 2: Representação da reação de nitração da celulose, considerando a nitração de todas as hidroxilas (URBANSKY,1983)

Os efluentes resultantes da nitração apresentam altos teores de nitrogênio. Embora sejam muito ácidos, se o pH desses efluentes for corrigido, talvez seja possível sua utilização no solo com finalidades agrícolas.

2.2 PESQUISAS DE SOLO

Antes da aplicação de efluentes no solo, há necessidade de realizar estudos de avaliação do impacto nas plantas, no solo, no homem e nas águas subterrâneas. De modo geral, os estudos relativos à aplicação de efluentes devem abranger linhas bastante diversas, tais como as apontadas (MYERS et al.,1999). Esses autores elaboraram um guia de linhas de pesquisas a serem desenvolvidas na Austrália para plantações irrigadas por efluentes a quais podem ser úteis em outras realidades sociogeográficas como o que ocorre no Brasil. As linhas seguidas por esses autores são as seguintes:

- Estudo das características dos efluentes
- Seleção dos locais de irrigação e das espécies a serem cultivadas
- Taxas de aplicação dos efluentes (carga hidráulica, quantidade de nitrogênio, fósforo e sais)
- Impactos na água subterrânea e superficial
- Planejamento do sistema de irrigação
- Avaliação econômica das opções de re-uso dos efluentes
- Estabelecimento, crescimento e colheita de cultivos produtivos
- Utilização de diversos modelos matemáticos (WATLOAD2, WATSKED, WATCOST).
- Modelos de retenção em equilíbrio- Linear, Freundlich, Langmuir
- Modelos de retenção cinética - modelos de retenções múltiplas (MRM e MRTM)

- Dinâmica do nitrogênio em cultivos irrigados por efluentes
- Aspectos legais

As linhas apontadas por Myers et al. (1999) constituem uma abordagem bastante ampla da questão, envolvendo aspectos relacionados a várias áreas de conhecimento, inclusive aquelas pertencentes à esfera econômica e política.

Tendo em vista a complexidade das interações do agente poluidor com o ambiente, já existem estudos para que se torne possível a definição de taxas de aplicação de efluentes considerando-se as capacidades de suporte peculiares de cada solo e resguardando a integridade dos recursos naturais (SANTOS, 2007).

A revisão de literatura pertinente ao presente estudo implica em pesquisas sobre vários aspectos como será delineado a seguir.

2.2.1 PESQUISAS SOBRE MOVIMENTAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS

Os resultados encontrados na literatura em relação à movimentação de metais pesados no solo são muito variáveis e até contraditórios, em função dos resíduos, solos e metais estudados. Amaral Sobrinho et al., (1997) incubaram amostras do horizonte Bt de um Podzólico Vermelho-Amarelo com doses crescentes de resíduos siderúrgicos. Os autores realizaram extrações seqüenciais de Zn, Mn, Pb, Ni, Cd e Cu, associadas às frações trocável, óxidos de Fe e Mn, matéria orgânica e residual. Os resultados mostraram que houve decréscimo na solubilidade dos metais pesados. O fracionamento mostrou que esse decréscimo estava

relacionado à passagem da forma trocável àquelas menos móveis de óxido e residual. Pelos resultados obtidos, a contaminação das águas subterrâneas por metais pesados dos resíduos siderúrgicos estudados seria mínima. Alcântara e Camargo (2001 a,b,c) estudaram a eluviação de crômio de um resíduo de curtume aplicado em um Latossolo Roxo e em um Latossolo Vermelho-Amarelo. No Latossolo Vermelho-Amarelo foram detectadas elevadas concentrações desse metal no líquido lixiviado. No Latossolo Roxo, as concentrações lixiviadas foram muito pequenas, quase nulas. No entanto, os autores advertem que, no Latossolo Roxo estudado, é possível que grande parte do crômio tenha ficado associada a compostos orgânicos de baixa solubilidade do resíduo, podendo vir a ser liberados futuramente com a mineralização dessa matéria orgânica do resíduo.

Um aspecto ainda pouco estudado refere-se à movimentação de sulfatos em alguns resíduos. Camargo et al. (1987a,b) aplicaram vinhaça em um Latossolo Vermelho-Escuro distrófico e detectaram aumento nos teores de sulfato no solo, que foi lixiviado até 80 cm. Os autores também observaram perdas de K, Ca e Mg. É provável que a lixiviação dessas bases esteja relacionada ao aumento nos teores de sulfato no solo. Nas parcelas com aplicação de 1000 m^3 ha^{-1} de vinhaça, essas perdas foram superiores a 60 %.

Marcelo et al. (2008) realizaram um estudo através da observação das águas residuárias de suiniculturas do sul do Brasil em relação ao seu alto potencial poluidor de solos e águas superficiais e subterrâneas. O estudo visou a lixiviação de fosfato e nitrato em coluna solo miscível, onde o nitrato permeou em maior quantidade na coluna solo em relação ao ânion fosfato, devido á variabilidade da adsorção do íon

no solo, em um solo de mesma permeabilidade, dentro dos parâmetros físico-químicos. Esses autores observaram também que houve uma baixa interação solo-soluto aplicando um programa CXTFIT. Os resultados demonstraram que o nitrato lixiviou mais rapidamente em relação ao fosfato quando considerado o coeficiente de dispersão hidrodinâmico.

Burkart e Stoner (2002) constataram que a criação de gado confinado juntamente com a permeabilidade do solo aumenta a contaminação das águas subterrâneas localmente, com aumento do nitrogênio (NO_3^-).

Thomsen e Laturnus (2001) estudaram o efeito dos diferentes constituintes do solo na cinética das reações de certos poluentes em diferentes materiais. Vanclooster et al. (2000) fazem uma ampla abordagem sobre testes de modelos de lixiviação de pesticidas. Possivelmente, vários modelos discutidos pelos autores possam ser utilizados para estudar a movimentação de outros compostos no solo, além dos pesticidas.

Segundo Corey et al. (1967) a disposição de resíduos perigosos no solo precisa ser estabelecida com base nas características dos componentes do ambiente que afetam a migração dos poluentes. Essas características precisam ser selecionadas, identificadas e quantificadas, pois dois poluentes não respondem de modo idêntico ao mesmo conjunto de propriedades do solo ou do sistema de transporte. O método da coluna de lixiviação, pelo menos em teoria, permite considerar características ambientais que afetam a migração dos poluentes. Na literatura, existem vários trabalhos estudando a lixiviação de metais pesados e sulfatos em coluna de lixiviação.

Tais trabalhos aqui apresentados, em que pese serem um percentual irrisório frente à literatura existente, servem para ilustrar a preocupação atual com metais pesados presentes nos resíduos.

Além de metais pesados e sulfatos, a lixiviação de nitrogênio (principalmente na forma de nitrato) e de outros nutrientes, como P, Ca, Mg, K, Na e SO_4 também tem sido objeto de estudo no meio científico.

2.2.2 PESQUISAS SOBRE LIXIVIAÇÃO DE NITROGÊNIO NO SOLO

O nitrogênio é um constituinte natural de proteínas, clorofila e vários outros compostos biológicos, podendo também ser encontrado em despejos domésticos, despejos industriais, excrementos de animais e em fertilizantes. O nitrogênio altera-se em várias formas e estados de oxidação, sendo as de maior interesse, em ordem decrescente do estado de oxidação, nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), amônia (NH_3), amônio (NH_4^+) e nitrogênio orgânico (dissolvido ou em suspensão). A movimentação de nitrogênio no solo constitui-se em risco de contaminação de águas subterrâneas, pois o ânion nitrato (NO_3^-) tem baixa interação química com os nutrientes do solo. A presença de cargas negativas no solo, ou pelo menos nas camadas superficiais no solos tropicais, e a baixa interação química do NO_3^- com os minerais do solo fazem com que esse ânion esteja vulnerável à lixiviação. Essa lixiviação tem estreita dependência com água que percola no perfil do solo, segundo as estimativas de Wild (1972). De acordo com Oliveira e Mattiazzo (1996), em ambientes de clima tropical (como o é o caso do Brasil), a velocidade de decomposição de materiais orgânicos é elevada, o que resultaria em elevadas taxas de liberação de substâncias

potencialmente poluidoras, entre as quais destacam-se as formas facilmente lixiviáveis do nitrogênio (NO_3^- e NH_4^+).

Mato (1995), menciona que o aumento da contaminação das águas por compostos nitrogenados vem merecendo atenção mundial, principalmente em países estrangeiros, uma vez que está se tornando um problema de ocorrência ampla e diversificada. No Brasil, as águas subterrâneas constituem uma importante fonte de abastecimento. De acordo com um levantamento feito por Hirata et al. (1990), considerando-se somente o Estado de São Paulo, mais de 20.000 poços profundos, além de uma quantidade não mensurável de poços rasos escavados fornecem água para abastecimento público, uso industrial e irrigação.

Um monitoramento de compostos nitrogenados na água, e que demonstra a gravidade do problema, foi realizado por Alaburda e Nishihara (1998). Eles analisaram 607 amostras de águas de poços localizados predominantemente na Região Metropolitana da Grande São Paulo, utilizando técnicas espectrofotométricas na região do visível. Os resultados são preocupantes, mostrando que 15 % das amostras analisadas apresentaram teores de pelo menos uma forma de nitrogênio em desacordo com a legislação estadual e que, em 24 %, os teores de nitrato estavam em desacordo com a legislação federal. De acordo com a Cetesb (2005) o valor da concentração máxima permitida de nitrogênio livre é de $0{,}001 g.L^{-1}$ em águas subterrâneas.

Existem trabalhos onde foi detectada uma elevada liberação do nitrogênio provocada pela mineralização dos resíduos, bem como a conseqüente perda desse nutriente por lixiviação. Ribeiro et al. (1996) aplicaram lodos de estações de

tratamento de águas residuais em um Fluvissolo de textura média. Além das regas necessárias ao desenvolvimento das plantas de alface, os autores efetuaram irrigações mais intensas a cada quinze dias, de modo a provocar a lixiviação que naturalmente pode ocorrer em condições normais no campo. Os percolados assim obtidos foram recolhidos e analisados quanto aos teores de vários nutrientes. Os resultados mostraram que a aplicação dos lodos resultou em aumento da concentração de nitratos nas águas de lixiviação. Oliveira e Mattiazzo (1996) avaliaram a degradação da carga orgânica adicionada a dois solos (Areia Quartzoza e Latossolo Roxo) via lodo de esgoto e a lixiviação de formas nitrogenadas. Os resultados mostraram que a maior parte da carga orgânica adicionada, via lodo de esgoto, apresentou-se degradada aos 63 dias da incubação nos dois solos. Essa degradação da carga orgânica promoveu o aumento das formas nitrogenadas potencialmente lixiviáveis. Na Areia Quartzoza, esse fato foi mais evidente, indicando a necessidade de maiores preocupações nesse sentido.

Cassol et al. (1997) incorporaram várias doses de cama de aviário misturadas com diferentes materiais em um Latossolo Bruno distrófico e provocaram lixiviações sucessivas em colunas de lixiviação durante 210 dias. Os autores detectaram grande lixiviação de N em algumas colunas. Os valores acumulados de nitrogênio recuperados nas lixiviações chegaram a atingir 35 % do aplicado em alguns tratamentos.

Shepherd (1996) estudou os fatores que afetam a lixiviação de nitrato proveniente da aplicação de lodo de esgoto em um solo arenoso. Os resultados encontrados mostraram que a lixiviação do nitrato variou de acordo com as

características do lodo, com o método de aplicação (injetado ou aplicado na superfície) e épocas de aplicação. Os autores comentam que estudos como esses são importantes do ponto de vista prático, pois mostram a influência de alguns fatores sobre o destino do nitrogênio contido nesses lodos. De acordo com o manejo envolvido, esse nitrogênio poderá ser aproveitado pelas plantas ou não. Caso o N não seja aproveitado pelas plantas, poderá ser perdido por lixiviação, com conseqüente risco de contaminação de aqüíferos. Obviamente, a lixiviação do nitrato também poderá ocorrer em decorrência da adubação química com esse nutriente.

Em trabalhos realizados por pesquisadores estrangeiros, a preocupação com a movimentação de nitrato decorrente da aplicação de adubos minerais tem sido constante. Nos Estados Unidos, essa preocupação reveste-se de especial importância, pois até recentemente, a adubação química nitrogenada era feita utilizando-se doses elevadas em uma única aplicação, sem parcelamento. Lund et al. (1974) monitoraram a movimentação de nitrato em profundidade em Alfissolos e Entissolos e detectaram concentrações elevadas desse ânion até 8 m de profundidade em alguns tratamentos utilizados.

Gomes et al. (2004) estudando a lixiviação de nitrato em colunas de solo argiloso e arenoso, com e sem presença de calcário, utilizando como fluido deslocador água residuária de frigorífico, observaram que a aplicação de calcário pode aumentar o deslocamento de nitrato não só para solo argiloso mas, também, para solo arenoso.

Black e Waring (1976) aplicaram 165.10^6mg ha^{-1} em um solo *Krasnozem* sob a forma de nitrato de amônio e monitoraram a movimentação em profundidade

desse elemento, em solo cultivado e descoberto. No solo descoberto, a movimentação foi levemente superior à observada para o solo cultivado. Após sete meses de condução dos experimentos, com um aporte de água acumulado no solo de 1190 mm, quase todo o nitrato havia sido deslocado a profundidades maiores do que 200 cm. Wong et al. (1992) realizaram experimentos com lisímetros em solos da Nigéria, aplicando adubos e corretivos minerais contendo nitrogênio, cálcio, magnésio e potássio em áreas com e sem pastejo bovino. Os resultados mostraram que a aplicação de uréia resultou em aumento na lixiviação do nitrato. No entanto, essa lixiviação foi menor do que a observada pela aplicação dos dejetos dos animais. No Brasil, um experimento bastante antigo foi o realizado por Verdade (1951) que estudou a variabilidade de nitratos no solo considerando uma série de variáveis. O autor detectou perdas de nitrato por lavagem, associadas com quantidades de chuva. No entanto, essa relação não foi investigada quantitativamente.

No entanto, principalmente no Brasil, existem poucos estudos mais aprofundados a respeito da movimentação de nitrogênio no solo. Essa escassez de trabalhos é preocupante no que diz respeito aos impactos ambientais (incluindo aqui os efeitos adversos à saúde humana) que podem advir da presença desse elemento na água.

2.3 FÁBRICA PRESIDENTE VARGAS

Para alcançar os objetivos da pesquisa, foi necessário escolher uma área geográfica marcada pela presença de rios relevantes e nela destacar uma indústria como alvo de estudo.

A Fábrica Presidente Vargas é uma filial da Indústria de Material Bélico do Brasil (IMBEL), e está situada na cidade de Piquete no estado de São Paulo, próximo á Lorena, Cruzeiro e Cachoeira Paulista, região esta conhecida como Vale Histórico. Seu complexo fabril é composto de seis unidades de fabricação: emulsão explosiva, nitrocelulose, nitroglicerina, dinamites, pólvora e nitrotolueno, gerando uma quantidade de efluentes em torno de 180 $m^3.h^{-1}$, (SANTOS, 2006).

Em linhas gerais o complexo fabril segue um fluxograma para obter a sua matéria prima de trabalho respeitando a limpeza mecânica e a purificação química. A seguir, o fluxograma da fabricação de nitrocelulose da IMBEL (SANTOS, 2006).

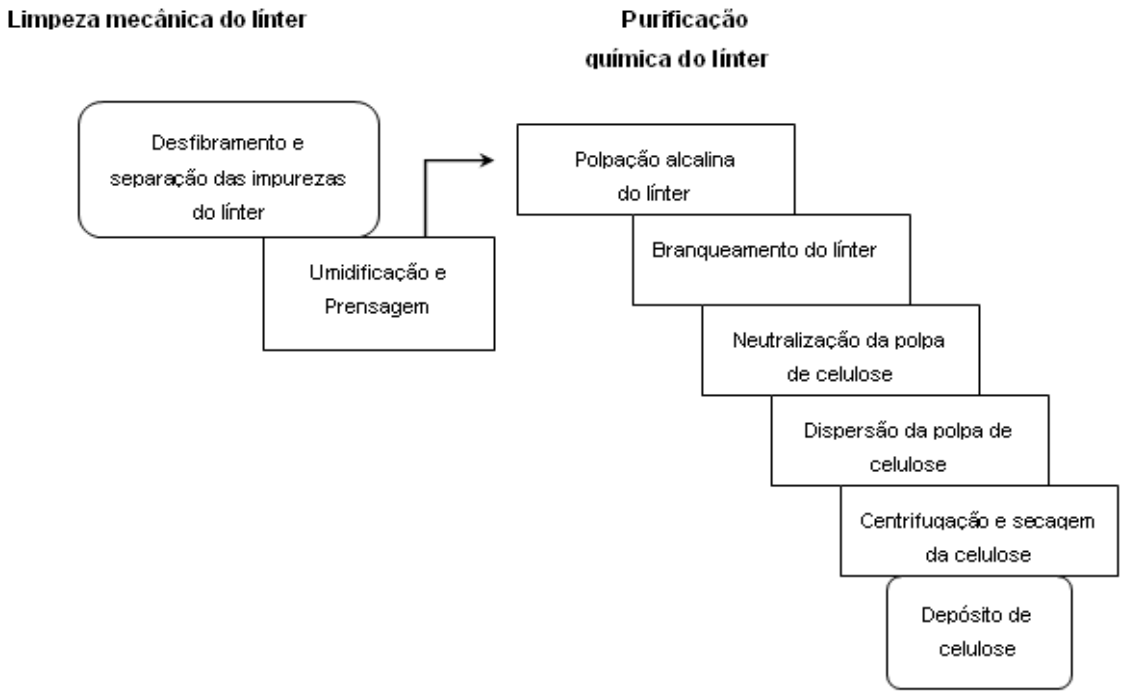


Figura 03. Representação esquemática da fabricação de nitrocelulose, envolvendo etapas de purificação química e limpeza mecânica conforme é seguida na Fábrica Presidente Vargas.

O línter (fibras de algodão) chega á Fábrica Presidente Vargas em fardos de aproximadamente 200 kg. Em seguida é submetido à etapa de fabricação de nitrocelulose. Essa etapa consiste em pesar, desfibrar e separar vários corpos presentes no línter como, por exemplo: pó, pedaços de sementes e cascas de algodão, corpos metálicos (cavacos) e sílicas. Isso é feito por um equipamento chamado desfibrador, o qual é mostrado na Figura 04.

Foto: Lucrécio F.Santos

Figura 04. Vista parcial desfibrador e fardos de línter

Depois de removido os resíduos contidos nos fardos de línter, através de transporte pneumático, o línter é conduzido para o tanque de umidificação (figura 05), onde é umedecido com água, visando facilitar o processo de compactação. Finalizando o carregamento do tanque, este é levado para o sistema de prensagem (figura 06), que tem por finalidade compactar o línter, formando uma torta de aproximadamente 350 kg, a qual é transferida para um cilindro de espera.

Foto: Lucrécio F.Santos

Figura 05. Vista parcial de tanque de umidificação de línter

Figura 06. Vista parcial de compactação de línter

Depois de receber aproximadamente três tortas, o cilindro com 1.050± 20 kg de línter é enviado para purificação química. A purificação segue um processo de batelada, cujas etapas são a de polpação alcalina e branqueamento.

A etapa de polpação alcalina envolve tanques auxiliares e preparo de soluções. Os tanques acondicionam o línter com soluções de hidróxido de sódio que posteriormente são levados em autoclave a temperaturas elevadas até 150℃, permanecendo nestas condições por 80 minutos de cozimento. Esta etapa visa remover ligninas, gorduras e ceras que envolvem as fibras do algodão. Posteriormente, vêm à etapa do branqueamento, que envolve a utilização de hipoclorito de sódio, visando remover os resíduos de ligninas que ainda permanecem ligados na celulose, com o intuito de então obter uma celulose com alto grau de pureza, adequada á nitração.

A neutralização da polpa visa à correção do pH para 6,5. Esta operação é realizada com adição de ácido sulfúrico mais água, formando uma solução que posteriormente é levada à autoclave por 15 minutos em contato com a fibra.

A dispersão da polpa celulose, ou seja, a extração é enviada para o tanque de extração de celulose, onde em meio aquoso, a torta formada na autoclave é desfeita e descarregada em tanque intermediário no qual a polpa celulósica branqueada e neutra permanece em suspensão em água, sob agitação. Figura 07

Foto: Lucrécio F.Santos

Figura 07. Vista parcial do tanque intermediário, no qual a celulose permanece em suspensão em água sob constante agitação

Em seguida a celulose é enviada para o processo de extração, no qual é utilizada uma centrífuga horizontal visando remover parcialmente a água da celulose. A água ainda contida na celulose após o processo de centrifugação contém cerca de 30% de umidade.

Após centrifugação, ocorre a secagem da celulose através de um secador com uma esteira rolante contínua, pelo qual circula ar quente aquecido por vapor. A celulose obtida então contém cerca de 5 a 10% de umidade. Quanto menor o teor de umidade, melhor a nitração, pois evita a diluição da mistura ácida, evitando assim

prejudicar o curso da reação de nitração.Toda celulose seca é estocada em fardos de 200 Kg para posterior nitração.

Na Fábrica Presidente Vargas, a reação de nitração é realizada em reatores instalados em séries (Imagem a e b da figura 08), utilizando mistura sulfonítrica, temperatura 40℃, e pressão atmosférica. A vazão do s reagentes é controlada para que se mantenham as condições exigidas pelo processo (SANTOS, 2006).

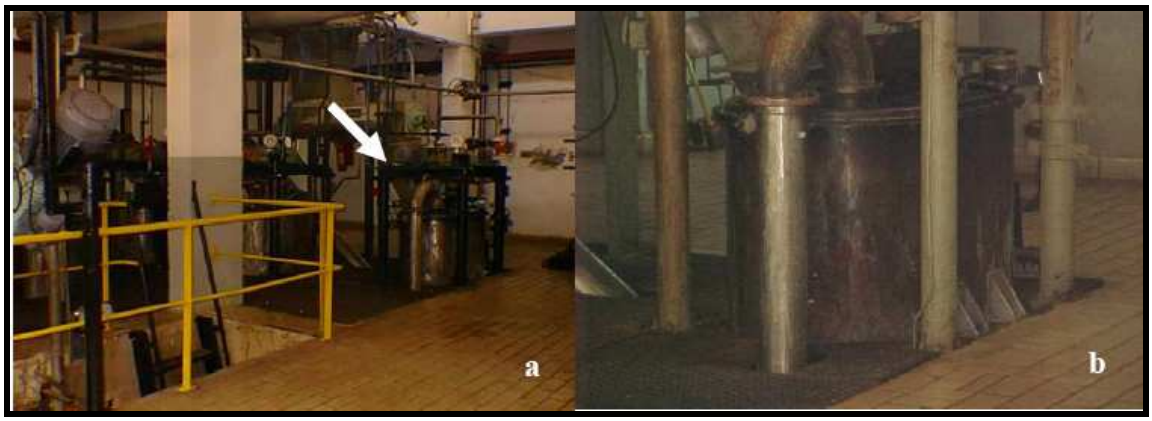


Figura 08. Imagem de reatores processo nitração celulose. Em **a** imagem reator mais distante; **b** imagem mais próxima

A seguir é feita uma caracterização da bacia que pode ser afetada pelos produtos resultantes da industrialização.

2.4 BACIA DO RIO PARAÍBA DO SUL

Nas proximidades da fábrica existem algumas nascentes que dão origem ao ribeirão Limeira, o qual posteriormente deságua no Rio Paraíba do Sul. As chuvas contribuem também para o processo de carreamento desse efluente da IMBEL, através de cursos d'agua, que posteriormente contribui para a degradação do

ambiente na região do Vale do Rio Paraíba do Sul, motivo pelo qual já existe o estudo de monitoramento desses possíveis impactos na região em outros projetos de pesquisa da EEL-USP.

Com uma área de drenagem de mais de 55.000 km^2 a bacia do rio Paraíba do Sul localiza-se na região Sudeste e abrange áreas dos estados de São Paulo (39 municípios), Minas Gerais (88) e Rio de Janeiro (53). Em toda essa extensão, 36 dos 180 municípios estão parcialmente inseridos na bacia. A população estimada é de 5,5 milhões de habitantes, sendo 1,8 milhões em São Paulo, 2,4 milhões no Rio de Janeiro e 1,3 milhões em Minas Gerais. Cerca de 87% dessa população vive em áreas urbanas. Esta tendência segue o mesmo padrão de outras regiões brasileiras, sendo um dos fatores de pressão do desmatamento e da poluição hídrica na bacia. É importante ressaltar ainda que cerca de 14 milhões de pessoas se abastecem das águas da bacia, que drena uma das regiões mais desenvolvidas do país (GESTIN; CEIVAP, 2007). A figura 09 é uma imagem parcial da localização da bacia e do rio Paraíba do Sul.

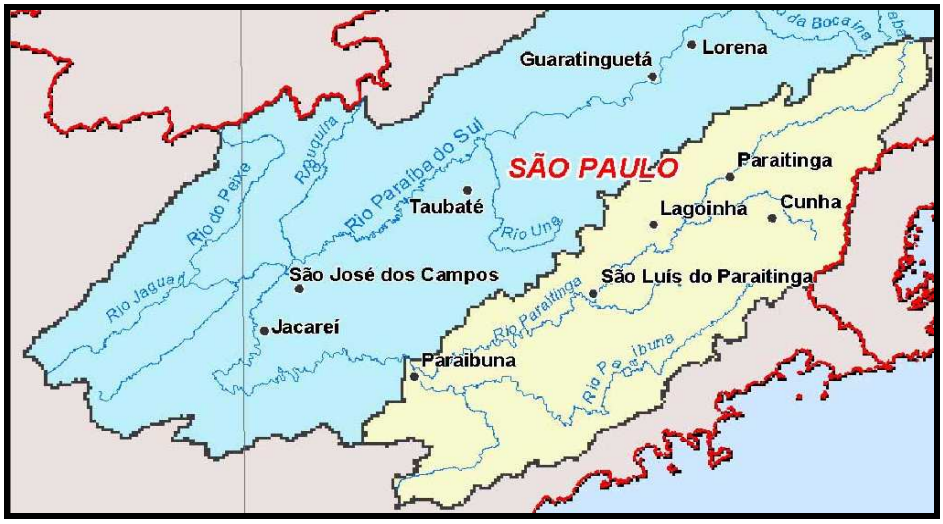


Figura 09: Imagem parcial da Bacia do Rio Paraíba (www.ceivap.org.br/bacia. Acesso em 01/09/2008)

2.4.1 RIO PARAÍBA DO SUL

Pesquisas recentes, conforme o Inpe (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) e do IGC (Instituto Geográfico e Cartográfico do Estado de São Paulo) indicaram que a origem da Bacia Hidrográfica do Paraíba do Sul, tem origem numa fazenda onde a nascente do rio é cortada pela divisa entre Silveiras (221 km a nordeste de São Paulo) e Areias (239 km a nordeste de São Paulo). A nascente fica na serra da Bocaina, a cerca de 1.800 metros de altitude, numa região conhecida como Várzea da Lagoa, próximo da divisa entre os dois municípios. Mas tecnicamente, a nascente de um rio é aquela localizada no ponto mais distante de sua foz. O rio Paraíba do Sul se origina então na cidade de Paraibuna (124 km a leste de São Paulo), da confluência dos rios Paraitinga e Paraibuna. Entre os dois, o Paraitinga é o mais extenso. A mais distante nascente do rio Paraitinga é também considerada a nascente do Paraíba do Sul. A nascente está localizada a cerca de 200 quilômetros da confluência entre os rios Paraitinga e Paraibuna. O Paraíba do Sul se estende por outros 1.120 km e passa por 162 municípios em três Estados: São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro. Suas águas abastecem cerca de 13,5 milhões de pessoas, dentre essas pessoas os habitantes da cidade de Lorena que recebem efluentes não só da IMBEL, mas também de outras indústrias de importância econômica e que geram preocupação ambiental (AGÊNCIA FOLHA, 2006; CBH-OS, 2004).

A figura 10 ilustra parte da margem do Rio Paraíba do Sul com sua mata ciliar quando passa pela cidade de Lorena.

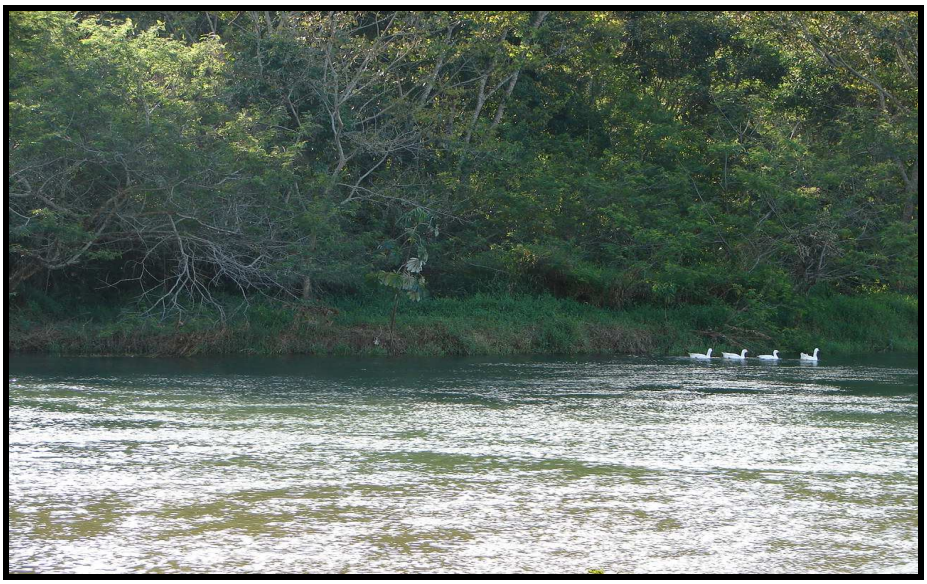


Foto: William Vilar Garcia

Figura 10. Foto do Rio Paraíba do Sul na cidade de Lorena visto a partir da margem direita

2.5 SOLO

Para analisar o impacto ambiental dos resultantes industriais um aspecto a considerar é o solo que pode contaminar. O termo solo refere-se à camada externa e agricultável da superfície terrestre. Sua origem é a rocha que, por ação de processos físicos, químicos e biológicos de desintegração, decomposição e recombinação, se tornou no decorrer das eras geológicas, em material poroso de características peculiares. Reconhecem-se cinco fatores na formação do solo: M: material original (rocha); I: tempo (idade); C: clima ; T: topografia ; e O: organismos vivos . De acordo com (REICHARD; TIMM, 2004), eles representam solo recorrendo à uma relação matemática dizendo que:

$$\text{Solo} = f(M, I, C, T, O)$$

Da combinação dos quatro últimos fatores atuando em diferentes intensidades sobre o mesmo material de origem M, podem resultar diferentes tipos de solo. Conforme a classificação brasileira atual (EMBRAPA, 1999), os solos podem ser classificados nas seguintes ordens: Alissolos, Argissolos, Cambissolos, Chernossolos, Espondossolos, Gleissolos, Latossolos, Luvissolos, Neossolos, Nitossolos, Organossolos, Planossolos, Plintossolos e Vertissolos .

De acordo com o Mapa Pedológico do Estado de São Paulo, na região onde este trabalho foi desenvolvido ocorrem predominantemente LATOSSOLO AMARELO (LA), ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO(PVA), GLEISSOLO MELÂNICO(GM) e CAMBISSOLO HÁPLICO(CH) (OLIVEIRA et al, 1999).
Também é encontrado na região ARGISSOLO VERMELHO(PV), NEOSSOLO FLÚVICO e ORGANOSSOLO. A Figura 11 ilustra os tipos de solo predominantes na região de Lorena.

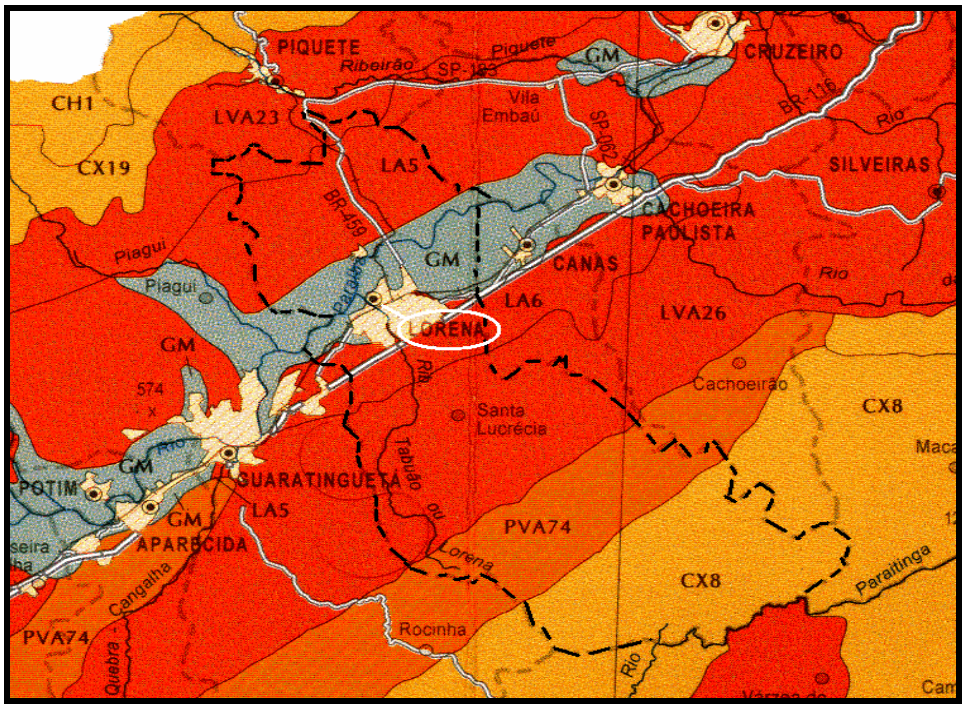


Figura 11: Detalhe parcial do mapa pedológico da região de Lorena e cidades vizinhas (OLIVEIRA et.al, 1999)

2.5.1 ATRIBUTOS DO SOLO RELACIONADOS À ADSORÇÃO E À MOBILIDADE DE ELEMENTOS

Korte et al. (1976), estudando a movimentação de elementos-traço, concluíram que a eluviação de um elemento no solo e, portanto, o potencial de poluição de aqüíferos subterrâneos, é inversamente proporcional à capacidade de adsorção do solo. Cada solo possui uma capacidade própria de retenção de solutos. É importante o conhecimento desse potencial, pois se ele for ultrapassado, os solutos ficam disponíveis para serem lixiviados no perfil.

Existem muitos fatores envolvidos direta ou indiretamente com a adsorção e com a movimentação do nitrato no solo, tais como:

- quantidade e taxa de aplicação do resíduo;
- teor de matéria orgânica do resíduo;
- taxa com que a matéria orgânica do resíduo é mineralizada;
- nitrificação e desnitrificação do nitrato no solo;
- quantidade e intensidade de chuva e de irrigação;
- balanço hídrico, ou seja, a relação entre a precipitação e a evapotranspiração, que determinará a profundidade que a frente de molhamento poderá atingir no solo;
- atributos físicos do solo, como textura e porosidade e
- atributos químicos do solo, entre elas as relacionadas com as cargas elétricas.

É igualmente importante lembrar que as características da solução contendo o contaminante a ser aplicado podem influenciar na movimentação do elemento. Em vários trabalhos, é comum estudar a movimentação do elemento no solo aplicando

uma solução salina. Da mesma forma, alguns estudos têm aplicado o elemento ligado a algum complexante, como por exemplo, EDTA ou DTPA, visando simular a complexação com a matéria orgânica existente no efluente ou resíduo. Um exemplo de trabalho nesse sentido foi o conduzido por Alcântara e Camargo (2001c), estudando a movimentação de crômio no solo aplicado em diferentes fontes: solução salina, complexado com EDTA e resíduo de curtume. Os autores constataram que a movimentação do crômio foi muito diferente com a aplicação das três fontes. A maior movimentação aconteceu nas colunas que receberam crômio complexado, e a menor, naquelas que receberam esse metal via resíduo de curtume.Tais resultados reforçam a importância de se levar em consideração as características da fonte em que o mesmo se encontra ao se estudar a movimentação de elementos no solo.

Também tem sido citado na literatura que a força iônica da solução aplicada influenciaria na movimentação do elemento. No entanto, essa ainda é uma questão controversa. Por exemplo, Alcântara e Camargo (2001c), não encontraram efeito da força iônica da solução salina na movimentação de crômio em colunas de solo. Esses autores testaram a influência da força iônica da solução na movimentação de crômio em colunas de solo não verificando influência na movimentação do ânion.

2.5.2 DIVERSIDADE MICROBIANA DOS SOLOS

Os microrganismos compõem uma das maiores fontes de diversidade genética disponível entres os seres vivos, no entanto, esta diversidade ainda

encontra-se pouco descrita e explorada (PROSSER et al., 2007). A diversidade microbiana não é de forma alguma estática, ela fica sujeita a modificações, sendo observada uma alta capacidade reprodutiva, com ciclos vitais muito curtos, o que leva a alta capacidade adaptativa, com rápida alteração no perfil destas comunidades devido a alterações do ambiente (ABBY; DAUBIN, 2007).

Os microrganismos entre outras funções, também são responsáveis pela fixação biológica de nitrogênio no sistema solo-planta. Dentre os microrganismos, podem ser destacadas as bactérias, que representam um dos três domínios (Archaea, Bacteria e Eucarya) da árvore filogenética atualmente considerada (WOESE, 1994). As bactérias apresentam longa história evolutiva, permitindo a elas ocupar os mais diferentes nichos da biosfera, sendo encontradas em praticamente todos os ambientes terrestres (RODRIGUEZ-VALERA, 2004). As bactérias do reino Archae na literatura são citadas como as responsáveis pela fixação de nitrogênio em solos (LEININGER et al., 2006).

2.5.2.1 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DIVERSIDADE MICROBIANA

Diante da grande diversidade microbiológica, existem vários maneiras de estudar a biota do solo. A microbiologia molecular é uma dessas ferramentas que utiliza técnicas de aplicação baseadas na detecção e análise da diversidade de ácidos nucléicos (DNA ou RNA) presentes em amostras ambientais. Esse estudo da diversidade microbiana permite a análise de maneira independente do cultivo

presente nas amostras, o que exclui todos os problemas e limitações devidos a baixa culturabilidade das comunidades (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006)

A maioria das técnicas moleculares aplicadas a estudos microbiológicos baseia-se nas diferenças de composição dos genes ribossomais. Em bactérias, o gene 16S ribossomal (16S DNAr) é o mais amplamente utilizado, sendo considerado uma das mais importantes moléculas para o estudo de filogenia e ecologia microbiana (LOWS et al., 1999).

A PCR-DGGE é um método de estudo utilizado em levantamentos e comparações na composição e diversidade de comunidades microbianas (RANJARD et al., 2000). A técnica de DGGE separa *amplicons* de PCR de tamanhos similares com base na diferença de composição de sequências em um gel com gradiente de desnaturação. A técnica apresenta alta resolução na qual um grande número de amostras pode ser rapidamente comparado revelando a dinâmica de comunidades microbianas (MUYZER; SMALLA, 1998).

2.5.3 VALORES ORIENTADORES E REFERÊNCIAS DE SUBSTÂNCIAS PRESENTES SOLO E ÁGUA

Recentemente, a CETESB, órgão responsável pelo estudo, fiscalização e controle da poluição ambiental no Estado de São Paulo, começou a abordar a questão da qualidade do solo e da água de maneira integrada. Ou seja, não se pode falar em qualidade do solo sem considerar a qualidade da água subterrânea. Como resultado dessa nova abordagem, publicou um novo “Relatório de estabelecimento

de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo" (CETESB, 2005).

No relatório da CETESB, constam os valores como critérios de segurança para uso em Áreas Agrícolas e Procedimentos para apresentação de projetos utilizando os valores limites fixados de cada substância no solo e nas águas subterrâneas. Na Tabela 1, encontram-se os valores orientadores para solo e águas subterrâneas desse Relatório da CETESB**.**

Tabela 01: Valores orientadores para solo e água

VALORES ORIENTADORES PARA SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA NO ESTADO DE SÃO PAULO [1]		
SUBSTÂNCIA	*REFERENCIA DE QUALIDADE*	*ÀGUA SUBTERRÂNEA INTERVENÇÃO* $\mu g.L^{-1}$
Alumínio	_	200
Antimônio	<0,5	5
Arsênio	3,5	10
Bário	75	700
Boro	_	500
Cádimio	<0,5	5
Chumbo	17	10
Cobalto	13	5
Cobre	35	2000
Cromo	40	50
Ferro	_	300
Manganês	_	400
Mercúrio	0,05	1
Molibdênio	<4	70
Níquel	13	20
Nitrato	_	10.000
Prata	0,25	50
Selênio	0,25	10
Vanádio	275	_
Zinco	60	5.000

1/: De acordo com Cetesb (2005)

Os valores de referência de qualidade e a intervenção objetivaram fundamentalmente prevenir, controlar a poluição e alertar para interdição.

O valor de referência de qualidade indica o limite de qualidade para um solo considerado limpo ou a qualidade natural das águas subterrâneas a ser utilizado em ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e no controle de áreas contaminadas. Isso foi estabelecido com base em análises químicas dos diversos tipos de solos do Estado de São Paulo (CETESB, 2005).

Já o valor de intervenção indica o limite de contaminação do solo e das águas subterrâneas, acima do qual, existe risco potencial à saúde humana (CETESB, 2005).

Na realidade, esse enfoque é relativamente recente e ainda pouco explorado no Brasil. Em países como os Estados Unidos, Alemanha e Holanda, essa abordagem integrada das questões ambientais já vem sendo desenvolvida há mais tempo. Tanto é assim que, em trabalhos de aplicação de resíduos industriais no solo, publicados nos últimos anos, começou-se a estudar a movimentação de diversos de seus constituintes no perfil. Obviamente, esses estudos se justificam devido ao risco de contaminação de aqüíferos subterrâneos, o que pode comprometer sobremaneira a qualidade do ambiente. Uma das grandes preocupações tem sido quanto à movimentação nitrogênio.

2.6 USO DA COLUNA LIXIVIAÇÃO NO ESTUDO DA MOVIMENTAÇÃO DE NITROGÊNIO

A lixiviação de elementos no solo pode ser estudada em laboratório, utilizando colunas de solo. De acordo com Fuller e Warrick (1986), esses estudos envolvem as seguintes etapas:

1) técnicas associadas com o solo: amostragem, peneiramento, umedecimento, acondicionamento do solo na coluna;

2) técnicas associadas com o líquido de transporte (solução, solvente ou resíduo a ser aplicado);

3) técnicas associadas com o efluente da coluna: coleta das amostras, conservação e armazenamento das amostras, análise dos poluentes;

4) processamento das informações: curvas de transposição, movimento dos poluentes, incorporação de variáveis;

5) predição do movimento de poluentes: aplicação direta das curvas de transposição e desenvolvimento de modelos e equações de predição universais. As equações obtidas podem ser utilizadas de duas maneiras:

- diretamente, para fins de predição do movimento e
- indiretamente, para o desenvolvimento de equações preditivas.

Figura 12: Etapas do método da coluna de lixiviação baseada em Fuller e Warrick (1986)

2.7 MODELAGEM MATEMÁTICA

O entendimento dos processos de transporte de efluentes no solo pode auxiliar na adoção de estratégias para redução da sua lixiviação para as camadas subsuperficiais, o uso de modelagem pode ser uma maneira importante de se avaliar segundo Maisel et al.(1972) e Cetesb (1992). Desta forma, a contaminação por nitrato e outros tipos de substâncias tem-se tornado um sério problema ambiental, visto que áreas agrícolas possuem diferentes graus de exploração e potencial de poluição do lençol freático, dependendo do tipo de solo, geologia, clima e, o mais importante, do manejo das práticas agrícolas. Para o entendimento desses processos de transporte, uma das estratégias é a utilização da modelagem matemática, para previsão de transportes de solutos para águas subterrâneas conhecendo algumas variantes como as citadas anteriormente (SINGH; KANWAR, 1995).

A aplicação de modelos matemáticos visando descrever um modelo lógico que geralmente é desenvolvido considerando características físicas e químicas do sistema tendo o auxílio de simulação, objetiva descrever o estado atual ou uma previsão do comportamento futuro do efluente (MAISEL; GNUGNOLI, 1972).

Miranda e Duarte (2002) comentam em seu trabalho que equações numéricas aliadas aos recursos computacionais disponíveis, são um recurso importante, pois favorecem aplicação de modelos de simulação, para prever os riscos de contaminação e impactos que determinado componente químico pode causar ao meio solo-água e às plantas. Um grande número de modelos de simulação tem sido difundido na última década, visando descrever o movimento de solutos através do

perfil do solo. Logo, predizer o processo de deslocamento e retenção dos solutos na natureza, é uma das razões dos modelos matemáticos que simulam a dinâmica da água e de solutos no solo. Alguns modelos simulam não só a distribuição da água como, também, a distribuição das formas do elemento em uma coluna de solo, durante o processo de lixiviação. Essas simulações são feitas com base em processos físicos e químicos.

Nos dias de hoje com avanço tecnológico é possível citar alguns modelos de porte com uma ou até três dimensões, como o caso do GO PHAST (WINSTON, 2006), que é usado para resultados em três dimensões num sistema de grades. Esse modelo surge da fusão de dois outros: o HST3D (cálculos para transporte fluídos) e PHREEQC (cálculos geoquímicos). Além desse modelo, podemos encontrar na literatura os modelos, STANMOD, HYDRUS 1D, HYDRUS 2D, HYDRUS 3D (SIMUNEK et. al, 2003, 2008, 2009).

O modelo STANMOD, muito citado na literatura e utilizado com grande eficácia, é comumente usado para simular ações de transporte de solutos em uma ou mais dimensôes, num sistema solo água em meio saturado. Ele surge à partir de modelos como CXTFIT (cálculos para transporte de fluídos e cálculos geoquímicos). Através da aplicação de um fluxo, conhecendo-se a concentração, porosidade e outros parâmetros de transporte, é possível predizer a movimentação de solutos em um esquema de eixos de uma ou mais dimensões.

3. OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho foi estudar a movimentação de nitrogênio em solos da região da cidade de Lorena-SP, devido à aplicação de um efluente da etapa de nitração proveniente de uma indústria de nitrocelulose.

Mais especificamente, essa movimentação foi estudada considerando-se as seguintes situações:

- Solos em condições *"naturais"* (sem adição de corretivos ou fertilizantes);
- Alteração do pH dos solos;
- Adição de fosfatos ao solo e
- Alteração do pH do efluente

Além disso, aplicou-se um modelo matemático que descrevesse essa movimentação.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 ESCOLHA E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Foi utilizado o efluente da indústria do estágio da nitração do algodão, utilizados na fabricação de nitrocelulose pela indústria bélica. O efluente foi caracterizado quanto a alguns atributos importantes em estudos de impacto no solo e plantas. Foram feitas as seguintes análises:

- Índice de pH (CAMARGO et al. ,1986)
- Nitrogênio kjeldhal(BREMNER,1996)
- Carbono orgânico total - COT (WACKLEY-BLACK)
- Potássio; sódio;cálcio;magnésio
- Demanda química de oxigênio - DQO (APHA,1992)
- Metais pesados (digestão forno microondas)

4.2 SOLOS UTILIZADOS

Foram utilizados os horizontes A e B de dois solos com características químicas e físicas bastante diferentes, e que são representativos de solos da região de Lorena-SP. Esses solos ocorrem em regiões de relevo suave ondulado a ondulado e apresentam horizontes A e B bem desenvolvidos, características desejáveis na escolha de uma área para disposição de efluentes. A escolha do solo foi feita com base no mapa Pedológico da região (OLIVEIRA, 1999).

A classificação dos solos coletados de acordo com o sistema brasileiro de classificação (EMBRAPA, 1999) é a seguinte:

- Argissolo Amarelo Distrófico típico A moderado textura média/argilosa relevo suave ondulado (representado pela sigla PA). A figura 13 mostra a paisagem predominante na região de coleta do ARGISSOLO AMARELO.

Foto: Ricardo Marques Coelho IAC/CPDSRA

Figura 13: Paisagem de ocorrência do ARGISSOLO AMARELO utilizado neste trabalho

- Latossolo Amarelo Distrófico húmico textura argilosa relevo suave ondulado (representado pela sigla LA).

Na figura 14, são apresentadas fotografias dos perfis dos solos coletados, o LA e o PA da região de Lorena/SP para execução do trabalho:

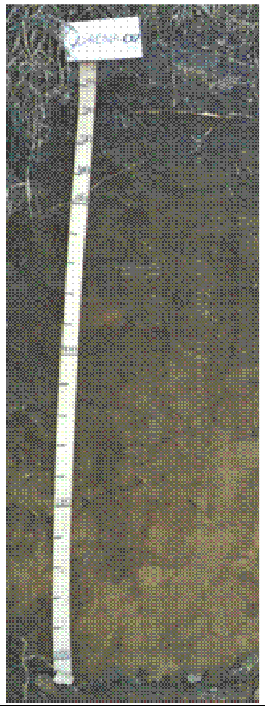
ARGISSOLO AMARELO (PA)	LATOSSOLO AMARELO (LA)
	

Foto: Ricardo Marques Coelho IAC/CPDSRA

Figura 14: Fotografias dos perfis dos solos utilizados neste trabalho

Na figura 15 seguem imagens de amostras deformadas dos dois tipos de solos com horizontes diferentes, o Latossolo Amarelo (LA) e Argissolo Amarelo (PA).

Figura 15: Foto de amostras deformadas de solos dos horizontes A e B

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS UTILIZADOS

Os solos foram caracterizados quimicamente segundo metodologias descritas por Camargo et al. (1986) quanto à:

- pH em água e em solução de KCl 1 mol L^{-1} - determinação potenciométrica
- condutividade elétrica
- acidez trocável - Al extraído com KCl e titulação com NaOH
- acidez potencial - Al + H extraídos com acetato de cálcio a pH 7,0 e titulação com NaOH
- Carga Líquida
- Metais pesados

Também foram realizadas as seguintes análises físicas: granulometria, densidade do solo, densidade partícula e porosidade total, de acordo com metodologia descrita por Camargo et al. (1986) e soma das bases (S.B.), saturação por bases (V%), capacidade de troca cátions (C.T.C) (RAIJ et al., 2001).

E por fim análise microbiológica da diversidade microbiana do Latossolo Amarelo Horizonte B, utilizando a técnica de PCR-DGGE (MUYZER; SMALLA, 1998).

4.3 DESLOCAMENTO MISCÍVEL E PREPARO COLUNA DE LIXIVIAÇÃO

Foi utilizada a metodologia do deslocamento miscível em colunas de lixiviação uma vez que esse método é adequado à utilização de modelos matemáticos aos dados obtidos. Esse método foi escolhido devido a sua possibilidade de gerar um grande volume de dados a custos relativamente baixos.

Kirkham e Powers (1972) apresentam detalhadamente a Teoria do Deslocamento Miscível. Segundo essa teoria, o soluto, ao ser transportado através do solo por uma solução percolante, fica sujeito aos processos de mistura dentro dos poros. Esses ocorrem devido a dois mecanismos: difusão e dispersão iônica na solução do solo. Essa teoria foi apresentada também por Reichard e Timm (2004) e por uma série de trabalhos clássicos de deslocamento miscível por Nielsen e Biggar visando descrever a movimentação de solutos em condições de regime de escoamento permanente (NIELSEN;BIGGAR, 1961, 1962, 1963; BIGGAR;NIELSEN, 1962, 1963, 1964).

Nielsen e Biggar (1962) estudaram o deslocamento miscível em vários tipos de materiais porosos sob condições saturadas e insaturadas e tipos diferentes de velocidades de fluxos. De acordo com esses autores, o deslocamento do elemento depende intimamente da característica do solo e do volume de água aplicado em solo saturado ou insaturado. Nielsen e Biggar (1962) relatam em seus estudos a

movimentação de elementos como trítio e cloro e nos resultados obtidos consideram uma maior movimentação do trítio em relação ao cloro devido melhor interação desse sal com as condições físicas, e químicas do solo, bem como da quantidade de fluxo aplicado.

Em um outro trabalho (COKEY et. al, 1967), os autores estudaram compostos ricos em nitrogênio e simularam ensaios em coluna solo fazendo comparações com o íon cloro. Eles averiguaram que a velocidade do fluxo está intimamente ligado as perdas de nitrogênio por desnitrificação quando sob ação microbiana. Em fluxo de 0,11 $cm.h^{-1}$ o nitrogênio perdeu por ação microbiana por volta de 21% do total aplicado. Ao aplicar um fluxo maior (1,32 $cm.h^{-1}$), não houve perdas. Isso se deve ao maior tempo de exposição do efluente em contato com ação microbiana. Se menor o tempo, menos chance de desnitrificação e maior percolação.

4.3.1 COLUNAS UTILIZADAS

Neste trabalho foi preparado um ensaio de lixiviação montado em bancada com auxilio de uma coluna de solo com diâmetro interno 5,6 x 30 cm de altura, com a extremidade basal e superior fechada e com três saídas usinadas na base da tampa superior e inferior, para permitir recolhimento da solução percolada (ALCÂNTARA; CAMARGO, 2009; MARECELO et.al, 2008; NUNCIATO et. al 2004).

A coluna foi confeccionada com apoio da infraestrutura da oficina mecânica da Escola SENAI SANTOS DUMONT de São José dos Campos/ SP.

Na figura 16 pode ser apreciadas as colunas, demonstrando as dimensões e as extremidades superior e inferior, ambas com três saídas.

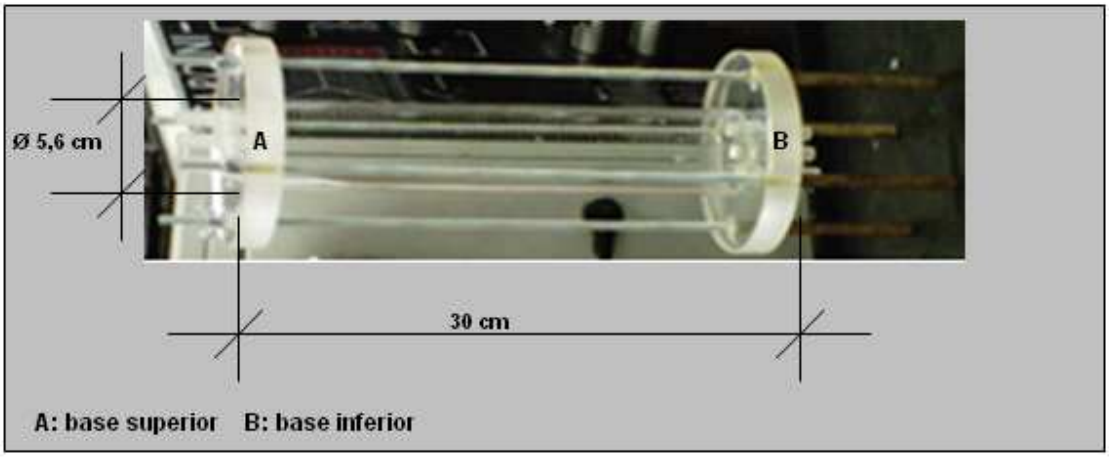


Foto: William Vilar Garcia

Figura 16: Detalhe das dimensões da coluna, diâmetro, altura, base superior e inferior

4.3.1.1 ETAPAS DE USINAGEM PARA CONFECÇÃO DAS COLUNAS

A usinagem respeitou milimetricamente todas dimensões. Diâmetro, espessura, altura, rosca anti-vazamento, etc.

As ferramentas utilizadas em Torno foram específicas para o material a ser usinado, no caso o acrílico, e meramente reafiadas em esmeril em alta rotação. Líquido lubrificante de tarugos foi utilizado, visando manter a integridade do material. Polimento e rebaixo de peças cilíndricas, visando evitar quinas que posteriormente poderiam ser lascadas no caso de impacto mecânico, já que o acrílico não possui as mesmas condições de resistência que os metais. Os metais podem ser fundidos e temperados em óleo a altas temperaturas para diminuir a possibilidade de fissuras e rupturas posteriores (tratamento em óleo).

Na figura 17 podem ser apreciadas algumas operações realizadas na construção da coluna

Foto: William Vilar Garcia

Figura 17: Operações realizadas na construção da coluna de solo. Foto A: análise do projeto, planejamento de trabalho. Foto B: usinagem do material bruto. Foto C: usinagem do material pré-acabado. Foto D: preparo de rosca interna e polimento das peças confeccionadas

4.3.2 COLOCAÇÃO DE SOLO NA COLUNA

A coluna de solo é preenchida com uma massa conhecida de solo e compactada por etapas, ou seja, a cada 3cm da coluna, adiciona-se uma massa de solo pesada com precisão de 0,01g em balança modelo (KN 8000DR). Com auxílio

de funil acoplado a uma mangueira adiciona-se cuidadosamente o solo para evitar a segregação de partículas de diferentes tamanhos.

O solo é colocado em etapas de 3cm de modo a respeitar a densidade do solo obtido em ensaios prévios em laboratório, utilizando-se as amostras de solo deformadas (secas e peneiradas, diferente da amostra coletada originalmente no campo). A densidade do solo, tanto dos horizontes A como do B, foram obtidas por meio de um volume e uma massa conhecida. Esses ensaios prévios foram feitos em três repetições.

Foi colocada na base e no topo da coluna uma manta geotêxtil (manta de "bidim"). Na base para evitar perdas de solo e obstrução das mangueiras do sistema, já no topo, para evitar o selamento da superfície do solo e comprometer a percolação dos líquidos utilizados.

A figura 18 ilustra uma coluna de solo preenchida e selada corretamente. Para o selamento da coluna, utilizou-se massa de calafetar cinza.

Figura 18: Foto da coluna preenchida com solo

Para a colocação do solo na coluna, a manutenção de uma densidade constante é importante, uma vez que está relacionada com a porosidade do solo. Cabe lembrar que o fluxo ocorre através dos espaços porosos do solo.

A porosidade é expressa pela equação:

$[1-(ds/dp)].100$

Onde:

ds: relação entre a massa de solo (partículas e espaço poroso) e o volume ocupado pelo solo.

dp: relação entre a massa das partículas e o volume ocupado por essas partículas (sem espaço poroso). Calculada pelo método do balão volumétrico usando álcool etílico (CAMARGO et al, 1986).

4.3.3 SISTEMA DE LIXIVIAÇÃO

A coluna solo utilizado foi acoplada a um sistema lixiviação incluindo a coluna propriamente dita, reservatórios contendo os líquidos a serem percolados, amostrador automático e bomba peristáltica com mangueiras conectando as diferentes partes.

Nesse sistema, foi utilizado um reservatório para cada solução a ser aplicada na coluna: solução deslocadora, ou pulso. Assim, a extremidade do tubo é mergulhada nos diferentes reservatórios, de acordo com a etapa da lixiviação que estiver ocorrendo.

Para a manutenção de um fluxo constante, foi utilizada uma bomba peristáltica modelo LKB - BROMMA. A coleta das amostras no efluente foi feita a

intervalos regulares, nesse estudo o tempo foi de 7min e 30s, tempo suficiente para obter uma quantidade de volume adequado para ser analisado, ou seja de aproximadamente 24mL. Para capturar o eluviado, foi utilizado um amostrador automático modelo LKB 2070 ULTRORAC II.

De acordo com a teoria do deslocamento miscível, a condução do experimento em cada coluna constou das seguintes etapas:

1.Saturação vagarosa da coluna de solo (matriz) a partir da base, para evitar aprisionamento de bolhas de ar. Para a saturação, foi utilizada uma solução deslocadora $CaCl_2$ 0,05 mmol. Após a saturação, a umidade do solo torna-se igual ao volume ocupado pelos poros “porosidade” V_0 da coluna (condição de anaerobiose na matriz coluna). A saturação perfeita da matriz coluna, envolve um volume aproximado de 500 mL e o procedimento é feito um dia antes do início da lixiviação (Figura 19).

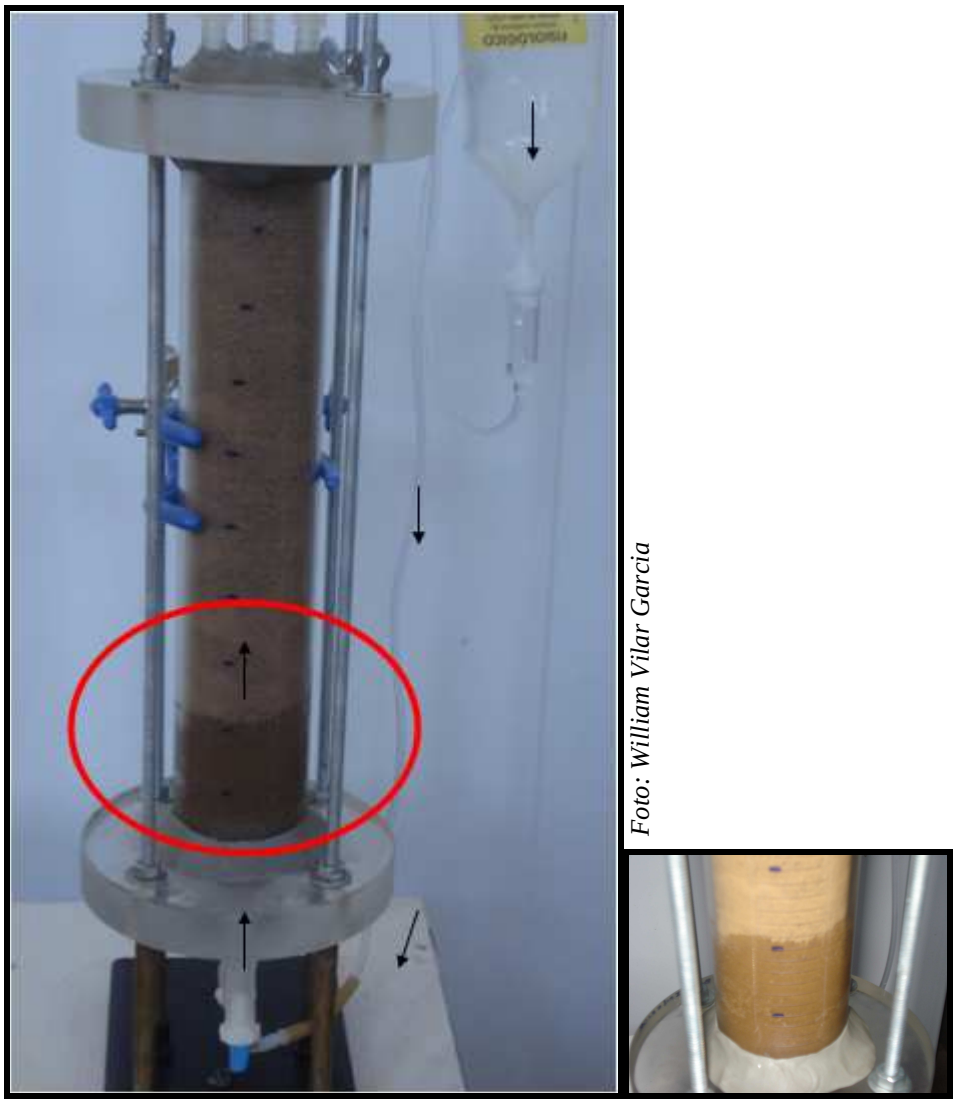


Figura 19: Imagem da saturação de coluna pela base com solução de $CaCl_2$ 0,05 mmol

2. Acoplamento da coluna ao sistema de lixiviação

Aplicação da solução deslocadora de $CaCl_2$ 0,05 mmol, a partir da parte superior da coluna, até a obtenção de um fluxo constante q (primeira condição); A segunda condição é o de deslocar, arrastar qualquer forma de nitrogênio presente no solo com a aplicação do pulso, esse pulso carreia uma solução. Essa solução em linhas gerais, denomina-se período de lavagem da coluna. O procedimento consta de

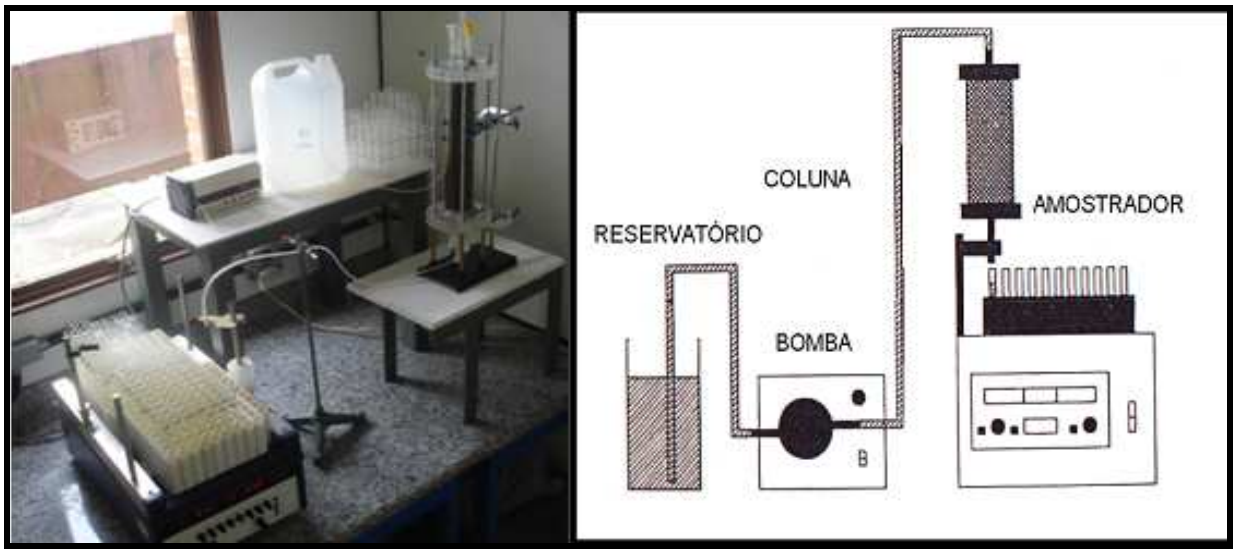
aplicação de um volume conhecido e suficiente, no caso 900 mL de uma solução de $CaCL_2$ 0,05 mmol.

Esse volume foi determinado em ensaio prévio.

3. Aplicação do pulso contendo o efluente da nitração, que é o de interesse no estudo. Considera-se t = 0, o momento da colocação do pulso, que coincide com o início da coleta da primeira amostra do efluente.

4. Aplicação de solução deslocadora na coluna ($CaCl_2$ 0,05 mmol), até completo deslocamento do elemento em estudo, quando a coleta será interrompida. O volume total V considerado na eluviação do elemento em estudo corresponde à soma do volume do pulso aplicado mais o volume de solução deslocadora aplicado após o pulso (etapas 4 e 5); neste trabalho foi 100 mL de pulso mais um volume de solução deslocadora equivalente à 100 amostras , totalizando 2400 mL. Evidentemente, no reservatório acondiciona-se um volume superior ao anterior visando garantir o perfeito fluxo da coluna. Esse volume é de 3000 mL.

Nas figuras 20 e 21 são mostradas imagens e esquemas do sistema de lixiviação utilizado.



Esquema: Selim et al.(1990)

Figura 20: Imagem do conjunto experimental da percolação do efluente em coluna solo

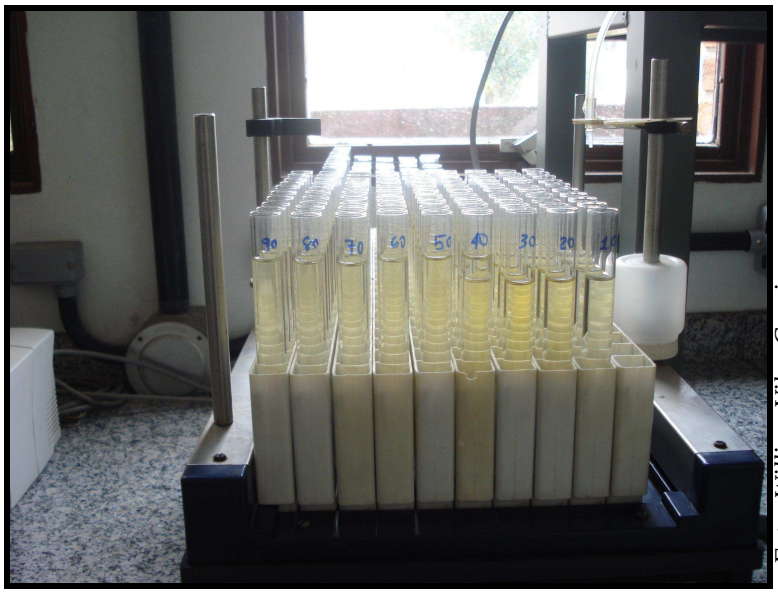


Foto: William Vilar Garcia

Figura 21: Amostrador automático com capacidade para 200 amostras

A quantificação das concentrações do elemento nitrogênio em estudo foi feita nas amostras dos efluentes coletados durante as operações 4 e 5, pelo método Kjeldhal, e serviram para construir as curvas de transposição, bem como as curvas de recuperação desse elemento.

4.4 OBTENÇÃO DAS CURVAS DE TRANSPOSIÇÃO

Em experimentos de deslocamento miscível, a solução contaminante contendo uma concentração inicial C_0 do soluto é aplicada no topo da coluna. Após percolar através do material de solo, o líquido efluente é coletado, e determinada a nova concentração C do soluto. Essa nova concentração será menor ou no máximo igual à concentração inicial C_0 (KIRKHAM; POWERS, 1972). A figura 22 é um exemplo de curva teórica de transposição.

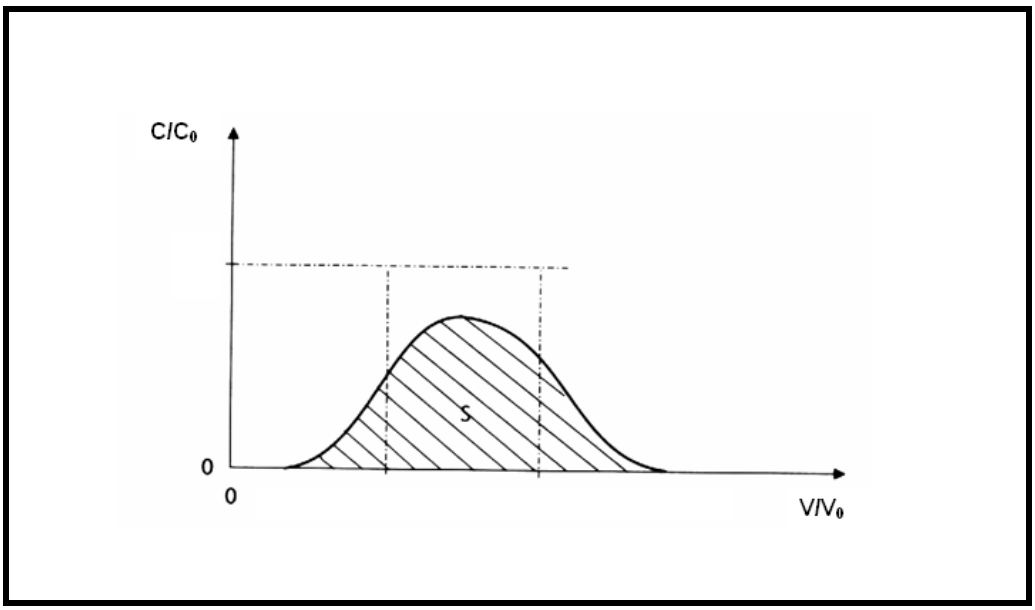


Figura 22: Exemplo teórico de curva transposição

O número de coletas do líquido efluente é muito variável. As amostras coletadas terão inicialmente uma relação C/C_0 muito baixa (no início será igual a zero). A medida que maiores volumes de poro p de líquido contaminante são aplicados ($p = V/V_0$), uma concentração maior do poluente é recuperada em relação à concentração inicial C_0. Teoricamente, decorrido um determinado número de

volumes de poro de solução aplicado, a concentração do poluente no efluente será igual a concentração inicial ($C/C_0 = 1$). Nesse ponto, considera-se que o solo atingiu a sua máxima capacidade adsortiva. Se o interesse for apenas à adsorção do elemento, as coletas podem ser interrompidas nesse momento.

Essa relação C/C_0 se manterá constante mesmo aplicando alguns volumes de poros a mais de solução contaminante. A quantidade de solução que poderá ser aplicada sem alterar essa relação dependerá dos atributos do solo, do tipo do resíduo e do contaminante em questão. No entanto, continuando-se a aplicar maiores quantidades de solução deslocadora, essa relação C/C_0 voltará a diminuir. Isso ocorre em razão da dessorção do elemento da fase sólida do solo. Estudos sobre a movimentação de poluentes no solo devem necessariamente levar em conta o comportamento adsortivo e dessortivo do elemento no solo.

As curvas de transposição são obtidas em um gráfico traçando-se as concentrações C/C_0 obtidas em função do volume de poros $p = V/V_0$ de solução aplicado.

4.5 OBTENÇÃO DE ALGUNS PARÂMETROS DE TRANSPORTE

O sucesso de modelos matemáticos desenvolvidos para descrever o transporte de solutos no solo depende do grau de confiabilidade dos parâmetros de transporte. Assim sendo, parâmetros relativos a características das colunas conduzidas, coeficientes de dispersão-difusão (D) e fatores de retardamento (R), podem influenciar sobremaneira a movimentação de solutos.

4.6 PARÂMETROS RELACIONADOS COM CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA COLUNA DE LIXIVIAÇÃO

Os seguintes parâmetros abaixo foram obtidos de acordo com a caracterização física dos solos e durante a condução das colunas de lixiviação em experimentação com o LATOSSOLO AMARELO horizonte A e B; ARGISSOLO AMARELO (PA), horizonte A e B. Entre esses parâmetros, podemos citar:

- Diâmetro da coluna
- Altura de solo na coluna (m)
- ds : densidade do solo (kg m^{-3})
- q : velocidade média (fluxo) na coluna (m h^{-1})
- $p = V/V_0$: volume de poros aplicado (adimensional)
- Θ : umidade volumétrica (m^3 m^{-3})

4.7 COEFICIENTE DE DISPERSÃO-DIFUSÃO E FATOR DE RETARDAMENTO

Matos et al. (1995a,b) citam que outros parâmetros importantes como o coeficiente de dispersão-difusão D e o fator de retardamento R, devem também necessariamente ser determinados com precisão. Tais parâmetros estão intimamente relacionados com a interação solo-soluto e, portanto, são fundamentais para estimar o deslocamento de solutos no solo.

O coeficiente de dispersão-difusão (também denominado de coeficiente de difusão aparente ou de coeficiente de dispersão longitudinal) é um parâmetro físico da equação de transporte de solutos no solo. Esse parâmetro expressa dois fenômenos de transporte aditivos: a difusão iônica (que ocorre em razão da

existência de gradiente de concentração) e a dispersão mecânica (que é um movimento proporcionado por variações na velocidade de deslocamento da solução dentro dos poros individuais e entre poros de diferentes formas, tamanhos e direções).

Campos e Elbachá (1991), definem o fator de retardamento R como a capacidade de retenção ou efeito tampão do solo para o deslocamento de um dado elemento ou composto existente em um resíduo. De acordo com Valocchi (1984), o fator de retardamento pode ser entendido como a defasagem existente entre a velocidade de avanço do soluto e a velocidade de avanço da frente de molhamento da solução que está percolando. A obtenção do fator de retardamento pode ser feita de modo direto ou indireto.

Segundo (WILDE, 1981), o fator de retardamento pode ser calculado pela equação (1):

$$R = \frac{1 + (ds \cdot K)}{\Theta} \qquad (1)$$

onde:

R : fator de retardamento (adimensional)

d_s : densidade do solo (kg m^{-3})

Θ : umidade volumétrica do solo (m^3 m^{-3})

K : coeficiente relativo à adsorção ($mol^{(1-n)}$ $m^{3(n-1)}$)

Tanto para D como para R alguns autores têm encontrado diferenças entre o obtido experimentalmente e o ajuste do modelo. Alcântara e Camargo (2001c), trabalhando com lixiviação de crômio em colunas, encontraram diferenças significativas entre os valores desses parâmetros obtidos experimentalmente e aqueles ajustados para o modelo. Por esse motivo, tais parâmetros serão aqui obtidos pelo ajuste automático dado pelo programa computacional.

4.8 QUANTIDADE TOTAL DO ELEMENTO RECUPERADA NO EFLUENTE DA COLUNA

A quantidade total de um elemento recuperada no efluente de cada coluna de lixiviação é calculada como sendo a área sob a curva de transposição da concentração C em função do volume V aplicado (e não da concentração relativa C/C_0 em função do volume de poros $p = V/V_0$). Essa área pode ser calculada pela Regra Trapezoidal, utilizando-se um programa computacional (*QtiPlot* versão 0.9.0-rc3, para ambiente Linux).

4.9 ESCOLHA E APLICAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

Foi aplicado aos dados obtidos experimentalmente nas curvas de transposição um modelo matemático para descrever a movimentação de nitrogênio no solo. Optou-se por trabalhar com o modelo **STANMOD**, também utilizado em estudos por Simunek et al. (1999). Foi utilizada a versão 2.07 (2003), elaborado pela PC PROGRESS (*Engineering Software Developer*).

Para verificar se o modelo consegue descrever a movimentação do soluto no solo, calcula-se o coeficiente de determinação (R^2) entre os pontos da curva de transposição obtidos experimentalmente e aqueles estimados pelo modelo. Além disso, é importante uma análise visual da coincidência entre as duas curvas. Se o R^2 for significativo e houver a coincidência entre curvas obtidas experimentalmente e simuladas, indica que o modelo pode ser utilizado para descrever a movimentação do soluto no solo.

4.10 ANÁLISES DO NITROGÊNIO OBTIDAS NO EFLUENTE DA COLUNA MISCÍVEL

Embora existam vários métodos químicos e físicos para a determinação de nitrogênio, o processo Kjeldhal ainda é muito usado e é uma técnica muito confiável (RAIJ et al., 2001). O conceito básico do método é o da digestão do material em meio alcalino ou ácido diante de um catalisador, a fim de converter todo o nitrogênio em sulfato de amônia em solução. Posteriormente a mistura, sempre sobre condições alcalinas, é destilada arrastando a amônia em vapor de água. Assim o destilado obtido alcalino pode ser titulado em ácido padrão.

No caso desse trabalho, o efluente utilizado provém de despejos industriais do estágio de nitração da celulose, apresentando nitrogênio predominantemente em formas inorgânicas, ricas em nitrato e nitrito. No método, essas formas posteriormente serão transformadas a amônia, e em destilador Kjeldhal, arrastados e borbulhados em ácido bórico 4%, posteriormente titulados com solução titulante

(àcido sulfúrico) em equipamento TITRINO 794 DMS da Metrohm pensalab. A figura 23 e 24 ilustra o digestor, o destilador e o titulador.

Foto: William Vilar Garcia

Figura 23: Bloco Digestor utilizado na análise de N

Foto: William Vilar Garcia

Figura 24: Imagem (Destilador k-355); Imagem (Titrino 794 DMS)

A determinação da concentração de nitrogênio inorgânico envolve a oxidação total do nitrogênio inorgânico (Nitrato e/ou Nitrito) que é medida por redução à amônia com zinco metálico, em meio fortemente alcalino, segundo a reação:

$$NO_3^- + 4\,Zn + 7OH^- \longrightarrow NH_3 + 4ZnO^{2-} + 2\,H_20$$

Emprega-se a liga de Devarda como catalisador (45% de Al, 5% de Zn e 50% de Cu). Os íons amônio devem, naturalmente, ser removidos quando fervidos em solução de hidróxido de sódio.

$$NO_3^- + 4\,Zn + 7OH^- + 6H_20 \longrightarrow NH_3 + 4[Zn(OH)_4]^{2-}$$

$$3\,NO_3^- + 8\,Al + 5OH^- + 18H_20 \longrightarrow 3\,NH_3 + 8[Al(OH)_4]^{2-}$$

Os nitritos apresentam uma reação análoga às acima apresentadas.A reação de redução é catalizada por cobre em meio alcalino, o que faz a liga de Devarda ter elevado rendimento de conversão (STANDARD, M., 2005 ; VOGEL, A., 1981).

O procedimento analítico envolveu a coleta de amostras num período experimental de 12h, e analisadas as 40 primeiras com intuito de construir a curva de transposição. Para obtenção da curva, foram analisadas entre 30 a 50 amostras.

O primeiro passo é obter uma alíquota de 2,5 mL da amostra, avolumar com água deionizada em balão volumétrico de 50mL e transferir para o tubo Kjeldhal. Feito isso, é adicionado 10 mL NaOH 20% e 1g de catalizador (liga Devarda).

Após, levar à digestão, num bloco com capacidade 42 amostras, fornecer energia, e ao observar o desprendimento de gases, desligar o aquecimento do bloco e deixar a reação evoluir por 1h. Após esse período, destilar a mistura no destilador BUCHI (modelo K-355), borbulhar em Ácido Bórico 4% em becker de 250 mL.

A seguir, levar para ser titulado no titulador. A concentração de N é expresso em $g.L^{-1}$.

4.11 ANÁLISE DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

A demanda química de oxigênio (DQO) indica a quantidade de oxigênio que seria consumido através de reações químicas de oxidação de diversos compostos orgânicos presentes, sem a intervenção de microrganismos, indicando de maneira indireta a quantidade de matéria orgânica presente no líquido (APHA, 1998).

Na análise da DQO, o oxigênio necessário para oxidar a matéria orgânica contida na água e possível de ser oxidada, é medido utilizando-se um composto fortemente oxidante como, por exemplo, o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio fortemente ácido, oxidando até mesmo a matéria orgânica mais resistente à oxidação, convertendo-a em dióxido de carbono e água. Durante o processo de oxidação química, quaisquer sais inorgânicos presentes são também convertidos para as formas oxidadas. O resultado da DQO é especificado em $mg.L^{-1}$ de oxigênio que seria consumido equivalente à quantidade de oxidante requerido (APHA, 1998). Sob as condições fortemente oxidantes na análise da DQO, a maioria dos compostos orgânicos fornece de 95 à 100 % do oxigênio teórico consumido, mesmo para moléculas aromáticas mais estáveis, tais como benzeno e tolueno.

A analise de DQO foi realizada pelo método padrão Apha (1998). A DQO foi determinada de acordo com o seguinte procedimento:

Tendo as amostras obtidas, elas devem ser acondicionadas em frascos de vidro preferencialmente, usar somente frascos plásticos se eles estiverem livres de contaminação orgânica.

A analise das amostras biologicamente ativas devem ser o mais breve possível. Se as mesmas decorrerem alguns dias para serem executadas, elas devem ser acondicionadas com ácido sulfúrico em pH < 2 (cerca de 2 mL por litro de amostra) e refrigeradas a 4 ^{o}C, podendo então ter uma garantia de estocagem até 28 dias.

Homogenizar as amostras, principalmente as contendo sólidos, para assegurar a sua representatividade.

Em uma ampola de 10 mL são colocados 2,5 mL da amostra, 1,5 mL da solução digestora e 3,5 mL solução catalítica. A solução digestora é preparada com 10,12g de dicromato de potássio; 33,3 g de sulfato de mercúrio II (O $HgSO_4$ eliminará interferência de cloreto)167 mL de H_2SO_4, avolumados para 1000 mL com água destilada. A solução catalítica é preparada com 9,9 g de sulfato de prata diluído em 1000 mL com acido sulfúrico concentrado.

A seguir a ampola é fechada com maçarico e acondicionada a 150℃, em estufa, por duas horas. Na figura 25 são apresentadas imagens do procedimento para preparação das amostras de DQO.

Foto: William Vilar Garcia

Figura 25: Procedimento para preparação das amostras DQO, desde fundição ampola até incubação estufa por duas horas.

Após selamento e incubação, realiza-se a leitura da absorbância em um espectrofotômetro de UV-visível (HITACHI, mod. U-2000) a 600 nm.

A DQO é verificada a partir de uma curva de calibração, preparada previamente a partir de uma solução de biftalato de potássio.

4.12 ANÁLISE DO DNA DO SOLO POR MEIO DA TÉCNICA PCR-DGGE

Na técnica de PCR-DGGE o DNA extraído diretamente da amostra ambiental foi utilizado para amplificação e posterior separação dos *amplicons* em gel com gradiente desnaturante. Desta maneira, o DNA presente em 0,3 g de Latossolo do horizonte B de cada amostra foram extraídos utilizando o *Kit MoBio Power Soil* ™ *DNA* (MoBio Laboratories, EUA), de acordo com o protocolo fornecido pelo

fabricante. A quantidade e a qualidade do DNA extraído foram verificadas em gel de agarose 1% (w/v).

A amplificação do fragmento do gene 16S DNAr foi realizada diretamente com os *primers* U968-GC e R1387. Os ciclos para amplificação foram: desnaturação inicial de 5 min a 95°C, seguida de 35 ciclos de 1 min a 95°C, 1 min a 55°C, 2 min a 72°C, e uma extensão final de 10 min a 72°C. Os produtos da PCR foram avaliados em gel de agarose 1,0%. A figura 26 ilustra um gel de agarose com respectivas amostras.

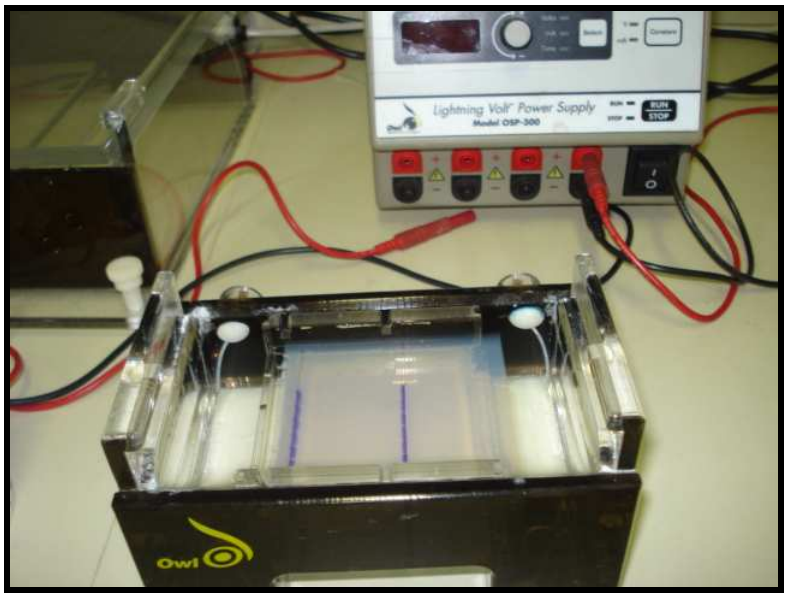


Foto: William Vilar Garcia

Figura 26: Corrida das amostras em gel agarose 1,0%

A análise em DGGE foi realizada no aparelho *phorU2 system* (Ingeny, Goes, Holanda), com gradiente desnaturante variando de 45 a 65% de desnaturação, onde 100% de desnaturação consiste na concentração de 7 M de uréia e 40% de formamida (figura 27). Os géis foram submetidos a eletroforese por 16 horas a 100 V. Após a eletroforese o gel foi corado com SYBR Green I e fotodocumentado em luz ultra-violeta.

Foto: William Vilar Garcia

Figura 27: Aparelho phorU2 system para DGGE

5. TRATAMENTOS APLICADOS

A movimentação de nitrogênio foi estudada considerando-se os seguintes fatores:

- Solos e horizontes
- Alteração do pH do solo
- Adição de fosfatos

Por se tratar de um efluente com características bastante ácidas (pH < 1,0), essa mobilidade foi estudada considerando-se duas situações:

- Efluente sem correção de pH
- Efluente com correção de pH

Essas duas abordagens quanto ao pH do efluente são importantes, refletindo situações práticas distintas. A primeira (estudar o efluente sem corrigir o pH) justifica-se pelo fato de que essa tem sido a forma tradicional de descarte desses materiais pelas indústrias, que os lançam diretamente em corpos d'água, principalmente rios, como o ribeirão Limeira e o Rio Paraíba do sul, sem correção de pH. Já a segunda abordagem é importante considerando-se que, uma vez que esse efluente tenha seu pH corrigido, poderia (ao menos a princípio), ser utilizado no solo agrícola, principalmente como fonte de N às plantas. É preciso considerar também que a utilização em solos agrícolas poderia ser interessante, dependendo do que for adicionado ao efluente para elevar o seu pH, como por exemplo, hidróxido de potássio ou de magnésio.

Os tratamentos aplicados baseiam-se em estudos preliminares conduzidos por Alcântara et al., (2008 a,b).

Para facilitar a discussão dos resultados, os tratamentos foram divididos em três experimentos. No experimento I (tabela 2), a lixiviação de nitrogênio foi estudada em condições de solo " naturais " (sem adição de corretivos e fertilizantes). No experimento II (tabela 3), a lixiviação de nitrogênio foi estudada em decorrência da alteração do pH do solo. No experimento III (tabela 4) a lixiviação de nitrogênio foi estudada com adição de corretivos e fertilizantes. A seguir são apresentados os tratamentos conduzidos (tabela 2 a 4).

Tabela 02: Tratamentos aplicados no **EXPERIMENTO I** (adsorção do N em condições "naturais" do solo)

Tratamento	Solo	Horizonte	pH do solo	Adição P	pH efluente
01	PA	A	Normal	Sem	Normal
02	PA	B	Normal	Sem	Normal
03	LA	A	Normal	Sem	Normal
04	LA	B	Normal	Sem	Normal
05	PA	A	Normal	Sem	Corrigido
06	PA	B	Normal	Sem	Corrigido
07	LA	A	Normal	Sem	Corrigido
08	LA	B	Normal	Sem	Corrigido

PA: ARGISSOLO AMARELO Distrófico; LA: LATOSSOLO AMARELO Distrófico.

Tabela 03: Tratamentos aplicados no **EXPERIMENTO II** (adsorção do N em decorrência da alteração do pH do solo)

Tratamento	Solo-horizonte	pH do solo	Adição P	pH efluente
08	LA-B	Normal	Sem	Corrigido
09	LA-B	Ácido	Sem	Corrigido
10	LA-B	Básico	Sem	Corrigido

Tabela 04: Tratamentos aplicados no **EXPERIMENTO III** (adsorção do N em decorrência da adição de fosfatos ao solo)

Tratamento	Solo-horizonte	pH do solo	Adição P	pH efluente
08	LA-B	Normal	Sem	Corrigido
11	LA-B	Normal	Com	Corrigido
09	LA-B	Ácido	Sem	Corrigido
12	LA-B	Ácido	Com	Corrigido
10	LA-B	Básico	Sem	Corrigido
13	LA-B	Básico	Com	Corrigido

Para a determinação das quantidades de calcário (carbonato) a serem incorporadas foram determinadas em ensaio prévio de incubação dos solos com doses crescentes de $MgCO_3$ (carbonato de magnésio). Este estudo foi conduzido com o horizonte B do LATOSSOLO AMARELO (LA-B).

Em amostras do horizonte B de um Latossolo Amarelo idêntico ao LA-B aqui utilizado Alcântara et al., (2008 a,b) estimaram a necessidade de calagem do solo, de acordo com o método da saturação por bases determinada por (RAIJ et al., 2001):

$$NC = \frac{(V_2 - V) \cdot CTC}{10 \cdot PRNT}$$

onde NC é a necessidade de calagem (t ha^{-1}), V_2 é a saturação por bases desejada (no caso, considerada 7º%), V é a saturação por bases estimada a partir da análise

química do solo (para o LA-B, V = 7,0 mmol dm^{-3}), e PRNT é o poder relativo de neutralização total (considerado 100%, uma vez que usamos carbonato de magnésio).

Assim, aplicando-se a fórmula acima, estimou-se para o LA-B a NC de 4,83 t ha^{-1}. Considerou-se que, sendo a densidade do solo 1,16 kg dm^{-3}, em 1 ha (20 cm de profundidade) temos 2.320.000 kg de solo. Esses valores foram utilizados para cálculo das quantidades de água, de corretivos e de fertilizantes para o solo em cada pote.

A partir da NC, os solos foram incubados por três meses com diferentes doses de carbonato de magnésio, correspondendo a 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0 vezes a necessidade de calagem estimada. Esses níveis corresponderam a 0,00; 0,83; 1,25; 1,67; 2,08; 2,50; 2,91 e 3,33 g $pote^{-1}$, ou ainda a 0,00; 4,83; 7,25; 9,66; 12,08; 14,49; 16,91 e 19,32 t corretivo ha^{-1}. Durante a incubação, 400 g de solo foram mantidos úmidos em cada pote, recebendo ao redor de 80% da capacidade de retenção de água determinada no ensaio anterior, cerca de 85 g de água.

Transcorridos três meses de incubação dos solos, foram medidos os pH em água e em KCl, obtendo-se resultados que apontam uma adição de 2,08 g carbonato 400 g^{-1} solo, pois tanto o pH em água como o pH em KCl atingiram volores constantes. Esse nível correspondeu a 12,08 t carbonato ha^{-1}, considerando-se uma densidade do solo de 1,16 kg dm^{-3}, conforme determinado por Alcântara et al., (2008 a,b).

As quantidades de fosfato a ser adicionada foram definidas, incubando-se os solos com KH_2PO_4. O solo utilizado foi também o LA-B. Misturou-se esse sal ao

solo de modo a fornecer as seguintes doses 0 (sem adição do sal); 100; 200; 300; 400; 500; 600 e 700 mg P kg^{-1} solo. Tais doses corresponderam a 0; 332; 664; 996; 1.328; 1.660; 1.992 e 2.324 kg P ha^{-1}, considerando-se uma densidade do solo igual a 1,16 kg dm^{-3}.

Os solos, após receberem essas diferentes doses, foram acondicionados em potes plásticos e mantidos úmidos durante três meses, considerando-se a mesma umidade do ensaio prévio anteriormente descrito, ou seja, 80% da capacidade de retenção de água no solo.

Alcântara et al., (2008 a,b), adicionaram de 0,53 g de KH_2PO_4 por pote (300 mg P kg^{-1}). Esse nível é similar ao utilizado por Dynia e Camargo (1998), que incubaram solos do Cerrado brasileiro com 334 ppm P (334 mg kg^{-1} solo). No trabalho aqui conduzido, adicionou-se aproximadamente 400 mg P kg^{-1}. Considerando-se uma densidade do solo igual a 1,16 kg dm^{-3}, essa quantidade equivale a 1.160 kg de P ha^{-1}.

As quantidades de ácido foram determinadas utilizando soluções diluídas de ácido clorídrico em colunas de percolação. Foram utilizados tubos de PVC de 40 mm de diâmetro com tela de *nylon* no fundo. Em cada tubo, acondicionaram-se 100 g de solo seco (LA-B). A superfície dos solos foi protegida por um disco de papel de filtro, para evitar o selamento superficial. Em cada tubo, adicionou-se 40 mL de ácido clorídrico a diferentes concentrações: 0,0 (apenas água destilada); 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mol L^{-1}. Tais doses corresponderam a uma aplicação de 0,0; 6,64; 13,28; 19,92; 26,56 e 33,20 Mmol ha^{-1}, considerando uma densidade do solo igual a 1,16 kg dm^{-3}. Para remoção do ácido, os tubos foram percolados com 120 mL de água

destilada. (ALCÂNTARA et al., 2008 a,b) aponta conforme resultados obtidos a aplicação de uma solução 0,4 mol L^{-1} de HCl.

Neste trabalho, aplicou-se 4 mol H^+ kg^{-1} de solo, ou de 13,28 Mmol H^+ ha^{-1}, considerando uma densidade do solo igual a 1,16 kg dm^{-3}.

6. RESULTADOS

6.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Na tabela 05, são apresentados os dados da caracterização do efluente de nitração empregado neste trabalho. O efluente apresenta um valor relativamente alto dos teores de N (1,35 $g.L^{-1}$) e índice de pH muito baixo e agressivo ao meio ambiente (0,9). De acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente (CONAMA, 2005) (art. 34, §1º); o pH dos efluentes para lançamento em corpos de água deve estar entre 5 e 9 (art. 34, §4º). Além disso, o órgão ambiental competente poderá exigir a melhor tecnologia disponível para o tratamento dos efluentes, compatível com as condições do respectivo curso de água superficial (art. 24) (BRASIL, 2005b).

Outro dado interessante são os níveis de metais pesados relativamente baixos e permitidos para solos, de acordo com Cetesb (2005). No entanto, há de se considerar que esses metais podem percolar e atingir águas subterrâneas. Além disso, aplicações repetidas desses efluentes poderiam levar a um acúmulo desses metais pesados no solo e na água, de onde poderiam passar para componentes biológicos do ecossistema.

Tabela 05: caracterização química do efluente de nitração em utilização versus valores de intervenção de águas subterrâneas SP

Determinações	Unidade	Média	Valores Intervenção solo e água [1/]
pH (in natura)	-	0,9	9 > 5
Umidade, a 60 – 65°C	% (m/m)	98,7	***
Sólidos voláteis	% (m/m)	<1,0	***
Carbono orgânico	g L^{-1}	2,0	***
Nitrogênio Kjeldahl	g L^{-1}	1,35	0,01
DQO	mgO_2 L^{-1}	86,4	90 [2/]
Cálcio	mg L^{-1}	3,5	***
Magnésio	mg L^{-1}	<0,1	***
Potássio	mg L^{-1}	1,45	***
Sódio	mg L^{-1}	3,98	***
Alumínio	mg L^{-1}	0,4	0,2
Enxofre	mg L^{-1}	2751	***
Manganês	mg L^{-1}	<0,1	0,4
Fósforo	mg L^{-1}	<0,1	***
Zinco	mg L^{-1}	0,03	5
Ferro	mg L^{-1}	1,0	0,3
Arsênio	mg L^{-1}	<0,1	0,01
Boro	mg L^{-1}	<0,1	0,5
Cádmio	mg L^{-1}	<0,1	0,005
Chumbo	mg L^{-1}	<0,1	0,01
Cobre	mg L^{-1}	<0,1	2
Crômio total	mg L^{-1}	0,05	0,05
Mercúrio	mg L^{-1}	<0,1	0,001
Molibdênio	mg L^{-1}	<0,1	0,07
Níquel	mg L^{-1}	0,03	0,02
Selênio	mg L^{-1}	<0,1	0,01
Antimônio	mg L^{-1}	<0,1	0,005
Bário	mg L^{-1}	<0,1	0,700
Cobalto	mg L^{-1}	<0,1	0,005
Prata	mg L^{-1}	<0,1	0,050
Vanádio	mg L^{-1}	<0,1	***
Fluoreto	mg L^{-1}	0,04	***

1/ De acordo com Cetesb (2005)

2/ De acordo com von Sperling (1996)

*** : não consta nas normas da Cetesb (2005)

6.2 CARACTERIZAÇÃO SOLOS

A tabela 06 e 07 apresenta a caracterização dos solos utilizados. Alguns dados merecem ser destacados, como o teor de ferro entre 10 à 195 mg/dm^3, pH do solo por volta de 4, uma condição de solo mais protonado, como também a capacidade de troca de cátions entre 72,7 à 99,3 mmol/dm^3.

Tabela 06: Atributos químicos dos solos utilizados nesse trabalho

	Solos-Horizontes			
Determinações	**PA-A**	**PA-B**	**LA-A**	**LA-B**
MO g/dm^3	11	11	45	26
pH	4,0	4,0	4,1	4,1
P mg/ dm^3	2	3	10	7
K mmolc/ dm^3	1,1	0,5	1,8	1,3
Ca mmol/ dm^3	3	5	14	11
Mg mmol/ dm^3	1	1	6	4
Na mmol/ dm^3	0	0	0	0,1
Al mmol/ dm^3	26	32	14	15
H+Al mmol/ dm^3	72	88	77	56
S.B.	5,1	6,5	22,5	16,7
C.T.C. mmol/dm^3	76,7	94,9	99,3	72,7
V% %	7	7	22	23
S mg/d dm^3	4	4	5	3
B mg/ dm^3	0,12	0,14	0,31	0,16
Cu mg/ dm^3	0	0	0,4	0,2
Fe mg/dm^3	10	20	195	171
Mn mg/ dm^3	0,2	1,8	13,2	6,9
Zn mg/ dm^3	0,1	0	5,3	1,9
Cd mg/ dm^3	0	0	0,01	0
Cr mg/ dm^3	0	0	0,09	0,01
Ni mg/ dm^3	0,02	0,02	0,09	0,05
Pb mg/ dm^3	0,9	0,84	2,51	1,13

PA-A: Argissolo Amarelo horizonte A; **PA-B**: Argissolo Amarelo horizonte B; **LA-A**: Latossolo Amarelo horizonte A; **LA-B**: Latossolo Amarelo horizonte B.

A tabela 07 fornece valores da Carga Líquida (CL) do Argissolo Amarelo e do Latossolo Amarelo, bem como os valores da CL do Latossolo Amarelo após os tratamentos ACID, BASE e FOSF.

Tabela 07: Valores determinados da Carga Líquida dos solos com seus respectivos tratamentos

Solos-Horizontes-Tratamentos	**Carga Líquida (CL)** $cmol_c\ kg^{-1}$
PA-A	(-) 1,86
PA-B	(-) 1,3
LA-A	(-) 3,1
LA-B	(-) 2,5
LA-B **ACID**	(-) 0,37
LA-B **BASE**	(-) 5,34
LA-B **FOSF**	(-) 1,37

6.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

O resultado da análise granulométrica dos solos encontra-se na tabela 08.

Tabela 08: Composição granulométrica dos solos

Solo-horiz.	ARGILA	SILTE	AREIA		
			TOTAL	GROSSA	FINA
	.....	.....	g kg^{-1}	.....	.....
PA-A	300,0	166,9	533,1	258,5	274,7
PA-B	425,0	171,1	403,9	172,4	231,5
LA-A	200,0	123,2	676,8	298,0	378,9
LA-B	325,0	105,1	569,9	223,2	346,7

De acordo com o triângulo da classificação textural (EMBRAPA, 1979), os solos são assim classificados:

Podozólico Amarelo horizonte A: Franco-argilo-arenoso;

Podozólico Amarelo horizonte B: Argiloso;

Latossolo Amarelo horizonte A: Franco-argilo-arenoso / Franco-arenoso;

Latossolo Amarelo horizonte B: Franco-argilo-arenoso;

6.4 CURVAS DE NITROGÊNIO RECUPERADO

Na **figura 28** são apresentadas as curvas de nitrogênio recuperado no efluente das colunas utilizadas.

1) A recuperação de N foi semelhante nos horizontes A e B de LA e PA com aplicação de efluente sem pH corrigido. Provavelmente a Carga Líquida se altera para mais negativo. Quando ocorre o tratamento do efluente, ocorre uma maior quantidade de recuperação de N no horizonte B dos dois tipos de solo. Isso justifica-se devido ao pH dos solos se elevarem ao ser percolado pelo efluente em pH 7,0, o solo fica menos protonado, menos cargas positivas, a CL aumenta algebricamente (mais negativo), ocorre uma maior repulsão, movimentação e menor adsorção de nitrogênio.

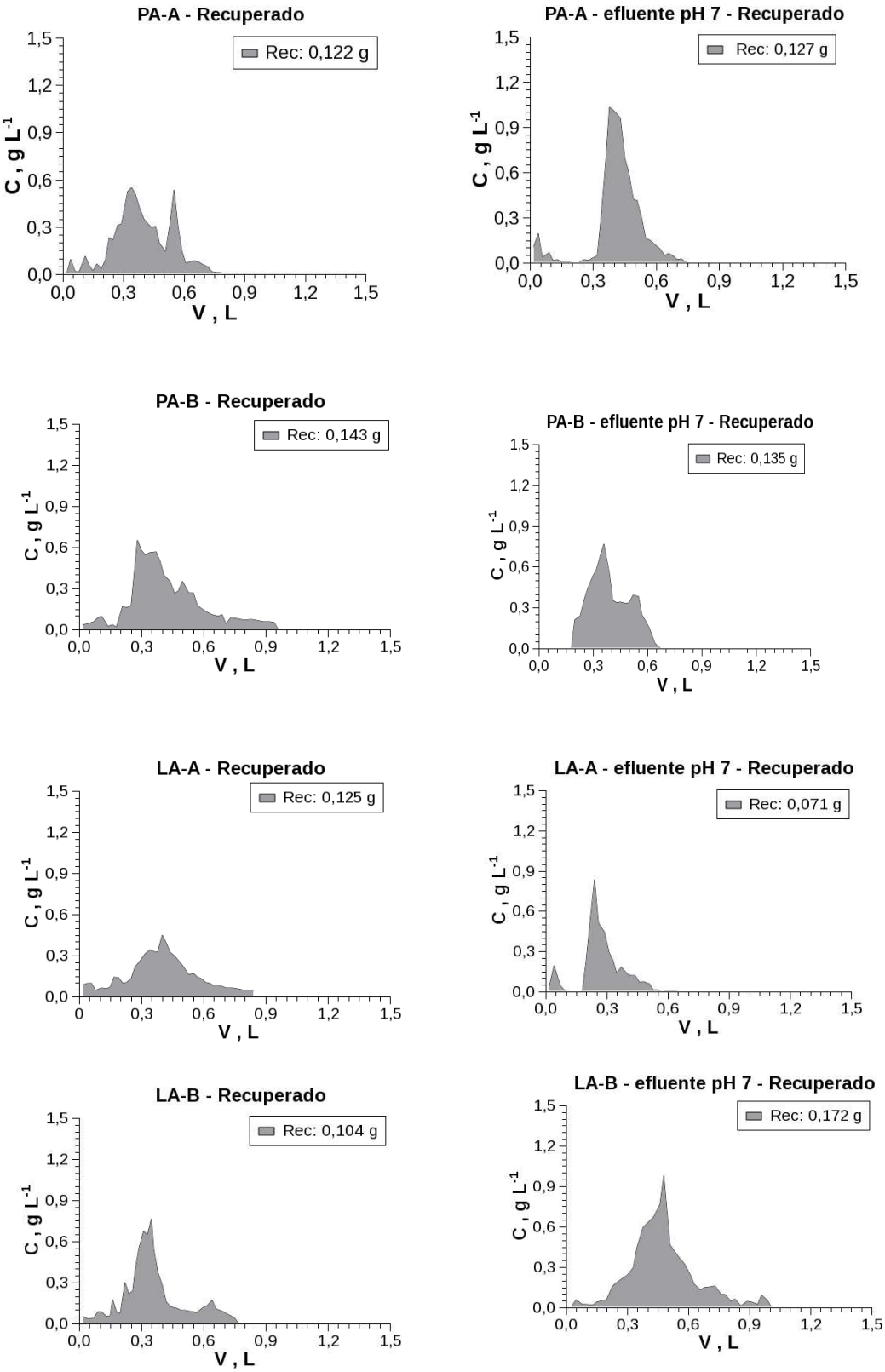
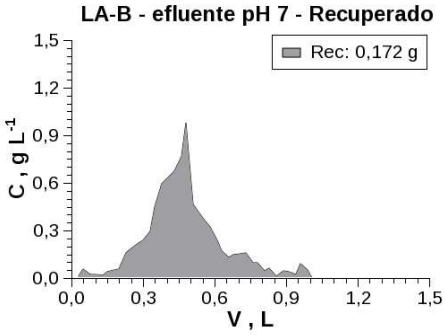
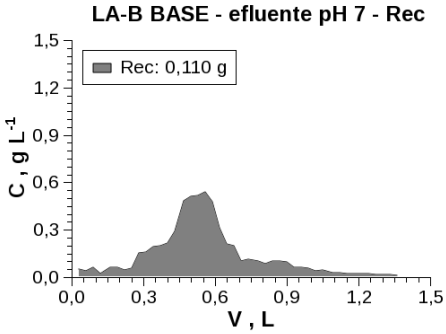


Figura 28: Quantidades recuperadas de nitrogênio após o efluente estágio nitração percolar colunas lixiviação preenchidas com solos LA e PA (horizonte A e B) para o **Experimento I**

Na figura **29**, são arrolados gráficos com resultados obtidos para o **Experimento II**, em condições de pH do solo alteradas. Nessas colunas, aplicou-se o efluente com pH corrigido para 7,0. Ao diminuir o pH do solo (LA-B ACID comparado ao LA-B efluente pH 7,0) a recuperação de nitrato passou de 0,172 g para 0,018 g. Com a adição de ácido ao solo, a CL aumentou algebricamente (menos negativo), passando de (-) 2,5 $cmol_c\ kg^{-1}$ para (-) 0,37 $cmol_c\ kg^{-1}$. Ou seja, o solo ficou com mais cargas positivas, ocorreu maior repulsão do íon nitrato e consequentemente sua adsorção aumentou. Quando são comparados os gráficos de condições ácidas com as de condições básicas (LA-B ACID comparado ao LA-B BASE), o solo mais ácido reteve aproximadamente seis vezes mais que o solo com tratamento carbonato. Resultados experimentais semelhantes também foram obtidos por Alcântara e Camargo (2009). Dados experimentais significativos foram relatados por Raij e Camargo (1974), ao justificar em um de seus trabalhos a diminuição da movimentação do nitrato em função da disponibilidade de sítios de cargas positivas no solo, devido ao favorecimento da adsorção eletrostática.

Esses resultados tornam-se importantes diante da possível utilização desse efluente em solos brasileiros intemperizados, com caráter ácido, utilizando então o nitrogênio como nutriente, devido à afinidade desse elemento ao solo com cargas positivas.





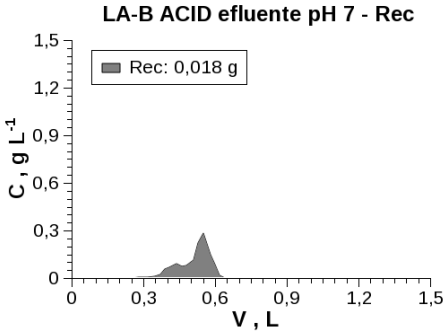


Figura 29: Quantidades recuperadas de nitrogênio, após o efluente percolar colunas lixiviação preenchidas com solo LA-B para o **Experimento II.**

As curvas de recuperação de N para o **Experimento III** encontram-se na figura **30** (corresponde aos ensaios com o LA-B, LA-B FOSF, LA-B BASE+FOSF e LA-B ACID+FOSF). Diante desses ensaios onde provavelmente existe um envolvimento de ateração CL ao alterar pH efluente, como também sujeitar o solo aos tratamentos citados, o LA-B recuperou mais nitrogênio, por volta de 0,172g em relação demais tratamentos. O LA-B ACID foi o solo que reteve mais nitrogênio, recuperando apenas 0,018g. O LA-B FOSF, LA-B BASE+FOSF, LA-B ACID+FOSF, diante dos resultados obtidos não ficou evidente uma recuperação de nitrogênio significativa diante da competição que teoricamente deveria ocorrer entre nitrogênio e fosfato observado em trabalhos como de Marcelo et al., (2008), quando estudou efluentes de suinocultura ricos também em nitrogênio. A molécula fosfato se liga mais rapidamente às cargas positivas quando comparadas ao N, permitindo o nitrogênio lixiviar mais rapidamente.

Isso foi observado na coluna experimental LA-B tratado com Fosfato (LA-B FOSF) em relação a coluna LA-B condições naturais (LA-B), no entanto, em menor proporção.

No solo LA-B BASE, quando comparado com LA-B, não ficou evidenciado nenhum efeito da modificação do pH do solo. Uma explicação para esse fenômeno é a presença de um possível antagonista talvez encontrado no solo ou no efluente que não foi caracterizado e que surte algum efeito diante da ação de carbonatos.

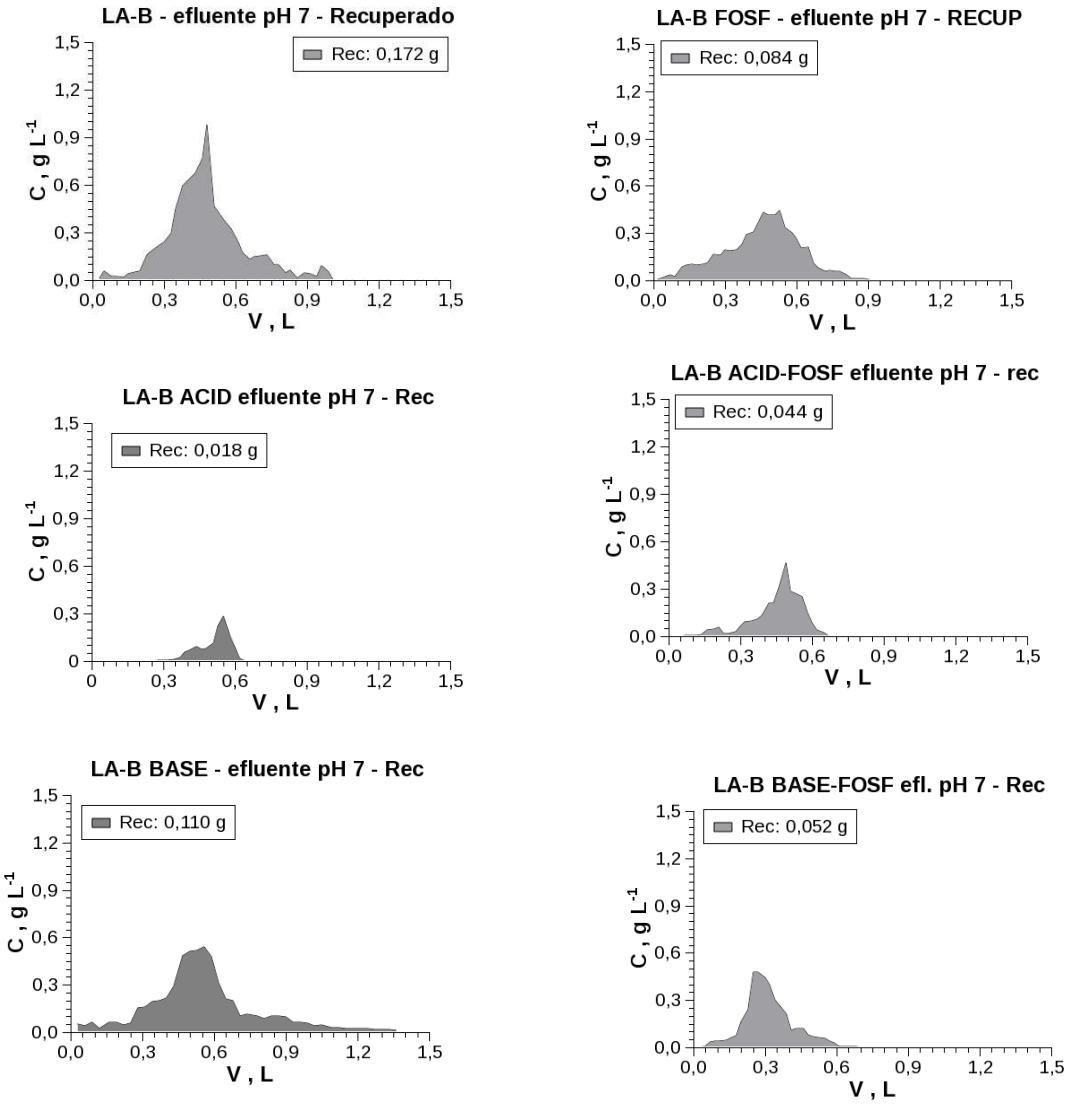


Figura 30: Quantidades recuperadas de nitrogênio, após o efluente percolar colunas lixiviação preenchidas com solo LA-B para o **Experimento III.**

6.5 CURVAS DE TRANSPOSIÇÃO

A figuras 31 à 33 representam as curvas de transposição obtidas à partir dos resultados experimentais com lixiviação do efluente em coluna solo. Essas curvas foram comparadas considerando-se os valores máximos de concentração relativa ($C/C_{o\ máxima}$) e o início da recuperação de nitrato no efluente ($V/V_{0\ inicial}$).

A figura 31 referente aos ensaios do **Experimento I**, $C/C_{o\ máxima}$ de PA-**A** foi de 0,46 e $V/V_{0\ inicial}$ igual 1,5. Para PA-**B** a C/C_o foi de 0,51 e $V/V_{0\ inicial}$ igual 1,2. Os valores de $C/C_{o\ máxima}$ e $V/V_{0\ inicial}$ se encontram na tabela 09.

Tabela 09: valores de $C/C_{o\ máxima}$ e $V/V_{0\ inicial}$ das curvas de transposição

	$C/C_{o\ máxima}$ pH 0,9 efl.	**$V/V_{0\ incial}$** pH 0,9 efl.	**$C/C_{o\ máxima}$** pH 7,0 efl.	**$V/V_{0\ incial}$** pH 7,0 efl.
PA-**A**	0,46	1,5	0,81	1,6
PA-**B**	0,51	1,2	0,71	1,5
LA-**A**	0,43	1,4	0,63	1,0
LA-**B**	0,57	1,3	0,77	1,6

Observando os horizontes A e B de LA e PA com aplicação de efluente sem tratamento não apresentou significativo deslocamento da curva se observar $V/V_{0\ inical}$, no entanto o valor de $C/C_{o\ máxima}$ surtiu diferença entre os horizontes e tipos de solos.

Para o LA-**A**, $C/C_{o\ máxima}$ igual a 0,43 e $V/V_{0\ incial}$ 1,4 e LA-**B**, $C/C_{o\ máxima}$ 0,57 e $V/V_{0\ inicial}$ 1,3. Os resultados se justificam pelas diferenças químicas entre os dois solos e seus horizontes, pois a CL diminuiu no horizonte B tanto de LA (de (-) 3,10

para (-)2,5) como de PA diminuiu (de (-)1,86 para (-)1,30), obtendo $C/C_{o\ máxima}$ maiores que nos horizontes A dos solos estudados.

Para PA-**A** efluente pH 7,0 $C/C_{o\ máxima}$ foi de 0,81 e $V/V_{0\ inicial}$ 1,6. Para PA-**B** a C/C_o foi de 0,71 e $V/V_{0\ inicial}$ igual 1,5.

Para o LA-**A**, $C/C_{o\ máxima}$ igual a 0,63 e $V/V_{0\ incial}$ 1,0 e LA-**B**, $C/C_{o\ máxima}$ 0,77 e $V/V_{0\ inicial}$ 1,6.

Quando ocorre a correção do pH do efluente para 7,0, a CL teoricamente diminui e o pH do solo aumenta, onde a matriz solo fica com menos cargas positivas, menos sítio de ligação para o N, maior repulsão, menor adsorção. Essas diferenças surgem quando ocorre o tratamento do efluente.

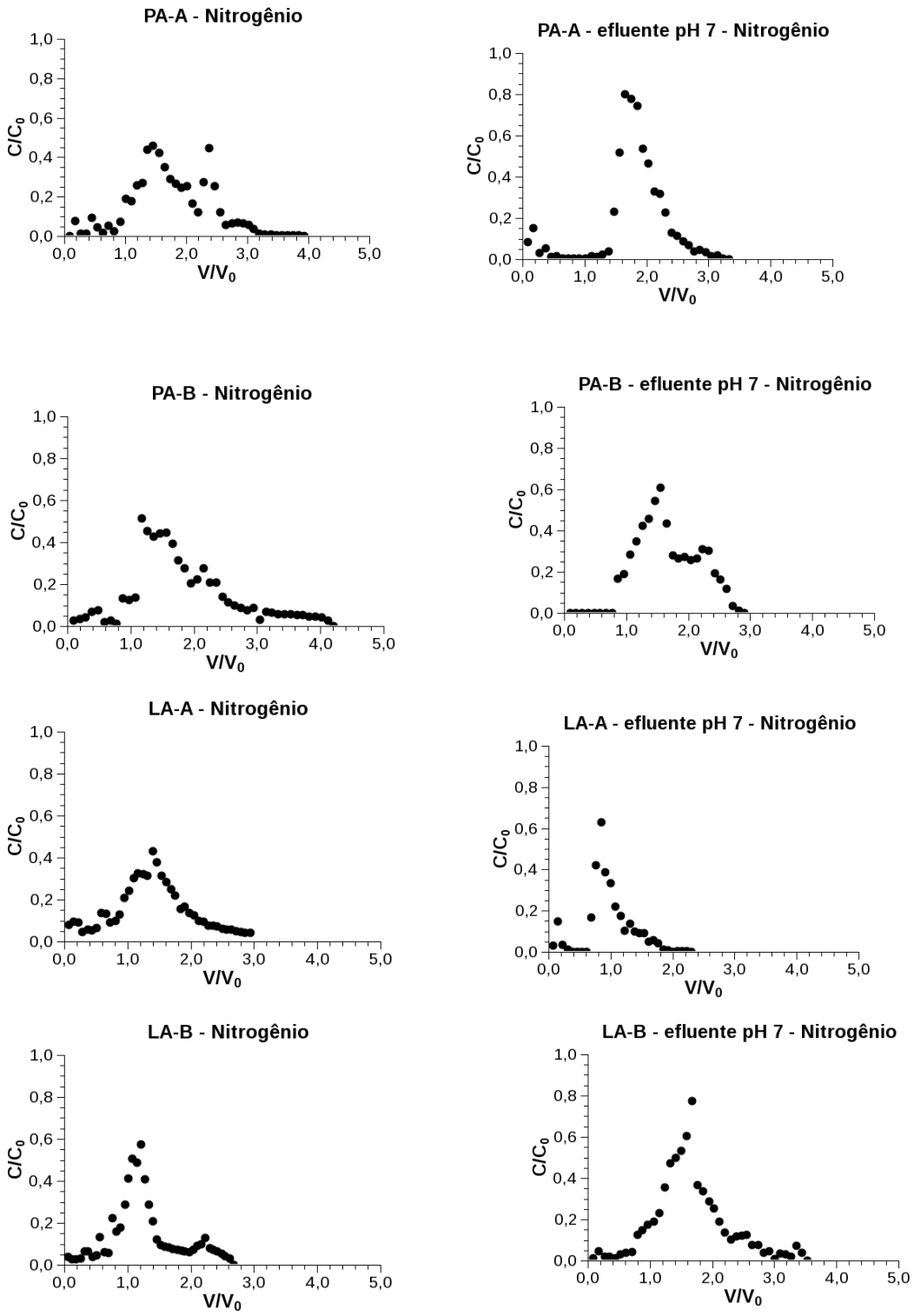


Figura 31: Curvas transposição para o **Experimento I.**

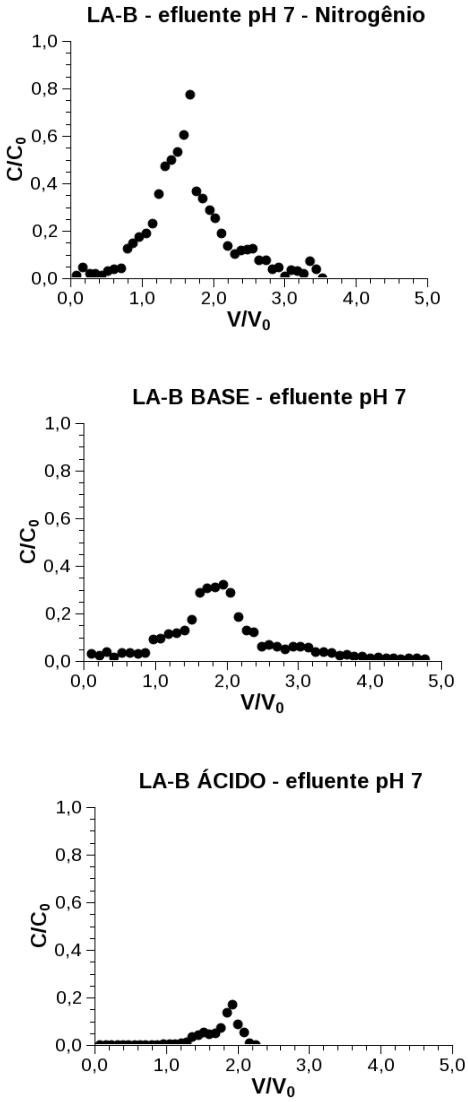


Figura 32: Curvas transposição para o **Experimento II.**

Na figura 32 são apresentados os gráficos de transposição das colunas LA-B; LA-B ACID e LA-B BASE. Em LA-B ACID, ocorreu uma curva de transposição onde a $C/C_{o\ máxima}$ foi de 0,17, ou seja, valor esse bem menor que o $C/C_{o\ máxima}$ de LA-B que foi de 0,773, ou seja, aproximadamente 4vezes menor. A seguinte comparação

serve também para o solo tratado com carbonato LA-B BASE, onde LA-B ACID demonstrou também a $C/C_{o\ máxima}$ menor.

A figura 33 apresenta os resultados do tratamento do solo com fosfato LA-B FOSF, como também em ácido mais fosfato LA-B ACID + FOSF e base mais fosfato LA-B BASE+FOSF. Houve uma alteração do deslocamento para o lado esquerdo da curva de transposição obtida pelo ensaio com efluente estágio de nitração em relação ao LA-B sem tratamento. Nestes três tratamentos o início da recuperação de N foi contraditório em relação dados da literatura. Alcântara e Camargo (2009) obtiveram em seu trabalho, uma maior velocidade de recuperação de nitrato diante de fontes de carbonato e fosfato.

No presente trabalho, em condição de solo ácido, o aumento da presença de cargas positivas em relação as outras condições de solos tratados ao adicionar fosfato (LA-B ACID+FOSF), o fosfato competiu pelas cargas negativas do solo com o nitrogênio favorecendo a movimentação do nitrogênio.

Em outras condições de solo (LA-B e LA-B BASE), não tinha tantas cargas negativas como no LA-B ACID, logo não foi possível evidenciar o efeito da competição pelos sítios de cargas positivas entre o fosfato e o nitrogênio.

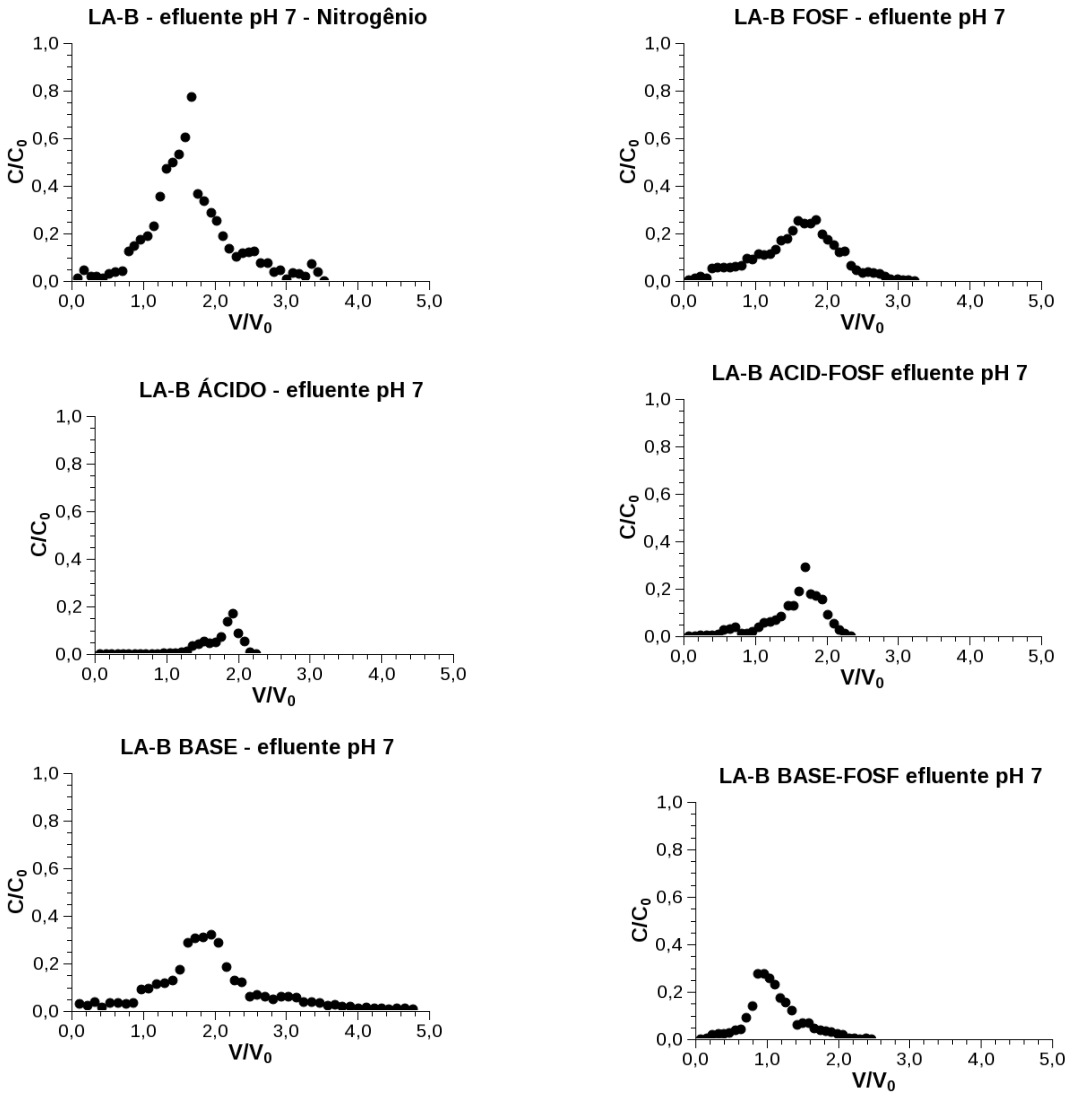


Figura 33:Curvas transposição obtidas para o **Experimento III**

6.6 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

Na figura 34 são apresentados os gráficos da DQO em solos com e sem correção do efluente **(Experimento I).**

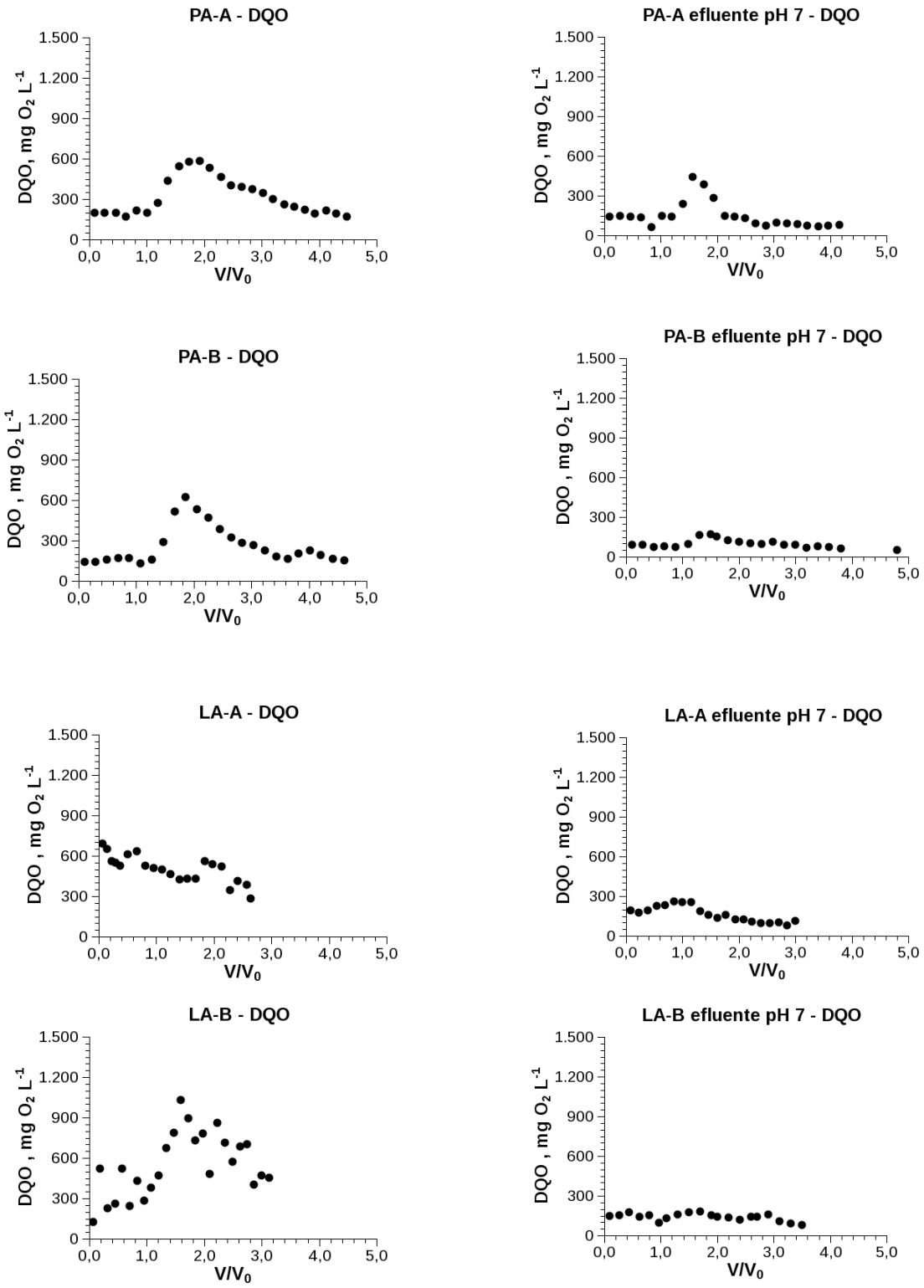


Figura 34: Valores iniciais e finais de DQO identificado em lixiviados de colunas solo LA e PA **(Experimento I)**

Em PA-A e PA-B, a DQO do percolado variou desde 82 mg O_2 L^{-1} até o valor máximo neste solo que foi de 622 mg O_2 L^{-1} e posteriormente decaindo para 154 mg O_2 L^{-1}. Ao corrigir o pH do efluente, houve um decréscimo dos valores da DQO do percolado, variando de 82 mg O_2 L^{-1} para 441 mg O_2 L^{-1} e diminuindo para 69 mg O_2 L^{-1} em PA-A. Para o PA-B, os valores foram de 77 mg O_2 L^{-1}, aumentando até 170 mg O_2 L^{-1} e diminuindo para 49 mg O_2 L^{-1}. Uma diminuição da DQO do percolado final aproximadamente 3 vezes menos.

No LA-A e LA-B, valores de DQO semelhantes, iniciando de 86 mg O_2 L^{-1}, aumentando para 780 mg O_2 L^{-1} e diminuindo para 285 mg O_2 L^{-1}. Ao corrigir o pH para 7, a DQO diminuiu significativamente nestes dois horizontes, estando entre 82 mg O_2 L^{-1} ,aumentando para 260 mg O_2 L^{-1} e posteriormente diminuindo para 78 mg O_2 L^{-1}. Nestas condições do decréscimo da DQO final foi de aproximadamente 3,6 vezes menor que a final da DQO do ensaio com efluente condições sem tratamento.

A figura 35 apresenta uma segunda etapa do ensaio experimental **(Experimento II)** com DQO em Latossolo Amarelo Horizonte B, onde houve aplicação de Carbonato e adição de ácido numa certa coluna visando observar o seu impacto, acréscimo ou decréscimo da DQO.

Solos em condições normais (LA-B) e condições ácidas (LA-B ACID), a DQO diminuiu para 183 mg O_2 L^{-1}. Porém, quando adicionou carbonato ao solo (LAB BASE), a DQO aumentou para 685 mg O_2 L^{-1}. Um aumento aproximado de 3,7 vezes a DQO do percolado. Esse resultado é preocupante em condições práticas de utilização agrícola desse efluente, uma vez que a adição de carbonato ao solo é uma prática comumente utilizada.

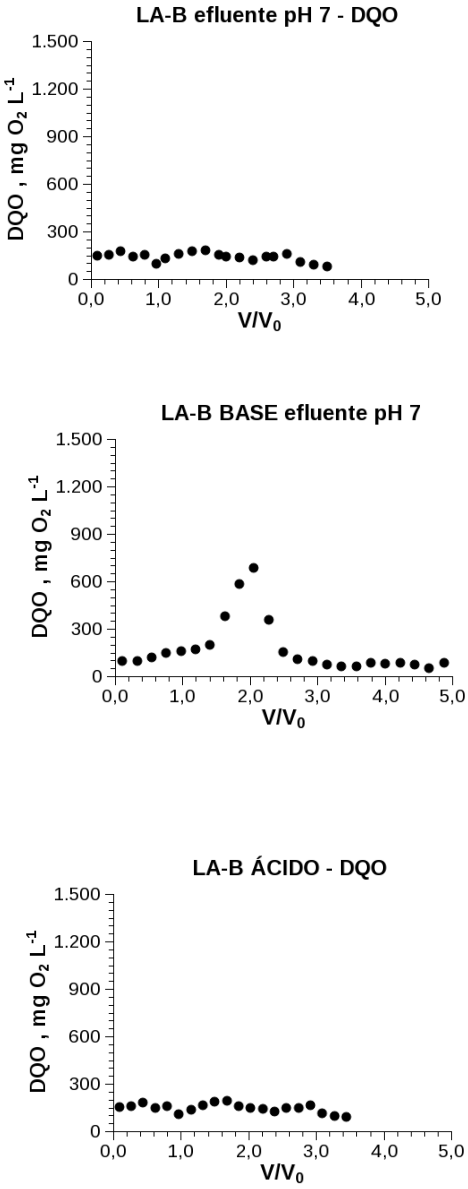


Figura 35: Valores DQO obtidos do eluviado de colunas para o **ExperimentoII.**

A seguir são apresentados os gráficos da figura 36 cujos valores são originados de colunas preenchidas com solos tratados com carbonatos e fosfatos visando averiguar o comportamento nesse sistema **(Experimento III)**. O ensaio foi

determinante para afirmar e determinar algumas relevâncias que serão relatadas após a figura 36 representativa da terceira etapa experimental.

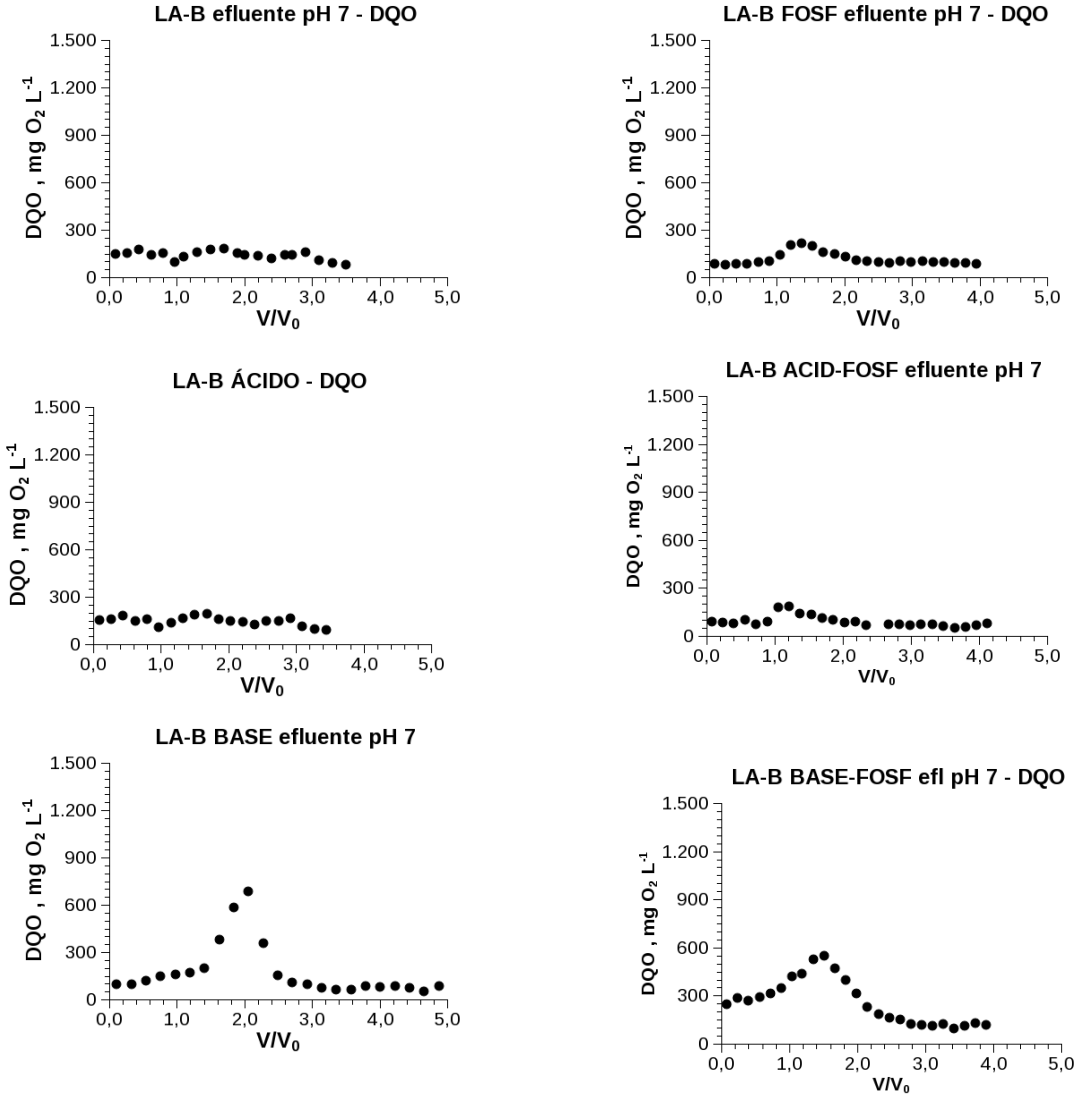


Figura 36: Valores DQO obtidos do eluviado de colunas em condições de aditivos como carbonato e fosfato respectivamente

Na figura 36, um destaque novamente para o LA-B BASE+FOSF, onde a DQO aumentou para 546 mg O_2 L^{-1}, ou seja, a DQO dobrou aproximadamente quando comparado com o LA-B condições naturais, a isso deve-se por ação do carbonato.

No solo com adição de fosfato (LA-B FOSF), não resultou em grandes diferenças na DQO, seu valor foi de no máximo 200 mg O_2 L^{-1}. Isso é um bom resultado, indicando que adição de fosfato ao solo não aumenta DQO.

A DQO obtida pode ser considerada como baixos valores em algumas colunas quando comparado com outros efluentes agressivos, no caso da indústria de laticínio girando em torno de 50.000-80.000 mg O_2 L^{-1} (SABRA, 2004). No entanto, caso seja efetuado o lançamento de efluentes em cursos d`água, a DQO deve ser de no máximo 90 mg L^{-1} (SPERLING et al., 1996). A DQO obtida no efluente da nitração em média é de 86 mg L^{-1}, valor esse praticamente limite. Porém a DQO aumentou quase 6 vezes em algumas colunas quando percolado no solo. Sendo assim, todos os ensaios aplicados com corretivos e sem corretivos apresentaram um efluente lixiviado não apto a ser lançado em corpos receptores. Talvez um possível tratamento biológico ou químico fosse de extrema importância já que a intenção é aplicar esse efluente rico em nitrogênio como fonte adicional de nutrientes ao solo e plantas. Essas análises foram fundamentais, devido até então ser desconhecido a influência da percolação pelo solo na DQO desse efluente do estágio de nitração. Cabe lembrar que esses valores podem estar representando um efeito deletério à microfauna quando acumulado em águas subterrâneas. A importância dessas análises forneceu dados científicos para a oportunidade de iniciar estudos no campo da ecotoxicologia.

6.7 DGGE (ELETROFORESE EM GEL DE GRADIENTE DESNATURANTE)

Na figura 37, encontram-se os resultados obtidos em DGGE das respectivas amostras de solo sem tratamento (controle) e com aplicação de tratamentos.

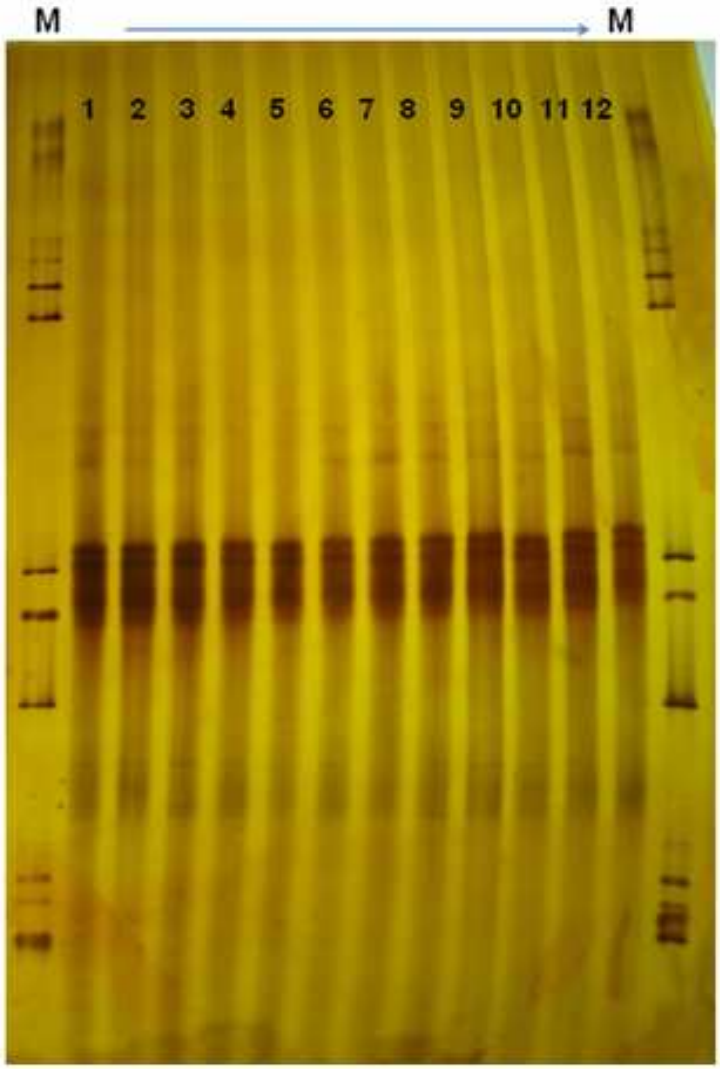


Figura 37: Gel de DGGE com aplicação de amostras de DNA de solos sem e com tratamentos. **M**-marcador; Faixas **1** e **2**: LA-B-controle; Faixas **3** e **4**: LA-B ACID; Faixas **5** e **6**: LA-B-ACID+FOSF; Faixas **9** e **10**: LA-B-FOSF; Faixas **11** e **12**: LA-B-BASE+FOSF

No gel de DGGE encontram-se os amplicons obtidos que foram separados de acordo com seu comportamento desnaturante. No entanto, a maioria das bandas parece ser oriunda de amplificação inespecífica (região central do gel). Isto se deve principalmente a limitada quantidade de DNA obtida das amostras. Considerando que as amostras de solo são provenientes do horizonte B, e que este solo é deformado, saturado, percolado pelo efluente estágio nitração e posteriormente solução deslocadora ($CaCl_2$) por um período de aproximadamente 12 horas, podemos inferir que existe nas amostras uma menor quantidade de bactérias do que a comumente encontrada em solos não submetidos a essas condições. Assim sendo, a quantidade de DNA necessária para uma boa análise de DGGE fica comprometida limitando as inferências sobre a alteração da comunidade bacteriana causada pelos tratamentos utilizados. Para se resolver este problema, maiores quantidades de solo, como 10g, deveriam ser utilizadas para extração do DNA. No entanto, esta etapa não foi realizada, mas fica como indicação para estudos futuros com horizonte B do solo e colunas tratadas com efluente estágio nitração.

Logo, diante dessa pequena quantidade de DNA, ou seja, pequena quantidade de diversidade microbiana nesse horizonte nos direciona a acreditar que possivelmente os processos que estejam governando a adsorção e movimentação de N sejam de natureza não biológica, mas principalmente processos químicos e físicos. Isso corrobora o enfoque químico dado à questão nesse trabalho.

6.8 APLICAÇÃO MODELO MATEMÁTICO

Para aplicação do modelo foi utilizado alguns parâmetros de entrada (tabela 10), seguido das de algumas opções do STANMOD. Os valores D “dispersão” (1) , R “fator retardamento” (1) e v “fluxo de água nos poros” (28,77), foram utilizados para o ajuste do modelo.

Tabela 10: Parâmetros utilizados no modelo

Tratamento	Profundidade coluna cm (z)	Conc. da solução $mg.L^{-1}$	v	t (pulso) h^{-1}
LA-B	30	1,35	28,77	0,66
LA-B efl pH 7	30	1,35	28,77	0,66
LA-B ACID efl pH 7	30	1,35	28,77	0,66
LA-B BASE efl pH 7	30	1,35	28,77	0,66

Os valores aplicados servem de referências para serem ajustados pela modelagem. Além disso foi utizado as seguintes opções do modelo STANMOD:

- Tipo de problema: Equilíbrio Determinístico (CDE);
- Entrada de dados: tempo e posição são dimensional;
- Tempo e unidades de espaço: cm, h e $g.L^{-1}$;
- Modo de concentração: concentração média do fluxo;
- Parâmetro para problema inverso: nenhuma restrição para estimativa do parâmetro, nenhuma estimativa para massa total, número total de interações;
- Reação dos parâmetros de transporte: sugere valores para ajustagem do modelo;

- Condições de limite: aplicação de um pulso num determinado tempo;
- Tipo de condição inicial: concentração inicial zero;
- Tipo de distribuição do produto: zero produto;
- Estrutura de dados: tempo e concentração fixado por profundidade;
- Dados obtidos experimentalmente: tempo e concentração;
- Descrição das condições de espaço e tempo: código de saída, concentração versus tempo;

Por fim, o modelo realiza uma pergunta se desejas realizar aplicação, sugere que sim, ocorre o cálculo da modelagem. Logo é obtido o gráfico simulado pelos dados fornecidos e obtidos experimentalmente.

Os resultados obtidos pertinentes aplicação do modelo matemático STANMOD, segue na tabela 11 assim como nos gráficos abaixo respectivamente LA-B(efl. pH 0.9); LA-B(efl. pH 7.0); LA-B ACID; LA-B BASE.

Tabela 11: Valores dos fatores de retardamento (R), dispersão (D) e coeficiente de determinação (R^2)

TRATAMENTO	R^2	R	D
LA-B	0,713 **	1,812 ± 0,066	73,01 ± 10,99
LA-B efl pH 7	0,913 **	2,065 ± 0,034	27,30 ± 2,91
LA-B ACID efl pH 7	0,323 **	$3,242 .10^{32} \pm 5,15 .10^{33}$	$1,999 .10^{34} \pm 3,14 .10^{35}$
LA-B BASE efl pH 7	0,812**	2,173 ± 0,07	59,20 ± 6,78

****** : Significativo a 1% pelo teste de TUKEY

Baseado nos gráficos 38 à 41 e a tabela 11 acima, foi possível obter uma boa aceitação da aplicação do modelo STANMOD (CXTFIT), quando trabalhou-se com os dados experimentais e os simulados pelo modelo, obtendo R^2 significativo a 1% pelo teste de TUKEY. A figura 40 tem um R^2 significativo a 1% porém, curvas não são coincidentes. O modelo não conseguiu descrever a movimentação. Talvez, o grande número de pontos pode ter contribuído para o R_2 ser significativo.

Alcântara e Camargo (2009) estudando LV-A (Latossolo Vermelho horizonte A) e LV-B (Latossolo Vermelho horizonte B) obtiveram fator de retardamento (R=1,83 e 2,45) com ajustes de modelos matemático com significativa de 1%, o que particularmente condiz em semelhança ao ensaio desse trabalho com LA-B (Latossolo Amarelo horizonte B), em função do valor de retardamento e significância da curva de superposição entre os dados experimentais e os simulados. Os valores de (R) LA-B foram em média dos três ensaios indicados na tabela **10** de R=2,32.

Num outro trabalho em colunas solo, Jarbas et al., (2005) utilizou modelo para a determinação dos parâmetros de transporte relativo ao Latossolo Vermelho Amarelo utilizando o modelo CXTFIT, desenvolvido pelo U.S. Salinity Laboratory - USDA Riverside - CA, versão 2.1 (TORIDE, 1999). A simulação realizada foi capaz de prever com bom ajuste o deslocamento do íon potássio diante dos dados experimentais.

Jarbas e Duarte (2001) também conseguiram um bom ajuste matemático aos dados obtidos utlizando o modelo CXTFIT ao estudar a movimentação de nitrato em solos em condições não saturadas.

Marcelo et al., (2008) estudando nitrato resíduo suíniculturas observou seu rápido deslocamento do elemento nitrato, através do coeficiente de dispersão (D) e retardamento (R=0,874), além de um coeficiente de determinação (R^2= 0,8849) para fosfato, onde os valores foram satisfatórios de adsorção. No entanto, os resultados de fator retardamento próximo a (1) indicam baixa interação solo-soluto, conforme observado por Correa et al. (1999).

Os valores obtidos indicam boa aplicabilidade do programa computacional CXTFIT.

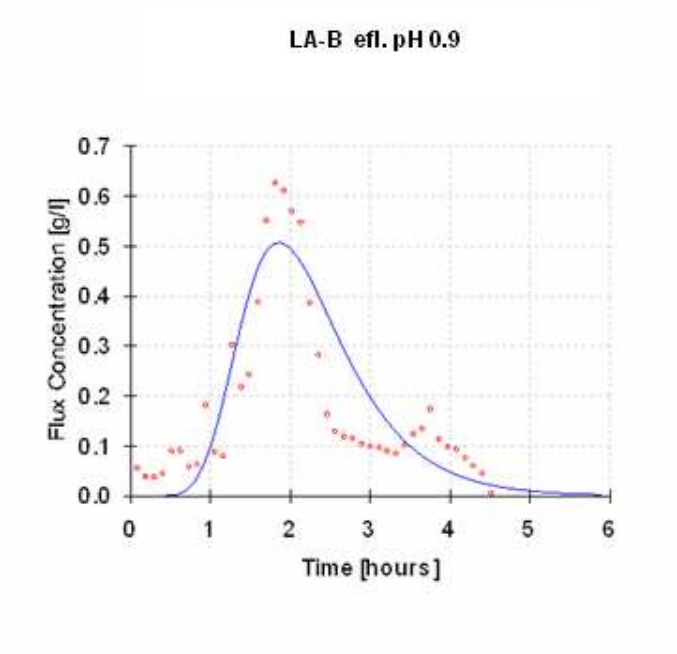


Figura 38: Gráfico modelo matemático STANMOD, LA-B (Latossolo Amarelo horizonte B), sem tratamento (controle) com aplicação de um pulso 100mL efluente estágio nitração com o pH 0,9

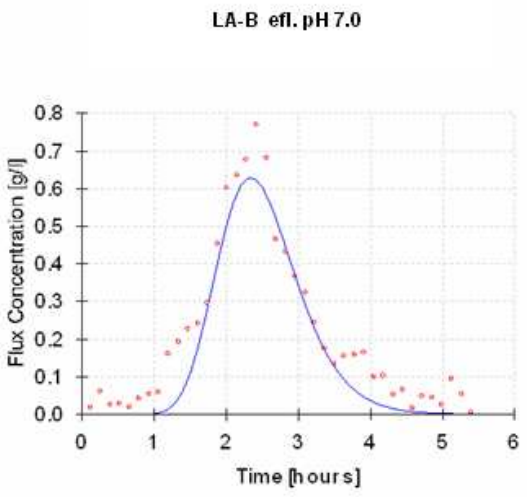


Figura 39: Gráfico modelo matemático STANMOD, LA-B (Latossolo Amarelo horizonte B), sem tratamento (controle), com aplicação de um pulso 100mL efluente estágio nitração corrigido para pH 7,0

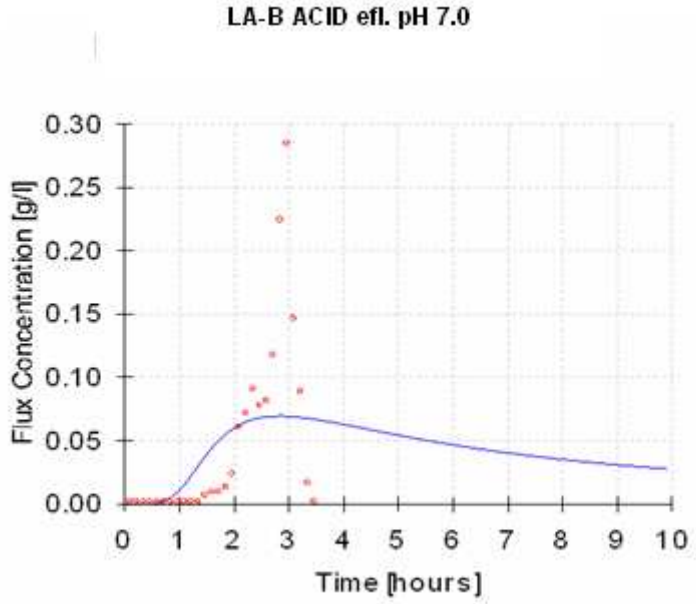


Figura 40: Gráfico modelo matemático STANMOD, LA-B (Latossolo Amarelo horizonte B), com adição de HCl, e aplicação de um pulso 100mL efluente estágio nitração, corrigido para pH 7,0

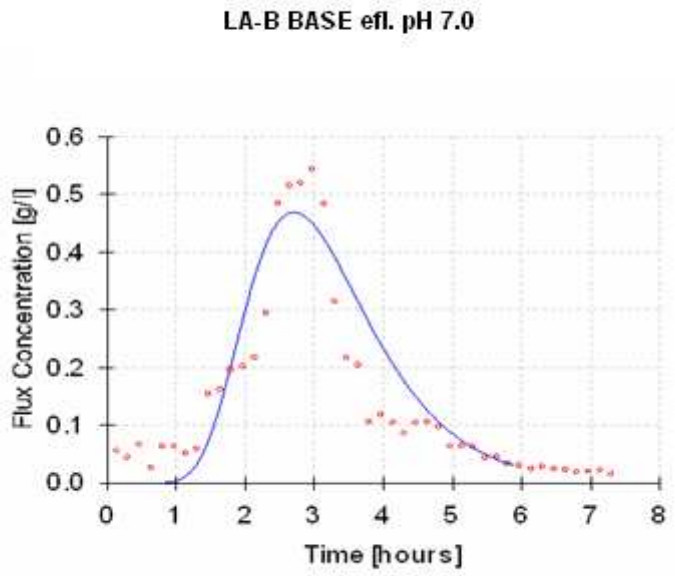


Figura 41: Gráfico modelo matemático STANMOD, LA-B (Latossolo Amarelo horizonte B), tratamento com Carbonato, e aplicação de um pulso 100mL efluente estágio nitração, corrigido para pH 7,0

6.9 SIMULAÇÃO DA MOVIMENTAÇÃO DE NITROGÊNIO AO LONGO DO PERFIL DO SOLO

A comparação entre a curva de lixiviação simulada pelo modelo e a obtida experimentalmente tem como propósito principal avaliar se o modelo consegue ou não descrever a movimentação do soluto no solo. A obtenção de um bom ajuste significa que o modelo, ao menos em teoria, pode ser utilizado na predição da movimentação do soluto. Ou seja, o objetivo final do modelo não é a obtenção das curvas de lixiviação, mas prever a movimentação do soluto no solo. O modelo pode ser utilizado para determinar o tempo necessário para que uma solução com uma

dada concentração atinja uma certa profundidade ou para calcular a concentração do elemento em um dado tempo e profundidade, conhecendo-se a concentração no líquido de entrada (pulso aplicado).

Nesse sentido, selecionaram-se duas colunas com ótimo ajuste para simular a movimentação do nitrogênio no perfil em um determinado tempo. As colunas selecionadas foram as do horizonte B do LA com aplicação efluente pH 0,9 e efluente tratado para pH 7,0. Os tempos selecionados para simulação foram de 1, 2 e 3 h depois do início da aplicação do pulso para as duas colunas. Os tempos escolhidos, embora arbitrários, procuram exemplificar uma situação que poderia ser observada no campo, em condições reais de aplicação de um contaminante. Esse tempo corresponderia, na prática, à simulação da movimentação do nitrogênio no solo uma hora, duas horas e três horas após o início da aplicação da fonte contaminante contendo nitrogênio. Os resultados dessa simulação para as duas colunas encontram-se nas figuras 42 e 43, respectivamente.

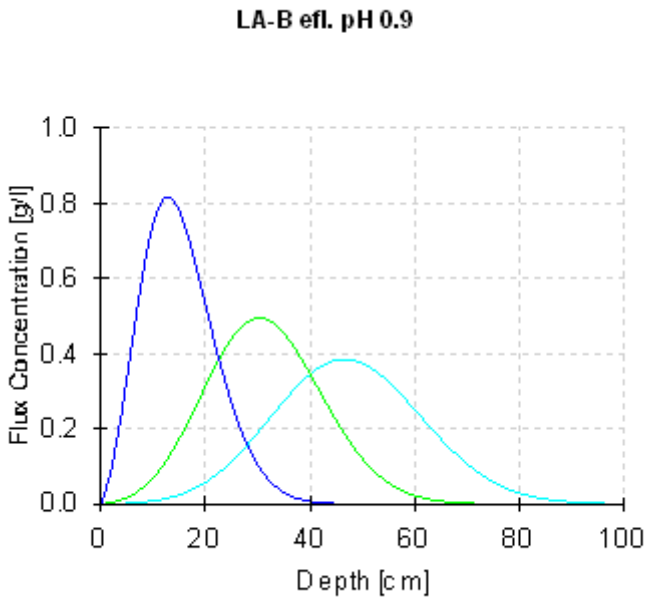


Figura 42: Simulação do efluente em três tempos diferentes em LA-B efluente pH 0,9. Linha azul escuro: simulação 1h; linha verde: simulação 2h; linha azul claro: simulação 3h.

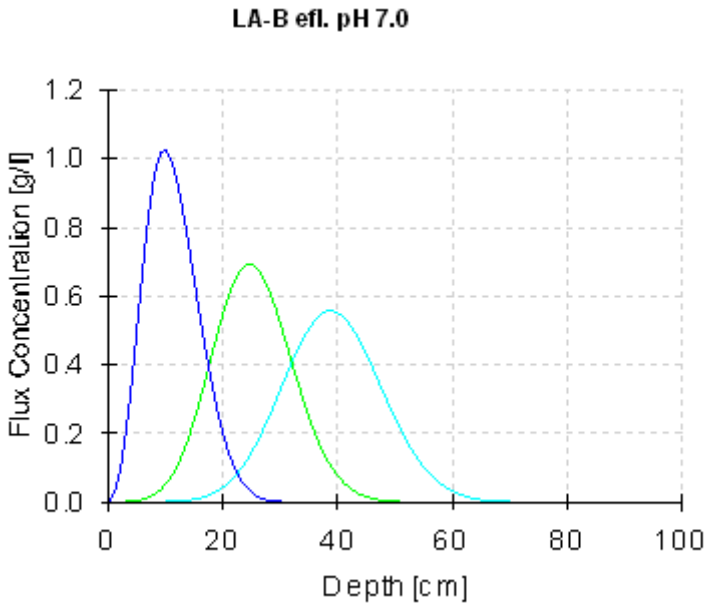


Figura 43: Simulação do efluente em três tempos diferentes em LA-B efluente pH 7,0. Linha azul escuro: simulação 1h; linha verde: simulação 2h; linha azul claro: simulação 3h.

O modelo simulou as quantidades de nitrogênio, movimentadas nas profundidades de até 100 cm. Observou-se que nitrogênio aplicado no LA-B ainda permaneceu no solo após 1 h da aplicação do pulso. Uma parte encontra-se adsorvida no solo.

Esse nitrogênio no solo está, a princípio, disponível para ser deslocado a maiores profundidades com a aplicação de mais solução deslocadora (no campo, seria pela água da chuva). Esse comportamento do N pode ser visualizado na figura 42 e 43.

O monitoramento dos teores de N é muito importante do ponto de vista prático, pois indica se existe N disponível ao deslocamento, tanto pela aplicação de uma solução deslocadora como pela água da chuva ou de irrigação.

Até a presente data, nas condições brasileiras, os estudos de lixiviação de nitrogênio utilizando a teoria do deslocamento miscível são escassos. As simulações aqui apresentadas são provenientes de uma aplicação exploratória desse modelo. Mesmo assim, os resultados obtidos sugerem que se trata de uma metodologia promissora na predição do deslocamento de nitrogênio e, que por isso, deverá merecer atenção por parte dos pesquisadores e dos órgãos relacionados com a proteção do ambiente.

7. CONCLUSÕES

1) A recuperação de N foi semelhante nos horizontes A e B de LA e PA com aplicação de efluente sem pH corrigido.

2) Quanto mais ácido o solo, menores quantidades de nitrogênio foram recuperadas. Na coluna LA-B ACID foi recuperado seis vezes menos nitrogênio quando comparado ao LA-B BASE.

3) A adição de fosfato ao solo não resultou em maior recuperação de nitrogênio na maioria das colunas. Porém, na coluna que recebeu adição de ácido e fosfato (LAB ACID+FOSF), a quantidade recuperada foi aproximadamente duas vezes maior em relação ao LAB ACID.

4) Na maioria das colunas, as quantidades de nitrogênio recuperadas foram semelhantes quando foi aplicado efluente com ou sem correção de pH.

5) O início da recuperação de nitrogênio ($V/V_{0\ inicial}$) no horizonte B de ambos os solos foi posterior ao observado no horizonte A, para ambos os solos. Esse retardamento acompanhou o aumento algébrico da carga líquida (CL) observado nos horizontes B em relação aos horizontes A desses solos. Comportamento semelhante pôde ser observado para a concentração máxima ($C/C_{o\ máxima}$)

6) Na maioria das colunas, a correção do pH do efluente para 7,0 resultou em aumento da concentração máxima de nitrogênio ($C/C_{o\ máxima}$) em relação às colunas que receberam efluente sem correção de pH.

7) A DQO do efluente aplicado no topo base da coluna (86 mg O_2 L^{-1}) encontra-se próxima ao limite tolerável para disposição em corpos d`água. No entanto, a DQO do efluente percolado, apresentou valores altos e não toleráveis pela legislação ambiental, variando entre 200 a 800 mg O_2 L^{-1}.

8) Os solos tratados com carbonatos aumentaram a DQO do efluente percolado. Esse resultado é preocupante em condições práticas de utilização agrícola, uma vez que a adição de carbonato ao solo é uma prática comumente utilizada.

9) Ao corrigir o pH do efluente, houve uma redução da DQO do líquido percolado, aproximadamente 3 vezes menor que os ensaios com pH sem correção.

10) As análises de DNA do solo LA-B demonstraram uma baixa quantidade de DNA, sugerindo uma contribuição pequena dos microorganismos na movimentação do nitrogênio em relação a processos de natureza química e física.

11) A aplicação da modelo matemático STANMOD resultou em bom ajuste entre as curvas de transposição simuladas e obtidas experimentalmente para a maioria das colunas analisadas (significância de 1%). Tais resultados indicam o STANMOD

como uma ferramenta promissora na quantificação da movimentação de nitrogênio no solo.

REFERÊNCIAS

ABBY, S.; DAUBIN, V. Comparative genomics and the evolution of prokaryotes. *Trends in Microbiology,* Cambridge, v. 15**,** p. 135-141, 2007.

ALABURDA, J.; NISHIHARA, L. Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços. *Revista Saúde Pública*, v.32, n.2, p.531-537, 1998.

ALCÂNTARA, M.A.K. de; CAMARGO, O.A. de. Fator de retardamento e coeficiente de dispersão-difusão para o crômio (III) em solos muito intemperizados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.25, p.209-216, 2001a.

ALCÂNTARA, M.A.K. de; CAMARGO, O.A. Isotermas de adsorção de Freundlich para o crômio (III) em latossolos. *Scientia Agrícola*, v.58, n.3, p.567-572, 2001b.

ALCÂNTARA, M.A.K. de; CAMARGO, O.A. Transporte de crômio trivalente em colunas de dois latossolos com texturas diferentes influenciado pelo pH, matéria orgânica e fontes do metal. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 5, n.3, p.497-501, 2001c.

ALCÂNTARA, M.A.K. de; PÊCEGO, O.P.; IZÁRIO FILHO, H.J.; CAMARGO, O.A. de. Adsorção de nitrato de um efluente de indústria de explosivos de dois solos do estado de São Paulo,Brasil. *FERTIBIO* 2008a.

ALCÂNTARA, M.A.K. de; PÊCEGO, O.P.; IZÁRIO FILHO, H.J.; CAMARGO, O.A.. Net Charge of two Brazilian Soils. In: *INTERNATIONAL CONFERENCE OF AGRICULTURAL ENGINEERING,* 2008b.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. de. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. *Revista Brasileira Ciência Solo*, v.21, n.1, p.9-16, 1997.

AMATO, F. Expedição determina localização de nascente do rio Paraíba do Sul. *Folha online – Cotidiano*, São Paulo, 23 mar. 2006. Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/folha/cotidiano/ult95u119699.shtml>. Acesso em: 25 ago. 2008.

ANDRIOLI, I. *Efeitos da vinhaça em algumas propriedades químicas e físicas de um Latossolo Vermelho-Escuro textura média*. 1996. 85 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1996.

ANAMI, M. H. ; SAMPAIO, S. C. ; SUSZEK, M ; GOMES, S. D. ; QUEIROZ, M. F. . Deslocamento miscível de nitrato e fosfato proveniente de água residuária da suinocultura em colunas de solo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 12, p. 75-80, 2008.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA), WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION (WEF). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18.ed. American Public Health Association. Washington: 1992.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA), WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION (WEF). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20.ed. American Public Health Association. Washington: 1999.

ASSADI, M. E.; CLEMENTE, R. S.; GUPTA, A. D.; LOOF, R.; HANSEN, K. G. Impacts of fertigation via sprinkler irrigation on nitrate leaching and corn yield in an acid-sulphate soil in Thailand. *Agricultural Water Management*, v.52, p.197-213, 2002.

AUGUSTO V. L, ANTONIO C. S. C, IVAN. G. S. J, Lixiviação de íons após a aplicação de resíduos orgânicos de uma indústria farmoquímica. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.* v.12, n.2, p.189–199, 2008.

BASSO, C. J.; CERETTA, C. A.; DURIGON, R.; POLLETO, N.; GIROTTO, E. Dejeto líquido de suínos: II-perdas de nitrogênio e fósforo por percolação no solo sob plantio direto. *Ciência Rural*, v.35, n.6, p.1305-1312, 2005.

BIGGAR, J.W; NIELSEN, D.R. Miscible displacement.II: Behaviour of tracers. *Soil Sci. Am.*, v. 27, p.125-128, 1962.

BIGGAR, J.W; NIELSEN, D.R. Miscible displacement. V: Exchange process.. Soil Sci. Am., v. 27, p.623-627, 1963.

BIGGAR, J.W; NIELSEN, D.R. Choloride-36 diffusion during stable and unstable flow throught glass beads. *Soil Sci. Am.,* v. 28, n.5, p.591-595, 1964.

BOUCHARD, D.C.; WILLIANS, M.K.; SURAMPALLI, R.Y. Nitrate contamination of ground water: sources and po-tencial health effects. *J. Am. Water Works Ass.,* v,84, p.85-90,1992.

BURKART, M. R.; STONER, J. D. Nitrate in aquifers beneath agricultural systems. *Water Science and Technology*, London, v.45, n.9, p.19-29, 2002.

BLACK, A.S.; WARING, S.A. Nitrate leaching and adsorption in a Krasnozem from Redland Bay, Qld. I. Leaching of banded ammonium nitrate in a horticultural rotation. *Aust. J. Soil Res.*, v.14, p.171-180, 1976.

BRASIL. Leis, Decretos, etc. Legislação federal: controle da poluição ambiental (atualizado até junho, 1992). Brasília, *Secretaria do Meio Ambiente*. p 260. 1992.

BRASIL. Ministério Do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. *Resolução nº 357 de 17 de março de 2005:* Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: *CONAMA*, 2005b.

BREMNER, J.M. Nitrogen total. In Bigham, J.M. Methods of soil analysis Part 3-Chemical methods. *Soil Science Society of America Journal*, Wisconsin. Cap.3, p.1085-1121. 1996.

CAMARGO, O.A. de; VALADARES, J.M.A. da S.; BERTON, R.S.; TEÓFILO SOBRINHO, J. *Aplicação de vinhaça no solo e efeito no teor de nitrogênio, fósforo e enxofre inorgânicos e no de alguns metais pesados.* Campinas: Instituto Agronômico, 1987. p.15 (Boletim técnico, n.8).

CAMARGO, O.A. de; VALADARES, J.M.A. da S.; BERTON, R.S.; TEÓFILO SOBRINHO, J.; MENK, J.R.F. *Alteração de características químicas de um Latossolo Vermelho-Escuro distrófico pela aplicação de vinhaça.* Campinas: Instituto Agronômico, 1987b. 23p. (Boletim técnico n.9).

CASSOL, P.C.; BECEGATTO, V.; ERNANI, P.R.; TIMMERMANN, C.; GIANELLO, C. Liberação de nitrogênio e potássio de estrume aplicado no solo. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO*, 26. 1997. Rio de Janeiro. 1 CD-ROM.

CBH – PS - COMITÊ DE BACIAS HIDROGRÁFICAS – PARAÍBA DO SUL. PARAÍBA. *Revista comemorativa dos 10 anos do CBH – PS*. Vale do Paraíba, SP, Nov., 2004.

COMITÊ DA BACIA DO RIO PARAÍBA DO SUL-CEIVAP. *Bacia do rio Paraíba do Sul* – Municípios. Disponível em: http://ceivap.org.br/bacia_1_8.php Acesso em: 01 set. 2008.

COMITÊ DE BACIAS HIDROGRÁFICAS DO RIO PARAÍBA DO SUL, 2004. Disponívelem:http://www.ambiente.sp.gov.br/destaque/2004/novembro/19_comite.htm. Acesso em: 02 set. 2008.

COMPANHIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Decisão de Diretoria nº 195-2005, de 23 de novembro de 2005. *Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo* – São Paulo: CETESB, 2005.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo.* Dorothy C. P. Casarini [et al.]. São Paulo : CETESB, 2001. 73 p. (Série Relatórios Ambientais).

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. *Introdução ao controle de poluição ambiental.* São Paulo: CETESB, 1992. 210p.

COREY, J.C.; NIELSEN, D.R.; KIRKHAM, D. Miscible displacement of nitrate through soil columns. *Soil Sci. Amer. Proc.*, v. 31, n. 4, p. 497-501, 1967.

CORTEZ, V, D. *Influência dos produtos de degradação da lignina na bioconversão de xilose em xilitol por Candida guilliermondii.* 2005. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 2005.

COSTA, S. N. da; MAURO, A. M.; de MATOS, A. T.; RAMOS, V. B. N. Mobilidade de nitrato em colunas de solo sob condições de escoamento não permanente. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.3, n.2, p.190-194, 1999.

CORREA, M. M.; LIMA, L. A.; MARTINEZ, M. A.; RIGINATO, R. L.O. ;SAMPAIO, S. C. Deslocamento miscível de sulfona de aldicarbe em colunas de solo. Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, v.3, n.2, p.217-221, 1999.

DODDS, G.T.; MANDRAMOOTOO, C.A.; SEREM, V.K. Predicting nitrate-N leaching under different tillage systems using LEACHM and NTRM. *Transactions of the ASAE,* St. Joseph, v.41, n.4, p.1025-1034, 1998.

DOBLE, M; KUMAR,A; *Biotreatment of Industrial Effluentes*. Hardbound. Elsevier Butterworth-Heinemann, 336p. 2005.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Sistema brasileiro de classificação de solos.* Brasília: EMBRAPA Produção de informação. Rio de Janeiro: EMBRAPA, Solos, 1999. 412p.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: *chemistry, ultrastructure and reactions*. 2 ed. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 613p.

FONSECA, H. S. *Qualidade das águas superficiais de uma bacia hidrográfica sujeita a processos erosivos – estudo de caso do Rio Bonito, em Descalvado, SP*. PPGEU/UFSCAR, 2002. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2002.

FULLER, W.H.; WARRICK, A.W. *Soils in waste treatment and utilization. v.2.* Boca Raton: CRC Press, 1986, 77-141 p.

GESTIN. Sistema de Gestão Integrada da Bacia do Rio Paraíba do Sul. Disponível em: http://pbs.ana.gov.br/pbs0800/index.asp?op=gotodir&vdir=\. Acesso em: 01 set. 2008.

GOMES, E. R. S.; SAMPAIO , S. C.; CORRÊA, M. M.; VILAS BOAS, M. A.; ALVES, L. F. A.; Sobrinho, T. A. Movimento de nitrato proveniente de águas residuárias em colunas de solo. *Revista Engenharia Agrícola,* Jaboticabal, v.24, n.3, p.557-568, 2004.

HANSEN, B.; KRISTENSEN, E. S.; GRANT, R.; HOGH-JENSEN, H.; SIMMELSGAARD, S. E.; OLESEN, J. E. Nitrogen leaching from conventional versus organic farming systems – a systems modeling approach. European *Journal of Agronomy*, v.13, p.65-82, 2000.

HERMANN, K.; LUDWIGMETZ. *Examen quimico de las materias explosivas*. Madri:., 1959 . p.303-315.

HIRATA, R.C.A.; BASTOS, C.R.A.; ROCHA, G.A.; GOMES, D.C.; IRITANI, M.A. Groundwater pollution risk and vulnerability map of the São Paulo State. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 6. 1990. Porto Alegre. Anais... Porto Alegre: ABAS, 1990. p. 236-46.

JARBAS, M.H; DUARTE, N.S; Simulação do deslocamento de Potássio em colunas de solo não saturado. Eng. Agríc., Jaboticabal, v.25, n.3, p.677-685, set./dez. 2005.

JARBAS. H. M.; DUARTE, S. N.; A simulation model of nitrate displacement in vertical columns in a non-saturated soil. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.6, n.2, p.235-241, 2002

KARMANN, I. Ciclo da Água, Água Subterrânea e sua Ação Geológica. In: DECIFRANDO A TERRA. Org: Wilson Teixeira...[et al]. São Paulo: Oficina de Textos, 2001. p. 113-138.

Lei nº 6.938, de 31.08.81 .Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências.

LEININGER, S.; URICH, T.; SCHLOTER, M.; SCHWARK, L.; QI, J.; NICOL, G.W.; PROSSER, J.I.; SCHUSTER, S.C.; SCHLEPER, C. Archaea predominate among ammonia-oxidizing prokaryotes in soils. *Nature*, London, v. 442, p. 806-809, 2006.

LOUWS, F.J.; RADEMAKER, J.L.W.; DE BRUIJN, F.J. The three Ds of PCR-based genomic analysis of phytobacteria: Diversity, detection, and disease diagnosis. *Annual Review of Phytopathology,* Palo Alto, v. 37, p. 81-125, 1999.

LUCHESE, V.A.;COSSTA, S.C.A;JÚNIOR, S.C.I. Lixiviação de íons após a aplicação de resíduos orgânicos de uma indústria farmoquímica. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícula e Ambiental*. v.12, n.2, p.189–199, 2008.

LUND, L.J.; ADRIANO, D.C.; PRATT, P.F. Nitrate concentration in deep soil cores as related to soil profile characteristics. *J. Environ. Quality*. v.3, n.1, p.78-74, 1974.

MATO, A. P. *Determinação de nitratos, nitritos e prováveis fontes de contaminação em águas de poços e sua influência na metemoglobinemia infantil.* 1996. Q . Dissertação de Mestrado -Universidade Mackenzie. São Paulo. 1996.

MATOS, A.T. de*. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa-MG. 1995.* 110 f. Tese Doutorado-Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG.1995.

MATOS, A.T. ; COSTA, L.M. ; FONTES, M.P.F.; MARTINEZ, J.A.; FERREIRA, P.A. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa-MG. *I.* Curvas de eluição dos metais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25. 1995. Viçosa. *Anais...* Viçosa: SBCS, UFV, 1995a. p.2333-2336.

MATOS, A.T. ; COSTA, L.M. ; FONTES, M.P.F.; MARTINEZ, J.A.; FERREIRA, P.A. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa-MG. II. Correlação com algumas propriedades físicas dos solos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25. 1995. Viçosa. *Anais*... Viçosa: SBCS, UFV, 1995b. p.2333-2336.

MARCELO, H. A.; SAMPAIO, S. C.; SUSZEK M.; GOMES, S. D.; QUEIROZ, M. F.; Deslocamento miscível de nitrato e fosfato proveniente de água residuária da suinocultura em colunas de solo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*,v.12, n.1, p.75–80, 2008

MAISEL, H.; GNUGNOLI, G. Simulation of discrete stochastic systems. *Sci. Research Assoc*.; Inc., Chicago, 1972, 465.

MELO, Ralini F. de, FERREIRA, Paulo A., MATOS, Antônio T. de *et al*. Deslocamento miscível de cátions básicos provenientes da água residuária de mandioca em colunas de solo. *Rev. bras. eng. agríc. ambient.*, , vol.10, no.2, p.456-465, 2006. ISSN 1415-4366.

MIRANDA, J. H; DUARTE,N. S. Modelo para simulação da dinâmica de nitrato em colunas verticais de solo não saturado. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental,* v.6, n.2, p.235-241, 2002.

MOREIRA, S. F; SIQUEIRA, O. J. *Microbiologia e Bioquímica do Solo*. 2 ed. Lavras: UFLA, 2006. Cap 3-4.p.135-161.

MORTENSEN, J.; NIELSEN, K. H.; JORGENSEN, U. Nitrate leaching during establishment of willow (*Salix viminalis*) on two soil types and at two fertilization levels. *Biomass and Bioenergy*, Great Britain, v.15, n.6, p.457-466, 1998.

MUYZER, G.; SMALLA, K. Application of denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) and temperature gradient gel electrophoresis (TGGE) in microbial ecology. *Antonie Van Leeuwenhoek - International Journal of General and Molecular Microbiology,* Wageningen, v. 73**,** p. 127-141, 1998.

MYERS, B.J.; BOND, W.J.; BENYON, R.G.; FALKINER, R.A.; POLGLASE,P.J.; SMITH, C.J.; SNOW, V.O.; THEIVEYANATHAN, S. *Susteinable effluent-irrigated plantations: an Australian guideline*. 1999.

NIELSEN, D. R.; BICGAR, J. W. Miscible Displacement in Soils: I. Experimental Information. *Soil science society of america.* vol 25. p.1-5, January 1961.

NIELSEN, D. R.; BICGAR, J. W. Miscible Displacement in : III. Theoretical considerations. Soil *Sci. Soc. Amer*. vol 27, p. 216-221 1962.

NIELSEN, D. R.; BICGAR, J. W. Miscible Displacement in : IV. Mixing in glass beds. *Soil Sci. Soc. Amer*. vol 27, p. 10-13, 1962.

NUNCIATO, V. F; LISBOA, C; COSTA, A. G. ; ARAÚJO, R. S; JESUS, A. V. Lixiviação de nitrato em solos com diferentes adubos orgânicos. *FERTIBIO 2004* . Lages-SC.1CD-ROM

OLIVEIRA, J. B; CAMARGO, M. N; FILHO, C.B; Instituto Agronômico de Campinas. Mapa pedológico do Estado de São Paulo: legenda expandida. Campinas: *Instituto Agronômico*; Rio de Janeiro: EMBRAPA-Solos, 1999. 1 mapa.

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. Lixiviação de nitrogênio em solos tratados com lodo de esgoto. In: *CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIA DO SOLO*, 13, 1996. Águas de Lindóia. 1 CD-ROM.

PROSSER, J.I.; BOHANNAN, B.J.M.; CURTIS, T.P. *et al.* Essay - The role of ecological theory in microbial ecology. *Nature Reviews Microbiology***,** London, v. 5**,** p. 384-392, 2007.

KORTE, N.E., SKOPP, J. FÜLLER, W.H., NIEBLA, E.E., ALESII, B.A. Trace element movement in soils. Influence of soil physical and chemical properties. *Soil Sci*., v.122, n.6, p. 350-359, 1976.

RAIJ, B. V; CAMARGO, O.A. de. Nitrate elution from soil columns of three Oxisols and one Alfisol. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 10. 1974. Moscou. *Anais...* 1974. p.384-391.

RAIJ, B. V.; ANDRADE, C.J;CANTARELLA, H.; QUAGGIO, A. J.. *Análise Química para Avaliação da Fertilidade de solos Tropicais.* São Paulo: IAC-SP, 2001.

RANJARD, L.; POLY, F.; NAZARET, S. Monitoring complex bacterial communities using culture-independent molecular techniques: application to soil environment. *Research in Microbiology,* Amsterdam, v. 151**,** p. 167-177, 2000.

RAVEN, P. H.; BERG, L. R.; JOHNSON, G. B.(1998).Enviroment. Saunders College Publishing. In: TUNDISI, J. G. *Água no Século XXI*: enfrentando a Escassez. 2ª. ed. São Carlos: Rima, 2003.

REICHARDT, K; TIMM,C.L.. *Solo, planta e atmosfera: conceitos, processos e aplicações.* São Paulo: Manole, 2004. Cap 3.p.17.

RIBEIRO, C.; MAGALHÃES, M. do C.; CAMEIRA, M.C.; MENDES, L.F.; PATO, R.S. Efeitos da aplicação de lamas de estações de águas residuais na planta e nas águas de lixiviação. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIA DO SOLO, 13, 1996. Águas de Lindóia. 1CD-ROM.

RODRIGUEZ-VALERA, F. Environmental genomics, the big picture? *FEMS Microbiology Letters,* Amsterdam, v. 231**,** p. 153-158, 2004.

SABRA, G. E. *Aproveitamento biotecnológico do soro de queijo para a produção de proteína microbiana por Kluyveromyces marxianus e concomitante tratamento desse efluente.* 2004. 00 f. Dissertação Mestrado-Universidade de Mogi das Cruzes. Mogi das Cruzes, 2004.

SANTOS, A.P.R. ; SILVA, E.L. Aproveitamento agrícola de águas residuárias . *Revista Meio Ambiente*, v.7, p. 24-25, 2007.

SANTOS, L.F. dos. *Sistema de lodos ativados aplicado no tratamento de efluentes oriundos das etapas de fabricação de nitrocelulose.* 2006. 103p. Dissertação Mestrado em Biotecnologia Industrial- Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena: 2006.

SANTOS, M. A.; RUFINO, P. H. P. Proposta de Educação Ambiental. In: SCHIEL, D.; TUNDISI, J. G. *O estudo de bacias hidrográficas***.** 2. ed. São Carlos: Rima, 2003.

SELIM, H. M.; AMACHER, M. C. ; ISKANDAR, M. K. Modeling the transport of heavy metals in soils. Hanover: U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, p.155, (Monograph 90-2), 1990.

SIMS, R. E. H. Utilisation of waste organic matter. *Agriculture Ecosystems and environment*, v.58, p.91-95, 1996.

SIMUNEK, J.; M. GENUCHTEN; SEJNA, M.; TORIDE, N.; LEIJ, F. J.; *The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of convection-dispersion equation*. Versions 1.0 and 2.0, IGWMC - TPS - 71, International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, p. 32, 1999.

SIMUNEK, J.; M. GENUCHTEN; SEJNA, M. Development and applications of the HYDRUS and STANMOD software packages, and related codes, *Vadose Zone J.*,doi:10.2136/VZJ2007.0077, Special Issue “Vadose Zone Modeling”, *7*(2), 587-600, 2008.

SIMUNEK, J.; M. GENUCHTEN. The SWMS_2D code for simulating water flow and solute transport in two-dimensional variably saturated media, Version 1.1, *Research Report No. 126*, U. S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA, 1992.

SIMUNEK, J.; M. GENUCHTEN; ŠEJNA, M.; Saito, H.; SAKAI, M.; The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media. Version 4.08. Departament of Environmental Sciences University of California Riverside. 2009.

SINGH, P.; KANWAR, R.S. Simulating NO3-N transport to subsurface drain flows as affected by tillage under continuos corn using modified RZWQM. *Transactions of the ASAE*, St. Joseph, v.38, n.2, p.499-506, 1995.

SHUMAN, L. M. Phosphorus and nitrate nitrogen in runoff following fertilizer application to turfgrass. *Journal of Environmental Quality*, v.31, p.1710-1715, 2002.

STANDARD METHODOS for the Examination of Water and Wastewater. 21 st ed. 2005.

STEVENSON, F. J. *Cycles of soil: carbon, nitrogen, phosphorus, súlfur, micronutrients.* New York: John Wiley & Sons, 1986.

SCHLESINGER, W.H., RECKHOW, K.H., BERNHARDT, E.S. Global Change: The nitrogen cycle and rivers. *Water Resour. Res.* 42, W03S06. 2006.

SPERLING, M. von. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Belo Horizonte: DESA/UFMG. v.1, p. 246, 1996.

SHEPHERD, M.A. Factors affecting nitrate leaching from sewage sludges applied to a sandy soil in arable agriculture. *Agriculture, Ecosystems And Environment*, v.58, n.2-3, p.171-185, 1996.

TORIDE, N.; LEIJ, F.J.; GENUCHTEN, M.T. Van. *The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments.* Version 2.0. Riverside: U.S. Salinity Laboratory, p. 119, 1999.

TUNDISI, J. G. Novas perspectives para gestão de recursos hídricos. *Revista USP*, v. 70, p.24-35, 2006.

TUNDISI, J. G. Água no Século XXI: *enfrentando a Escassez*. 2. ed. São Carlos: Rima, 2003.

THOMSEN, A.B.; LATURNUS, F. The influence of different soil constituents on the reaction kinetics of wet oxidation of the creosate compound quinoline. *Journal of hazardous materials*, p.193-203, 2001.

URBANSKY, T. *Chemistry and technology of explosives*. 2ªed. Warsaw/Poland: Institute of Organic Chemistry and Technology . Polytechnika, 1983.v.2, 517p.

VANCLOOSTER, M.; BOESTEN, J.J.T.I.; TREVISAN, M.; BROWN, C.D.; CAPRI, E.; EKLO, O.M.; GOTTESBÜREN, B.; GOUY, V.; van der LINDEN, A.M.A. A european test of pesticide-leaching models: methodology and major recommendations. *Agricultural Water Management*, v.44, p.1-19, 2000.

VERDADE, F.C. Estudo da variabilidade dos nitratos num solo tipo Terra Roxa-Misturada. *Bragantia*, v.11, n.10-12, p.269-276, 1951.

VOGEL, A. Química Analítica Qualitativa. 5ª Ed. São Paulo: Mestrejou, 1981. p. 366.

WILD, A. Nitrate leaching under bare fallow at a site in Northern Nigéria. *J. Soil Sci*., v.23, p. 315-324, 1972.

WINSTON, R.B. USGS. Sciense for a changing world. GoPhast: *A Graphical User Interface for PHAST:* U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A20, 98 p. 2006.

WONG, M.T.F.; VANDERKRUIJS, A.C.B.M.; JUO, A.S.R. Leaching loss of calcium, magnesium, potassium and nitrate derived from soil, lime and fertilizers as influenced by urea applied to undisturbed lysimeters in south-east Nigeria. *Fertilizer Research*, v.31, n.3, p. 281-289, 1992.

WOESE, C.R. There must be a prokaryote somewhere - Microbiology search for itself. *Microbiological Reviews,* Washington, v. 58**,** p. 1-9, 1994.

ALCÂNTARA, M.A.K. de; CAMARGO, O.A. Movimentação de nitrato em horizonte superficial e subsuperficial de dois solos com cargas variáveis. *Pesquisa Agropecuária Brasileira.* 2009. No prelo