

**VI-069 - ANÁLISE DA QUALIDADE DO SOLO POR EXTRAÇÃO
COM ÁGUA-RÉGIA EM ÁREA IMPACTADA POR
REJEITOS INDUSTRIAIS (QUEIMADOS, RJ)**

Maria Carla Barreto Santos⁽¹⁾

Professora Adjunta no Departamento de Geografia da UFF - Campos dos Goytacazes. Possui Graduação em Geografia pela Faculdade de Formação de Professores da UERJ, Mestrado e Doutorado em Geociências (Geoquímica Ambiental) pela UFF. Atua na área de Geografia Física, principalmente nos seguintes temas: Geografia Física do Brasil; Planejamento Ambiental.

Luiz Carlos Bertolino

Possui graduação em Geologia pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1990), mestrado em Geologia pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1994), doutorado em Engenharia Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2000) e pós-doutorado na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (2014). Atualmente é Tecnologista Sênior do Centro de Tecnologia Mineral (CTEM-MCTI), Professor Adjunto da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) e Pesquisador 2 do CNPq.

John Edmund Lewis Maddock

Possui graduação em Engenharia Química - University of London (1967), mestrado em Engenharia Química - University of London (1970) e doutorado em Físico-Química e Engenharia Química - University of London (1974). Atualmente é pesquisador do Programa de Geoquímica Ambiental e professor titular da Universidade Federal Fluminense.

Ricardo Erthal Santelli

Possui graduação em Farmácia pela Universidade Federal Fluminense (1972), mestrado em Química (Química Analítica Inorgânica) pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (1978) e doutorado em Química (Química Analítica Inorgânica) pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (1985). Realizou pós-doutoramento na Universidad de Córdoba - Espanha em 1988. É professor titular aposentado de Geoquímica Ambiental da Universidade Federal Fluminense desde 1994.

Ricardo Soares

Químico Industrial formado pela Universidade Federal Fluminense (UFF); Licenciado em Química pela Universidade Salgado de Oliveira (UNIVERSO); Mestre e Doutor em Geociências (Geoquímica Ambiental) pela UFF. Servidor de carreira do Instituto Estadual do Ambiente (INEA), na Coordenadoria de Acompanhamento de Instrumentos de Licenciamento Ambiental (CILAM).

Endereço⁽¹⁾: Rua José do Patrocínio, 71 - Centro, Campos dos Goitacazes - RJ - CEP: 28010-385 - Brasil. mariacarlabs@gmail.com.

RESUMO

Áreas contaminadas por metais podem configurar sério risco à saúde pública e ao meio ambiente. Na década de 1980 foi instalado um pátio de estocagem provisória de resíduos industriais perigosos (CENTRES), no município de Queimados, RJ, o que proporcionou um grande impacto ambiental ao solo da região. A legislação brasileira para o diagnóstico de áreas degradadas limita a extração de metais em solos aos métodos US EPA 3050 ou US EPA 3051A. Entretanto, muitos pesquisadores utilizam o método com água-régia para a extração de metais em solo. Como estudos comparativos entre as concentrações de metais por água-régia e US EPA 3051A são escassos, o objetivo deste trabalho foi investigar se essas diferentes condições analíticas gerariam diferentes resultados. Os resultados obtidos foram estatisticamente tratados e revelaram que as concentrações de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn utilizando ambas as extrações (água-régia e US EPA 3051A) foram estatisticamente semelhantes. Também, foi possível identificar que as concentrações de Cu, Ni, Pb e Zn foram muito superiores ao valor de investigação industrial o que caracteriza esta área como altamente degradada e solo Classe 4.

PALAVRAS-CHAVE: Poluição do solo, extrações químicas, US EPA 3051A e teste de identidade.

INTRODUÇÃO

Em 1987, foi criado o Centro Tecnológico de Resíduos (CENTRES), um aterro de resíduos industriais no município de Queimados, RJ. A FEEMA, atual INEA, já constatava desde então inadequações com relação à legislação ambiental, ao armazenamento e à gestão dos resíduos criando as condições ideais para uma possível contaminação do solo e das águas (Pinto, 2001; Finamore, 2010). Embora interditado, até o ano de 2001 foram encontrados na área tambores sem identificação dispostos a céu aberto e em contato direto com o solo. Estima-se um volume equivalente a 29.000 m³ de solo contaminado na área (Pinto, 2001; Finamore, 2010).

Tradicionalmente, a estimativa do risco ambiental causado por metais em solos é baseada na quantificação destes após tratamentos com ácidos fortes. Entretanto, a atual legislação brasileira impõe a utilização de métodos analíticos recomendados pela agência de proteção ambiental norte-americana - US EPA (métodos US EPA 3050B ou US EPA 3051A) (Conama, 2009), desprezando que a extração de metais com água-régia é utilizada há muitas décadas por órgãos governamentais, agências fiscalizadoras e de avaliação de riscos ambientais brasileiras (Fadigas *et al.*, 2002) e europeias (Chen & Ma, 2001; Pavlickova *et al.*, 2003).

OBJETIVOS

Este estudo visa comparar as concentrações de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn obtidas pela extração utilizando água-régia a partir de solos poluídos com aquelas encontradas empregando a extração ácida assistida por radiação de microondas (US EPA 3051A). Além disso, pretende-se elaborar um diagnóstico da poluição por metais na área conhecida como CENTRES.

METODOLOGIA

Em 2009 foram coletadas em triplicata sete amostras superficiais de solos (0-10 cm) no antigo pátio de estocagem do CENTRES identificadas de P1 a P7. Além disso, com a intenção de avaliar uma possível lixiviação em profundidade dos contaminantes, foram coletadas mais duas amostras superficiais (10-20 e 20-30 cm) nos três últimos pontos de amostragem citados anteriormente, sendo identificadas como P5.1, P6.1 e P7.1 (10-20 cm) e P5.2, P6.2 e P7.2 (20-30 cm), respectivamente. As amostras são classificadas como impactadas, com exceção da amostra P4, que foi escolhida como amostra-controle por estar situada em um ponto mais alto da paisagem e sob vegetação nativa. As amostras de solo foram transformadas em terra fina seca ao ar (TFSA) e maceradas até a obtenção de uma textura homogênea (Donagemma *et al.*, 2011). Para a determinação da avaliação da fertilidade do solo e da granulometria foram utilizados os métodos descritos no manual da Embrapa (Donagemma *et al.*, 2011).

O procedimento de extração de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn com água-régia foi o recomendado pelo método ISO 11466 (1995): adição de 9,3 mL de água-régia concentrada (7,0 mL de HCl 12,0 mol L⁻¹ e 2,3 mL de HNO₃ 15,8 mol L⁻¹) a aproximadamente 1,00 g de amostra de solo.

O procedimento de extração ácida assistida por radiação de microondas empregado para os seis metais de interesse foi o método US EPA 3051A (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1997): adição de 10 mL de HNO₃ 65 % (v/v) a aproximadamente 0,50 g de amostra de solo contida em um vaso de digestão de politetrafluoretileno do forno de microondas. Tanto estas extrações quanto as utilizando água régia como extrator foram realizadas em triplicata.

Para a determinação das concentrações de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos extratos de solos foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Para verificar a existência de diferenças estatísticas significativas entre os resultados obtidos pelos dois métodos de extração foi utilizado um esquema fatorial 2 x 11, disposto em blocos casualizados completos em triplicata. Os fatores corresponderam às duas técnicas de extração para cada elemento. Também, foi aplicado o teste de identidade proposto por Leite & Oliveira (2002), para cada elemento extraído pelas duas metodologias.

RESULTADOS

Os resultados (Tabela 1) indicam que as amostras P1 a P4 apresentaram reações do solo ácidas; as demais amostras são praticamente neutras (Embrapa, 2006). O pH ácido é típico de solos tropicais e pode ampliar a disponibilidade de metais (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Já os valores mais altos encontrados nas amostras P5 a P7 podem refletir a natureza alcalina dos resíduos que poluíram estes solos nos últimos anos (Pinto, 2001; Finamore, 2010). Já o valor de pH acima de 6,5 minimiza a mobilidade de metais em solos (Matos *et al.*, 1996).

Tabela 1: Determinação das variáveis de avaliação da fertilidade e granulometria das amostras de solo.

Amostra	pH	Na	K	P	Al	Ca	Mg	H+Al	S ⁽¹⁾	CTC ⁽²⁾	V ⁽³⁾	COT ⁽⁴⁾	Areia	Silte	Argila
		(mg dm ⁻³)			(cmolc dm ⁻³)						(%)	(g kg ⁻¹)			
P1	4,2	55	74	127	0,7	1,2	0,9	7,3	2,5	9,8	26	40	475	259	266
P2	5,5	99	59	16	0	3,3	2	3,3	5,9	9,2	64	41	468	269	263
P3	4,5	21	86	6	0,3	2,1	1,6	2,6	4	6,7	60	6	515	135	350
P4	3,8	16	121	3	1,4	0,8	2	4,5	3,2	7,6	42	3	365	184	451
P5	6,9	25	121	39	0	4,3	0,9	0,8	5,6	6,4	87	23	524	167	309
P6	6,8	23	300	89	0	7,4	1,4	1,5	9,7	11,2	87	27	485	257	258
P7	6,7	51	156	24	0	4,6	1,1	1,2	6,3	7,5	85	10	571	170	259

⁽¹⁾Soma das bases trocáveis. ⁽²⁾Capacidade de troca catiônica. ⁽³⁾Saturação por Bases. ⁽⁴⁾Carbono orgânico total. Métodos Embrapa

As amostras apresentaram caráter eutrófico (com exceção das amostras P1 e P4) e os baixos valores encontrados pelas bases trocáveis (S) e pelo carbono orgânico resultaram em uma baixa capacidade de troca catiônica (CTC) nas amostras (Tabela 1). Fadigas *et al.* (2002) também encontraram baixos valores de CTC em diferentes amostras de Argissolos do Estado do Rio de Janeiro. Baixos valores de CTC indicam reduzida capacidade de adsorver metais tóxicos (Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Melo & Alleoni, 2009).

A classe textural franco-argiloarenosa predominou nas amostras avaliadas, resultando em textura média e drenagem acentuada (Embrapa, 2006). Amostras que apresentam baixos teores de argila favorecem a biodisponibilidade dos metais (Melo & Alleoni, 2009) enquanto o predomínio das frações mais grossas indica mobilidade de íons por lixiviação para as camadas mais profundas.

As amostras apresentaram quartzo, caulinita, muscovita, haloisita, illita e vermiculita, um indicativo de solos altamente intemperizados (Melo & Alleoni, 2009).

Os LDs e LQs foram estatisticamente iguais para os dois métodos de extração (teste *t* de Student; $p < 0,05$) (Tabela 2). Os limites obtidos por ICP OES confirmam a alta capacidade da técnica em determinar baixas concentrações de analitos (Soares *et al.*, 2013).

Os LDs obtidos foram menores do que aqueles conseguidos por Chen & Ma (1998) ao avaliarem a eficiência de diferentes extrações (US EPA 3050B; US EPA 3051; US EPA 3051A e US EPA 3052) em solos arenosos da Flórida, onde as concentrações dos metais foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica. É interessante que os resultados tenham exatidões entre 80 e 120% dos valores certificados (Nagourney *et al.*, 1999; Chen & Ma, 2001). Os elementos estudados possuem valores de referência certificados pelo NIST para o método US EPA 3051A (NIST, 1998), com exceção do Cd, para o qual foi utilizado como referência os resultados obtidos por Nagourney (Nagourney *et al.*, 1999).

Todas as exatidões determinadas por ICP OES foram aceitáveis (Tabela 2). Para a extração com água-régia, a exatidão variou entre 89 e 96% (para o Ni e o Cd, respectivamente), e para a extração via US EPA 3051A, variou entre 89 a 107 % (para o Zn e Cd, respectivamente). Os resultados obtidos para cada uma das extrações foram estatisticamente semelhantes entre si e aos valores do MRC NIST 2782 (teste *t* de Student; $p < 0,05$).

Tabela 2: Características analíticas dos métodos de extração e determinação de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de solo.

Parâmetro	Água-Régia	LD	LQ	E ⁽¹⁾	US EPA 3051	LD	LQ	E
		----- (mg kg ⁻¹) -----		(%)		----- (mg kg ⁻¹) -----		(%)
Cd		0,010±0,001	0,030±0,003	96±5		0,010±0,002	0,030±0,006	107±8
Cr		0,010±0,002	0,030±0,006	92±8		0,010±0,001	0,030±0,003	98±5
Cu		0,010±0,002	0,030±0,006	91±3		0,010±0,001	0,030±0,003	89±8
Ni		0,010±0,001	0,030±0,003	89±8		0,010±0,002	0,030±0,006	91±7
Pb		0,030±0,005	0,090±0,015	90±9		0,030±0,002	0,090±0,006	93±7
Zn		0,020±0,003	0,060±0,009	93±6		0,020±0,004	0,060±0,0012	89±7

⁽¹⁾ Exatidões obtidas quando confrontados com os valores do MRC NIST 2782 (exceto Cd).

Segundo a Tabela 3 quando o Cd foi extraído com água-régia observou-se que 31% das amostras (P3, P6.2, P7.1 e P7.2) apresentaram precisões insatisfatórias (DPR > 10%). Por outro lado, quando foi utilizado a extração US EPA 3051A 38% das amostras (P3, P6, P7, P7.1 e P7.2) não apresentaram precisões satisfatórias. A extração do Cr com água-régia proporcionou imprecisão em 15% das amostras (P7.1 e P5.2) e quando foi extraído pelo método US EPA 3051A foi observada baixa precisão em 23% das amostras (P4, P6 e P7).

Tabela 3. Resultados obtidos na determinação de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (mg kg⁻¹) por ICP OES com os DPR(%) entre parênteses. (n = 3).

Amostra	Água-Régia					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
P1	0,8(7)	23(8)	12(10)	24(11)	25(6)	2189(6)
P2	0,7(5)	14(7)	7(5)	9(10)	23(16)	287(4)
P3	0,4(24)	12(7)	3(6)	3(3)	13(3)	87(11)
P4	0,4(10)	8(10)	2(2)	1(6)	15(5)	18(6)
P5	2,2(9)	140(7)	607(2)	1710(3)	2808(4)	2036(7)
P5.1	2,6(6)	134(5)	917(3)	1934(8)	2577(5)	2429(1)
P5.2	1,5(8)	57(13)	235(8)	664(7)	1040(6)	850(4)
P6	2,6(8)	123(3)	94(4)	184(9)	211(8)	357(6)
P6.1	3,2(6)	135(6)	82(3)	113(12)	122(16)	430(4)
P6.2	2,1(12)	123(5)	60(3)	63(9)	57(4)	337(6)
P7	0,8(2)	40(3)	25(2)	37(16)	43(11)	64(4)
P7.1	0,3(42)	11(14)	5(8)	4(10)	14(3)	30(12)
P7.2	0,06(67)	6(9)	4(8)	2(11)	19(2)	30(7)
	US EPA 3051					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
P1	0,8(10)	23(4)	14(8)	23(8)	23(4)	2197(9)
P2	0,7(6)	14(7)	8(5)	8(7)	21(7)	288(1)
P3	0,5(13)	11(5)	3(6)	3(12)	12(9)	82(22)
P4	0,3(6)	7(12)	2(4)	1(2)	16(5)	17(12)
P5	2,6(1)	157(3)	632(2)	1747(3)	2760(4)	2112(6)
P5.1	2,9(5)	125(6)	854(4)	1945(6)	2572(4)	2295(4)
P5.2	1,2(9)	62(1)	237(19)	663(6)	1084(10)	847(6)
P6	2,4(14)	124(14)	94(11)	173(12)	213(1)	346(2)
P6.1	3,0(6)	136(10)	82(5)	115(8)	115(5)	465(6)
P6.2	2,3(2)	118(10)	62(10)	65(10)	52(12)	315(4)
P7	0,7(12)	41(11)	24(9)	36(11)	47(1)	66(5)
P7.1	0,3(71)	10(1)	5(12)	4(10)	14(15)	29(9)
P7.2	0,06(89)	7(4)	3(8)	2(7)	19(8)	31(8)

*Concentrações de metais em *itálico* representam os resultados acima do VP e em **negrito** acima do VII da legislação brasileira (Conama, 2009).

Todas as precisões foram satisfatórias para a extração do Cu utilizando água régia. Por outro lado, com a extração via US EPA 3051A foram obtidas precisões insatisfatórias para as amostras P5.2, P6 e P7.1. A extração do Ni com água-régia proporcionou a pior precisão, sendo insatisfatória em 31% dos casos avaliados (P1, P6.1, P7 e P7.2). A extração pelo método US EPA 3051A não foi precisa em 23% dos casos (P3, P6 e P7).

Para o Pb ambas as extrações apresentaram a mesma imprecisão de 15%, os pares de amostras P6.1 e P7 e P6.2 e P7.1 foram os que apresentaram DPR(%) acima de 10% para a extração com água-régia e US EPA 3051A, respectivamente. Para Zn as imprecisões de ambas as extrações foram iguais (15%) e os pares de amostras P3 e P7.1 e P3 e P4 foram os que apresentaram DPR(%) acima de 10% para a extração com água-régia e US EPA 3051A.

Foram observadas altas correlações para os elementos avaliados neste estudo, inexistência de diferenças sistemáticas ($\beta_0 = 0$) ou proporcionais ($\beta_1 = 1$). Logo, a extração com água-régia foi estatisticamente semelhante à extração via US EPA 3051A, pois a diferença entre os métodos ocorreram ao acaso ($t \leq t_{\alpha} (n - 1)$). Melaku *et al.* (2005) concluíram que a extração de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn com água-régia em solos agrícolas da Etiópia era suficiente para quantificar os teores destes metais, pois se apresentaram estatisticamente semelhantes aos diferentes tipos de extração ácida assistida por radiação de micro-ondas empregados.

A validação do método de extração com água-régia pela comparação com o método US EPA 3051A é reforçada quando se avalia a área contaminada do CENTRES utilizando-se os valores orientadores da legislação brasileira (Conama, 2009). Foram utilizados os VRQ disponíveis para São Paulo (Tabela 3). Utilizou-se valores de investigação para um cenário industrial (VII), devido à natureza do empreendimento.

Pode-se classificar a área como Solo Classe 4, pois apresenta concentrações médias de Cu, Ni, Pb e Zn (Tabela 3) acima do valor de investigação industrial (VII). Além da poluição superficial, foi verificado que alguns metais estão sendo lixiviados em profundidade, estando o *hot spot* da poluição da área em P5. Neste ponto o Cu apresenta valores no limite do VII na camada mais superficial 0-10 cm (P5) e 53% acima do VII na camada 10-20 cm (P5.1).

O Pb apresentou concentrações de 212% acima do VII na camada 0-10 cm (P5) a 16% acima do VII na camada 20-30 cm (P5.2). Igualmente, Guedes *et al.* (2012) ao avaliarem as concentrações de Pb em amostras de solo de uma área de descarte de munições militares, na cidade de Seropédica - RJ, também identificaram altas concentrações nas camadas mais superficiais e que se a capacidade relativa de retenção do solo fosse ultrapassada por altas concentrações Pb, o mesmo migrava atingindo camadas de solo mais profundas.

As concentrações de Ni variam de 14 vezes acima do VII na camada 10-20 cm (P5.1) para quatro vezes acima do VII na camada 20-30 cm (P5.2). Isto pode ser devido à natureza dos resíduos descartados por muito tempo pela Casa da Moeda do Brasil na área (Pinto, 2001; Finamore, 2010). O Zn apresenta uma concentração de 2 % acima do VII na camada mais superficial (P5) e 22 % acima do VII na camada adjacente (P5.1).

Os baixos teores de COT e CTC da amostra P5, a granulometria franco-argiloarenosa e drenagem acentuada (Tabela 1) proporcionaram um ambiente que favorece a lixiviação dos metais, mesmo possuindo um valor artificial de pH muito superior ao da amostra controle.

CONCLUSÕES

Para as determinações de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos por ICP OES a extração com água-régia apresentou características analíticas comparáveis ao método US EPA 3051A. Os resultados obtidos para os metais estudados utilizando água-régia foram estatisticamente semelhantes aos encontrados pela extração US EPA 3051A. O uso da água-régia não comprometeu a avaliação do grau de contaminação da área impactada da CENTRES por estes seis metais estudados.

Após mais de 20 anos de estocagem inadequada de resíduos industriais perigosos, a área da CENTRES se encontra impactada por concentrações de metais acima do valor máximo para solos localizados em zonas industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHEN, M. & MA, L. Q. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Science Society American Journal*, 65: 491-499, 2001.
2. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. CONAMA: Resolução nº. 420, 2009.
3. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. Rio de Janeiro, RJ: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2006. 412 p.
4. FADIGAS, F. S.; AMARAL-SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C. & FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. *Bragantia*, 61: 151-159, 2002.
5. FADIGAS, F. S.; AMARAL-SOBRINHO, N. M. B.; ANJOS, L. H. C. & MAZUR, N. Background levels of some trace elements in weathered soils from the Brazilian Norther region. *Scientia Agricola*, 67: 53-59, 2010.
6. FINAMORE, R. Contaminação do solo e conflitos: o caso da empresa Centres. *Revista de Gestao Social e Ambiental*, 4: 119-135, 2010.
7. INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION - ISO 11466: Soil quality - Extraction of trace elements soluble in *aqua regia*, Switzerland, Geneva, 1995.
8. KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. 3rd ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2001. p. 413.
9. LEITE, H. G. & OLIVEIRA, F. H. T. Statistical procedure to test identity between analytical methods. *Communication Soil Science and Plant Analyses*, 37: 1105-1118, 2002.
10. MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; JORDÃO, C. P. & COSTA, L. M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 20, 379-386, 1996.
11. MELAKU, S.; DAMS, R. & MOENS, L. Determination of trace elements in agricultural soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: Microwave acid digestion versus *aqua regia* extraction. *Analytica Chimica Acta*, 543: 117-123, 2005.
12. MELO, V. F. & ALLEONI, L. R. F. *Química e mineralogia do solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. 1380 p.
13. MILAGRES, J. J. M.; ALAVAREZ, V. H.; CANTARUTTI, R. B. & NEVES, J. C. L. Determinação de Fe, Zn, Cu e Mn extraídos do solo por diferentes extratores e dosados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido e espectrofotometria de absorção atômica. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 31: 237-245, 2007.
14. NAGOURNEY, S. J., TUMMILLO, N. J.; BIRRI, J.; PEIST, K.; MACDONALD, B. & KANE, J. S. Industrial sludge reference material for the analysis of acid-extractable metals. *Talanta*, 50: 25-34, 1999.
15. NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY - NIST. *Addendum to Standard Reference Material® 2782 - Industrial Sludge*. Office of Standard Reference Materials, Gaithersburg, MD. 1998.
16. PINTO, E. M. *Principais dificuldades de gerenciamento de resíduos industriais no Estado do Rio de Janeiro: o caso CENTRES – Centro Tecnológico de Resíduos, localizado no município de Queimados*. Niterói, Universidade Federal Fluminense, 2001. 95p. (Dissertação de Mestrado). UFF.
17. SOARES, R., ESCALEIRA, V., CAMPOS, D. V. B.; MONTEIRO, M. I. C., SANTELLI, R. E. & BERNARDI, A. C. C. Comparação de métodos convencional e alternativo para determinação de Cu, Fe, Mn e Zn em extratos de solos obtidos com solução Mehlich-1. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 37: 707-714, 2013.
18. US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – US EPA. Method 3051A: *Microwave assisted acid dissolution of sediments, sludges, soils, and oils*. 2nd ed. US Gov. Print. Office, Washington, DC. 1997.