

SONIA ZANELLO

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E AVALIAÇÃO DOS TEORES DE Cr, Ni,
Cu, Zn e Pb DOS SOLOS DO ENTORNO DO ATERRO SANITÁRIO DA CAXIMBA
EM CURITIBA (PR)**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre do Curso de Pós-
Graduação em Ciência do Solo, do
Departamento de Solos e Engenharia Agrícola
do Setor de Ciências Agrárias da Universidade
Federal do Paraná

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

CURITIBA

2006

PARA MEUS PAIS
HYPÉRIDES E SOPHIA
E MINHAS FILHAS
CAROLINE E BARBARA

AGRADECIMENTOS

Ao DEUS Eterno porque ele é bom, e porque o seu amor dura para sempre.

Ao meu querido orientador, Professor Doutor Vander de Freitas Melo, por proporcionar liberdade de ação, disponibilidade, aventura e, por sua dedicação e competência servirem de exemplo.

Aos meus co-orientadores, Professor Doutor Valmiqui Costa Lima pelo poder da palavra, e a Engenheira Agrônoma Gisele I. T. H. Wowk pela solicitude ao promover acesso à Procuradoria de Justiça do Ministério Público de Meio Ambiente do Estado do Paraná.

Ao Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da Universidade Federal do Paraná, pela abertura e estímulo na formação de profissionais.

À Maria Aparecida Carvalho dos Santos, técnica do laboratório de Mineralogia do Departamento de Solos da UFPR, pela tranquilidade transmitida, dedicação e orientação.

Ao Departamento de Limpeza Pública de Curitiba, pela receptividade.

Ao Departamento de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, pelo apoio às pesquisas.

Ao Professor Doutor Júlio César R. de Azevedo da UTFPR, pelo apoio ao meu trabalho em repetidas leituras no espectrofotômetro de absorção atômica.

À Professora Doutora Lívia Mari Assis pelo incentivo e fé no meu trabalho.

Aos meus pais, minhas filhas, meu irmão e cunhada, pela paciência.

Às amigas Alair e Eloísa, pelo apoio nos momentos mais difíceis unindo a família.

À Amélia, meu anjo da guarda.

À Yara, pelo companheirismo afetuoso.

Aos meus amigos Eoroclito e Diane, pelo apoio e pelos laços que a distância não deixou esquecer.

As amigas Carolyn e Lia, pela espera prolongada.

Aos funcionários do departamento de solos e técnicos dos laboratórios, que colaboraram tão gentilmente para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	vii
RESUMO	ix
ABSTRAT	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS E ATERRO SANITÁRIO.....	4
2.1.1 Degradação dos Resíduos Sólidos Urbanos: Chorume e Metais Pesados.....	6
2.1.2 Impermeabilização em Aterros.....	8
2.1.3 Aterro Sanitário da Caximba	10
2.2 MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA DOS SOLOS.....	11
2.2.1 Esmectitas e Vermiculita.....	14
2.2.2 Vermiculita com Al-hidroxi entre lamelas (VHE) e Esmectita com Al-hidroxi entre lamelas (EHE).....	16
2.2.3 Caulinita (Ct).....	16
2.2.4 Hematita (Hm) e Goethita (Gt)	20
2.2.5 Gibbsita (Gb).....	21
2.3 METAIS PESADOS (Cr, Ni, Cu, Zn e Pb).....	24
2.3.1 Formas Químicas de Metais Pesados nos Solos.....	28
2.3.1.1 Fatores que influenciam as formas químicas de metais pesados nos solos.....	29
2.3.1.2 Especificação química de metais pesados em solos.....	33
3 MATERIAL E MÉTODOS	36
3.1 LOCAL DE COLETA DAS AMOSTRAS DE SOLO E DE CHORUME.....	36
3.2 ANÁLISES FÍSICAS E MINERALÓGICAS DO SOLO.....	40
3.2.1 Análise Textural.....	40
3.2.2 Extração da Matéria Orgânica.....	40
3.2.3 Dispersão e Separação da Fração Areia, Silte e Argila.....	41
3.2.4 Identificação dos Minerais por Difractometria de Raios-X (DRX).....	41
3.2.5 Determinação dos Teores de Óxidos de Ferro mais Cristalinos na Fração Argila.....	43
3.2.6 Determinação dos Teores de Alumínio e Óxidos de Ferro Menos Cristalinos na Fração Argila.....	44
3.2.7 Eliminação de Caulinita (Ct) e Gibbsita (Gb) e Concentração de Óxidos de Ferro (Hematita-Hm e Goethita-Gt) na Fração Argila.....	44
3.2.8 Análise da Caulinita e Gibbsita na Fração Argila por Análise Térmica.....	45
3.2.9 Cálculos Mineralógicos para os Óxidos de Ferro (Hm e Gt), Gb e Ct a partir dos Difratogramas de Raios-X (DRX).....	45
3.3 ANÁLISES QUÍMICAS DO SOLO.....	47
3.3.1 Potencial Hidrogeniônico (pH).....	47
3.3.2 Determinação da Acidez Potencial ($H^+ + Al^{3+}$).....	48
3.3.3 Determinação dos Teores de Cálcio (Ca^{2+}), Magnésio (Mg^{2+}) e Alumínio (Al^{3+}) Trocáveis.....	48
3.3.4 Teores de Potássio (K^+) e Sódio (Na^+) Trocáveis.....	48
3.3.5 Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	48
3.3.6 Determinação do Carbono Orgânico.....	48
3.3.7 Determinação dos Teores Totais de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb.....	49
3.3.8 Extração de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb Trocáveis.....	49
3.4 DETERMINAÇÃO DOS TEORES TOTAIS DE Cr, Ni, Cu, Zn e Pb NO CHORUME.....	50

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DO SOLO	51
4.1.1 Análise Textural.....	51
4.1.2 Características Químicas.....	52
4.2 ANÁLISES MINERALÓGICAS.....	55
4.2.1 Composição Mineralógica das Frações Areia e Silte das Amostras dos Solos.....	55
4.2.2 Extração de Óxidos de Ferro e Alumínio Amorfos e Óxidos de Ferro mais Cristalinos da Fração Argila	58
4.2.3 Composição Mineralógica da Fração Argila.....	61
4.2.4 Estudo das Características Cristalográficas da Hematita (Hm) e Goethita (Gt) na Fração Argila	66
4.2.5 Estudo das Características Cristalográficas da Caulinita e da Gibbsita da Fração Argila	68
4.3 TEORES DE CROMO (Cr), NÍQUEL (Ni), COBRE (Cu), ZINCO (Zn) e CHUMBO (Pb) NAS AMOSTRAS DE CHORUME.....	71
4.4 TEORES DE Cr, Ni, Cu, Zn e Pb NAS AMOSTRAS NOS SOLOS DO ENTORNO DO ATERRO SANITÁRIO DA CAXIMBA.....	72
4.4.1 Cromo.....	73
4.4.2 Níquel.....	74
4.4.3 Cobre.....	75
4.4.4 Zinco.....	76
4.4.5 Chumbo.....	76
5 CONCLUSÃO	80
REFERÊNCIAS	82

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	IMPERMEABILIZAÇÃO DE FUNDO DE ATERRO SANITÁRIO COM GEOMEMBRANA DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (HDPE).....	8
FIGURA 2 -	IMPERMEABILIZAÇÃO DE ATERRO SANITÁRIO COM SOLO.....	9
FIGURA 3 -	ATERRO SANITÁRIO DA CAXIMBA EM 2002, MOSTRANDO A FASE I LACRADA, A FASE II EM ATIVIDADE E O LOCAL PARA A CONSTRUÇÃO DA FASE III	10
FIGURA 4 -	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS FOLHAS TETRAÉDRICA E OCTAÉDRICA	12
FIGURA 5 -	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA UNIÃO DAS FOLHAS TETRAÉDRICAS E OCTAÉDRICAS PARA FORMAR LAMELAS DO TIPO 1:1 E 2:1.....	13
FIGURA 6 -	ESTRUTURA GENÉRICA DA MONTMORILONITA SOB VISÃO LATERAL E VISÃO SUPERIOR, DESTACANDO-SE O ENORME POTENCIAL DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS.....	15
FIGURA 7 -	ESTRUTURA QUÍMICA DA CAULINITA SOB VISÃO LATERAL.....	17
FIGURA 8 -	REPRESENTAÇÃO IDEALIZADA DA ESTRUTURA DA CAULINITA (Ct) MOSTRANDO SUAS DIFERENTES SUPERFÍCIES E SUAS DIVERSAS POSSIBILIDADES DE BORDAS CONFORME FACES EXPOSTAS.....	19
FIGURA 9 -	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA GIBBSITA, EVIDENCIANDO SUAS SUPERFÍCIES EXTERNAS.....	23
FIGURA 10 -	FLUXOGRAMA DA EXTRAÇÃO FRACIONADA DE METAIS.....	35
FIGURA 11 -	LOCALIZAÇÃO DO ATERRO SANITÁRIO DA CAXIMBA E PONTOS DE AMOSTRAGEM DOS SOLOS.....	37
FIGURA 12 -	SOLOS AMOSTRADOS.....	38
FIGURA 13 -	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE AMOSTRA NÃO ORIENTADA DA FRAÇÃO AREIA DO CAMBISSOLO (R1-II); DO GLEISSOLO (R2-II); ANTROPOSSOLO (P2-II).....	56
FIGURA 14 -	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE AMOSTRA NÃO ORIENTADA DA FRAÇÃO SILTE DO CAMBISSOLO (R1-II); DO GLEISSOLO (R2-II); DO ANTROPOSSOLO (P42-II).....	57
FIGURA 15 -	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE AMOSTRA NÃO ORIENTADA DA FRAÇÃO ARGILA DO CAMBISSOLO (R1-II); DO GLEISSOLO (R2-II); DO ANTROPOSSOLO (P2-II).....	64
FIGURA 16 -	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE AMOSTRAS ORIENTADAS DA FRAÇÃO ARGILA DEFERRIFICADA DO ANTROPOSSOLO (P3-II) AO SEREM SUBMETIDAS AOS TRATAMENTOS COM Mg (A), Mg COM ETILENO GLICOL (B), K (C) E AQUECIMENTO A 550 ⁰ C (D).....	65

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	CLASSES DE RESÍDUOS SÓLIDOS.....	05
TABELA 2 -	PRODUTOS FINAIS DA DEGRADAÇÃO AERÓBIA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS.....	07
TABELA 3 -	PRODUTOS FINAIS DA DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS.....	07
TABELA 4 -	PRINCIPAIS ESPÉCIES QUÍMICAS DE Cr, Ni, Cu, Zn E Pb EM SOLOS ÁCIDOS OU ALCALINOS.....	30
TABELA 5 -	MOBILIDADE RELATIVA DE ALGUNS METAIS NO SOLO.....	32
TABELA 6 -	CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS E LOCALIZAÇÃO DOS PONTO DE AMOSTRAGEM.....	39
TABELA 7 -	CARACTERÍSTICAS DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM DOS SOLOS.....	40
TABELA 8 -	EXPECTATIVA DE COMPORTAMENTO DOS MINERAIS FILOSSILICATADOS EM RELAÇÃO A SUA DISTÂNCIA $d(001)$, AO SEREM SUBMETIDOS AOS TRATAMENTOS COM Mg, Mg MAIS ETILENOGLICOL, K E, AQUECIMENTO A 550 ⁰ C.....	43
TABELA 9 -	RESULTADO DA ANÁLISE TEXTURAL DOS SOLOS NO ENTORNO DO ATERRO SANITÁRIO DA CAXIMBA.....	52
TABELA 10 -	ANÁLISE QUÍMICA DOS SOLOS.....	54
TABELA 11 -	TEORES DE ÓXIDOS DE FERRO E ALUMÍNIO DE BAIXA CRISTALINIDADE (EXTRAÇÃO COM OXALATO DE AMÔNIO – OA) E TEORES DE FERRO MAIS CRISTALINO (EXTRAÇÃO COM DITIONITO-CITRATO-BICARBONATO DCB) DAS AMOSTRAS DA FRAÇÃO ARGILA DOS SOLOS.....	60
TABELA 12 -	COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA DAS AMOSTRAS DOS SOLOS.....	63
TABELA 13 -	DISTÂNCIA INTERPLANAR (d) CORROGIDA, RELAÇÃO $Gt/(Gt+Hm)$, DIÂMETRO MÉDIO DO CRISTAL (DMC), SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA DE Fe POR Al (SI) NA GOETHITA(Gt) E HEMATITA(Hm) E RELAÇÃO ENTRE DMC PARA A FRAÇÃO ARGILA DAS AMOSTRAS DE SOLO.....	67
TABELA 14 -	CARACTERÍSTICAS CRISTALOGRAFICAS DA CAULINITA (Ct) COM BASE NOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X E EMPERATURA DE DESIDROXILAÇÃO DO MINERAL DA FRAÇÃO ARGILA DAS AMOSTRAS DOS SOLOS.....	70
TABELA 15 -	CARACTERÍSTICAS CRISTALOGRAFICAS DA GIBBSITA (Gb) COM BASE NOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE AMOSTRAS DA FRAÇÃO ARGILA E TEMPERATURAS	

	DE DESIDROXILAÇÃO DO MINERAL DA FRAÇÃO ARGILA DAS AMOSTRAS DE SOLO.....	71
TABELA 16 -	CONCENTRAÇÃO DE CROMO, NÍQUEL, COBRE, ZINCO E CHUMBO NO CHORUME NÃO TRATADO REFERENTE A FASE I DO ATERRO SANITÁRIO DA CAXIMBA (2004).....	72
TABELA 17 -	TEORES TOTAIS E TEORES TROCÁVEIS DE Pb, Cu, Ni, Cr E Zn OBTIDOS NAS EXTRAÇÕES DAS AMOSTRAS DE SOLOS.....	77

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo caracterizar e quantificar os minerais da fração argila nos solos do entorno do Aterro Sanitário da Caximba, em Curitiba (PR), e avaliar a contaminação por Cr, Ni, Cu, Zn e Pb provenientes do chorume. Foram quantificados os teores totais e biodisponíveis destes metais pesados nos solos. Também foram avaliados os teores totais destes metais pesados no chorume não tratado. As amostras de solo foram coletadas de sete locais diferentes nas profundidades de 0 a 20 cm; 20 a 40 cm e 40 a 60 cm: a) CAMBISSOLO, nomeado perfil de referência (R1); b) ANTROPOSSOLO, nomeado P1 e associado ao perfil R1; c) GLEISSOLO, nomeado perfil de referência (R2); e mais quatro amostras de ANTROPOSSOLOS, nomeadas P2, P3, P4 e P5 e associadas ao perfil R2. O chorume não tratado foi coletado dos emissários de líquidos percolados, referente às Fases I, II e III do aterro, e nomeados de CH1, CH2 e CH3, respectivamente. As amostras de solos foram secas ao ar, homogeneizadas e passadas em peneira 2 mm (TFSA). A mineralogia das frações areia, silte e argila naturais, foi estudada por difratometria de raios-X (DRX). Após tratamentos específicos da fração argila, sua mineralogia foi estudada por DRX, análise termodiferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG) e métodos de extração química para obtenção dos óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade (oxalato de amônio-OA), extração de óxidos de Fe mais cristalinos (ditionito-citrato-bicarbonato de sódio-DCB) e de caulinita (Ct). As características cristalográficas da Hematita (Hm), Goethita (Gt), Gibbsita (Gb) e Ct foram determinadas por DRX (distância interplanar, relação Gt/(Gt+Hm), diâmetro médio do cristal, substituição isomórfica e índice de cristalinidade). Para avaliar os teores totais de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nos solos e no chorume, foi feita a digestão total das amostras. Os teores biodisponíveis das amostras de solo foram obtidos com solução de BaCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados permitiram concluir que: o quartzo foi o principal mineral presente na fração areia, além de feldspato potássico e muscovita na fração areia dos Antropossolos. Na fração silte, além de quartzo, foi identificada a Ct. Na fração argila verificou-se o predomínio de Ct, com teores variando de 548,5 a 702,1 g kg^{-1} . A vermiculita com Al-hidroxi entre camadas foi identificada, porém não quantificada, mas sua presença com certeza contribuiu com os altos valores de CTC dos solos. A Gb foi o óxido em maior quantidade nos solos, em especial do Cambissolo. Os teores de óxidos e hidróxidos de Fe foram baixos, evidenciando a natureza do material de origem e, as condições de redução e remoção de Fe para os solos sob influência de hidromorfismo. Os Antropossolos e Cambissolo, apresentaram teores de óxidos de Fe mais cristalinos superiores aos menos cristalinos, acontecendo o inverso para o Gleissolo, o que é mais condizente com as condições de hidromorfismo. Os Antropossolos, comparados aos perfis de referência e aos valores limites da literatura para metais pesados em solos, não apresentaram contaminação potencial, porém, uma reduzida contaminação, provavelmente relacionada às baixas concentrações destes poluentes no chorume e a características mineralógicas e físico-químicas desfavoráveis à retenção de metais pesados nos solos, apontam para uma possível lixiviação destes em direção aos aquíferos.

ABSTRACT

The present work had as objectives to characterize and quantify the minerals of the clay fraction of the soils around Caximba's Landfill, in Curitiba (PR), and to evaluate the contamination by Cr, Ni, Cu, Zn and Pb derived from leachate. Contents of these heavy metals in non-treated leachate were also evaluated. The soil samples were collected from seven distinct places in the depths of 0 to 20 cm; 20 to 40 cm and 40 to 60 cm: a) CAMBISOL, named reference profile (R1); b) ANTHROSOL, named P1 and associated to the reference profile R1; c) GLEYSOL, named reference profile (R2); plus four more ANTHROSOL samples, named P2, P3, P4 e P5, and associated to the profile R2. The non-treated leachate was collected from the percolated liquid sewer, related to the Phases I, II and III of the landfill, and named CH1, CH2 and CH3, respectively. The soil samples were air-dried, homogenized and passed through a 2 mm screen (TFSA). The mineralogy of the sand, silt and clay fractions was studied by X-ray diffractometer (XRD). After specific treatments of the clay fraction, its mineralogy was studied by XRD, differential thermal analysis (DTA), differential thermal-gravimetric analysis (DTGA) and chemical extraction methods for obtaining low crystallinity Fe and Al oxides (ammonium oxalate-AO), and more crystalline Fe oxides (sodium dithionite-citrate-bicarbonate-DCB) and kaolinite (Kt) extraction. The crystallographic characteristics of the hematite (Hm), goethite (Gt), gibbsite (Gb) and Kt were determined through XRD (d spacing, Gt/(Gt+Hm) relation, crystal medium diameter, isomorphous replacement and crystallinity index). To evaluate the total contents of Cr, Ni, Cu, Zn and Pb in soils and in the leachate, a total digestion of the samples was done. The bioavailable contents of the soil samples were obtained with de BaCl₂ 0,1 mol L⁻¹. The results allowed to conclude that: quartz was the main mineral present in the sand fraction, yonder potassium feldspar and muscovite in the Anthrosols sand fraction. In the silt fraction, yonder quartz, Kt was identified. In the clay fraction, was verified predominance of Kt, with contents varying between 548,5 and 702,1 g kg⁻¹. The vermiculite with Al-hidroxi between the layers was identified, however non-quantified, but its presence for certainty contributed to the soils high amount of the Cation Exchange Capacity (CEC). The gibbsite was the oxide present in the highest amount in the soil constituent, especially in the Cambisol. The Fe oxides and hydroxides contents were low, showing clearly the nature of the origin material and the Fe reduction and removal conditions for soils under hydromorphism influence. In the Anthrosols and Cambisols, superior contents of more crystalline Fe oxides than amorphous occurred, happening the inverse in Gleysol, what is more suitable with the hydromorphism conditions. The Anthrosols, compared to the reference profile and to the literature border values for heavy metals in soils, have not presented potential contamination, however, a reduced contamination was detected, probably related to the low concentrations of these pollutants in the leachate and to the mineralogic and physical-chemical unfavourable characteristics to the heavy metal retention in soils, point to a possible leaching of them in direction to aquifers.

1 INTRODUÇÃO

Os principais impactos ambientais provocados pela disposição de resíduos nos lixões e aterros, visto que são focos potenciais de poluição, geram contaminação dos aquíferos, liberação de gases, odores desagradáveis e presença de animais nocivos à saúde humana, que promovem direta ou indiretamente doenças associadas à poluição ambiental.

As águas da chuva associadas à ação microbiana, principalmente, desencadeiam fenômenos físicos e químicos de degradação destes resíduos como a dissolução de elementos minerais presentes e da matéria orgânica, que são carreados pela água de percolação configurando um líquido escuro, ácido e muito tóxico, denominado chorume, com alto grau poluente (MORAIS, 2005). Essa substância pode comprometer a qualidade dos solos, das águas superficiais e subterrâneas pela ausência nos lixões e deficiência muitas vezes nos aterros, do gerenciamento destes efluentes líquidos, quer na forma de chorume ou de águas do escoamento superficial.

Dependendo da qualidade dos resíduos dispostos em um aterro, pode ocorrer significativamente a presença de um grupo especial de poluentes no chorume, os metais pesados (ALLOWAY, 1993).

Em Curitiba no Estado do Paraná, os resíduos sólidos urbanos da cidade e de mais quatorze municípios são levados ao Aterro Sanitário da Caximba. É de conhecimento público que o aterro teve sua vida útil prolongada, havendo a necessidade de ampliações de emergência nos últimos anos. A ampliação fez com que as lagoas de tratamento do chorume não suportassem mais os volumes crescentes deste líquido. Boa parte do chorume não tratado é lançado diretamente em valetas que o conduzem direto ao Rio Iguaçu, enchando os solos por onde passa e comprometendo a qualidade destes, das águas superficiais, subterrâneas e de abastecimento de vários municípios, como União da Vitória, por exemplo (MP-PR, 2004).

Para estudar o comportamento de metais pesados nos solos, advindos de uma carga poluidora como chorume, é de fundamental importância classificar o solo para conhecer suas características e propriedades, que fornecerão suporte técnico-científico na avaliação do comportamento deste frente à poluição. O atual Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (EMBRAPA, 1999) não suporta subsídios para este tipo de estudo quando se trata de Antropossolos, que é o caso dos solos do entorno do Aterro Sanitário da Caximba. São solos, que tiveram alteradas suas características e propriedades naturais conferidas pelos processos

de gênese, devido a interferências antrópicas, apresentando seus horizontes revolvidos, com presença de lixo em várias etapas de decomposição e chorume visivelmente impregnado aos solos.

O solo é um sistema complexo, multicompartimentado e dinâmico composto por três fases fundamentais: a fase sólida (formada por minerais e matéria orgânica); a líquida (solução do solo) e a gasosa (ar do solo). Nas fases sólida e líquida os metais pesados podem se apresentar de diversas formas: adsorvidos, precipitados, na estrutura dos minerais e formando quelatos pouco solúveis com a matéria orgânica. Todas essas formas estão retidas no solo, mas podem passar para a solução do solo pela mineralização dos ligantes orgânicos ou por mudanças drásticas do potencial hidrogeniônico (pH) ou potencial redox (pE). Portanto, o comportamento de poluentes como os metais pesados no solo e suas diversas formas químicas (solúvel, móvel e retida), já que não podem ser degradados como os compostos orgânicos perigosos (McLEAN; BLEDOSE, 1992), é a princípio ditada por parâmetros físicos, químicos e mineralógicos dos solos.

Dependendo da natureza dos minerais da fração argila e da fração húmica da matéria orgânica, que existem em dimensões coloidais nos solos, seus grupos funcionais irão determinar uma maior ou menor adsorção de metais. As cargas dependentes de pH ou variáveis, responsáveis por tais fenômenos no solo, são resultantes da protonação e desprotonação de grupamentos funcionais carboxílicos (COOH) e fenólicos (OH) da matéria orgânica, e de grupamentos hidroxila (OH) dos óxidos, oxihidróxidos, hidróxidos e bordas de argilas silicatadas, que se manifestam de acordo com o potencial hidrogeniônico do meio. Este fenômeno é muito importante em solos tropicais onde a grande quantidade de goethita, hematita, gibbsita e caulinita determinam uma elevada capacidade de retenção destes metais (SODRÉ; LENZI; COSTA, 2001). Os minerais de argila silicatados do tipo 2:1 também apresentam cargas negativas, contudo, de natureza permanente, em suas estruturas resultantes de substituição isomórfica.

Através dos mecanismos citados, conclui-se que os metais pesados podem seguir diferentes vias de fixação, liberação ou transporte e, segundo Mattiazzo e Andrade (2000), podem entrar na cadeia alimentar, acumular-se no solo, alterar a atividade microbiana, causar fitotoxicidade e também contaminar os recursos hídricos, constituindo grande risco para a saúde de animais e seres humanos, causando distúrbios em seus processos metabólicos.

Até o momento poucos estudos no Brasil têm sido conduzidos para avaliar possíveis impactos ambientais causados pela presença de metais pesados em solos sob influência do chorume. Cabe citar os trabalhos de Ripardo (2000); Munõz (2002) e Sisino e Moreira (2006), que confirmaram em suas pesquisas um enriquecimento de metais pesados em solos no entorno de aterros.

O objetivo deste trabalho foi estudar a mineralogia e o comportamento dos metais Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nos solos do entorno do Aterro Sanitário da Caximba em Curitiba, e averiguar se ocorreu um incremento, ou não, destes metais no local, desde o início de atividade do aterro até o período em que foi realizada a amostragem, em novembro de 2004.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS E ATERRO SANITÁRIO

Segundo a NBR 10.004/04, os resíduos sólidos podem ser definidos como:

“Aqueles resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.”

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), conforme NBR 10.004/04 classifica os resíduos sólidos (Tabela 1):

- a) Classe I - Resíduos Perigosos: são aqueles que apresentam riscos à saúde pública e ao meio ambiente, exigindo tratamento e disposição especiais em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.
- b) Classe II – Não inertes. São os resíduos que não apresentam periculosidade, porém não são inertes; podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água. São basicamente os resíduos com as características do lixo doméstico.
- c) Classe III: Inertes – quaisquer resíduos que, amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com a água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor, conforme destilada ou deionizada, a temperatura ambiente.

TABELA 1 – CLASSES DE RESÍDUOS SÓLIDOS

ORIGEM	POSSÍVEIS CLASSES	RESPONSÁVEL
Domiciliar	II	Prefeitura
Comercial	II, III	Prefeitura
Industrial	I, II, III	Gerador do resíduo
Público	II, III	Prefeitura
Serviços de saúde	I, II, III	Gerador do resíduo
Portos, aeroportos e terminais	I, II, III	Gerador do resíduo
Agrícola	I, II, III	Gerador do resíduo
Entulho	III	Gerador do resíduo

FONTE: ABNT NBR 10004

Os resíduos domiciliares, comerciais e públicos de responsabilidade da Prefeitura são também designados como resíduos sólidos urbanos (RSU).

Em relação ao tratamento de RSU, são descritas na literatura diferentes técnicas, dentre elas: compostagem, tratamento térmico (incineração, microondas e plasma-pirólise) e reciclagem. Mas, as três formas básicas que apresentam menor relação de custo na disposição de resíduos sólidos adotadas pelas sociedades urbanas de todo o mundo são: lixão ou vazadouro, aterro controlado e aterro sanitário. O lixão consiste na descarga direta do lixo sobre o solo e a céu aberto sem considerar a percolação dos líquidos ou a liberação de gases derivados da decomposição dos resíduos. O aterro controlado ou é um sistema que foi convertido a partir de um lixão ou consiste da simples descarga do lixo no solo que é coberto com camadas de terra. Nem sempre possui sistema de drenagem dos líquidos percolados e dos gases liberados pela decomposição dos resíduos. O Aterro Sanitário é fundamentado em critérios de engenharia e normas operacionais específicas com o objetivo de não causar danos nem perigo ao meio ambiente e à saúde pública (D'ALMEIDA; VILHENA, A., 2000). A definição de Aterro Sanitário segundo a ABNT, NBR-10703 / 89, é: “Uma forma de disposição final de resíduos sólidos urbanos no solo, através de confinamento em camadas cobertas com material de capacidade filtrante, geralmente solo, segundo normas operacionais específicas, de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança, minimizando os impactos ambientais”.

Dados da Pesquisa Nacional sobre Saneamento Básico (PNSB) realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) no ano de 2000, relatam que 63,6% dos municípios brasileiros dispõem somente de lixões, 13,8% dos municípios de aterros sanitários, 18,4% em aterros controlados e 5% não informam onde dispõem seus resíduos.

2.1.1 Degradação dos Resíduos Sólidos Urbanos: Chorume e Metais Pesados

A composição, origem e idade dos resíduos (OLIVEIRA; JUCÁ, 2004), somada às condições ambientais (CASTILHOS JUNIOR, 2003) em que se encontram, irão definir a composição do chorume.

Os metais pesados, como mercúrio, chumbo, cádmio, níquel, cromo, zinco, dentre outros, são levados aos aterros através de resíduos como pilhas e baterias, lâmpadas, resto de tintas, resto de produtos de limpeza, embalagens de produtos químicos e de aerossóis, óleos lubrificantes usados, solventes, materiais fotográficos, componentes eletrônicos, latarias, plásticos, medicamentos, dentre outros (ALLOWAY, 1993).

Em um aterro sanitário os processos de degradação dos resíduos ocorrem por mecanismos relacionados a fenômenos físicos, químicos e biológicos. Os dois mecanismos biológicos mais importantes de degradação dos RSU em aterro sanitário são: a degradação aeróbia por microorganismos na presença de oxigênio molecular ou excepcionalmente incorporado a elementos minerais como nitrato; e a degradação anaeróbia por microorganismos na ausência de oxigênio. Na medida em que ocorre o confinamento pela sobreposição de resíduos em camadas no aterro, intensifica-se a digestão anaeróbia (CASTILHOS JUNIOR, 2003).

Na fase aeróbia, o oxigênio presente no meio dos resíduos recém depositados é rapidamente consumido, resultando na produção de CO_2 e no aumento da temperatura interna das células. Dependendo da natureza dos substratos degradados, os metabólitos formados inicialmente, pela ação de microorganismos, podem ser de diversas espécies e seus efeitos são: a poluição dos lixiviados por meio da matéria orgânica, ação complexante de certos produtos (ácidos aminados e compostos aminocarboxílicos) sobre os metais e estimulação da atividade biológica. Os efeitos dos metabólitos finais (Tabela 2) são: a influencia do CO_2 , de carbonatos e bicarbonatos, sobre o pH do meio aquoso e sua capacidade tampão ácido-base em função do pH; insolubilização dos íons metálicos sob forma de hidróxidos, fosfatos, carbonatos pouco solúveis, e liberação de elementos eutrofizantes para as águas (nitratos e fosfatos). A decomposição aeróbia é relativamente curta e dura aproximadamente um mês (CASTILHOS JUNIOR, 2003).

TABELA 2 – PRODUTOS FINAIS DA DEGRADAÇÃO AERÓBIA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

ELEMENTOS CONSTITUINTES DA MATÉRIA ORGÂNICA	PRODUTOS FINAIS DA DEGRADAÇÃO AERÓBIA
H	Água H ₂ O
C	Gás Carbônico (CO ₂), bicarbonatos e carbonatos
N	Nitratos(NO ₃ ⁻)
P	Fosfatos (PO ₄ ³⁻)
S	Sulfatos (SO ₄ ²⁻)
Metais	Seus hidróxidos ou carbonatos

FONTE: (CASTILHOS JUNIOR, 2003)

Na fase anaeróbia, inicialmente ocorre uma queda do potencial de óxido-redução, seguida pela acidificação do meio devido principalmente a produção de ácidos graxos voláteis. Estes ácidos se misturam com o líquido que percola a massa do resíduo sólido, favorecendo a solubilização de materiais inorgânicos. O pH do meio chega a valores entre 4 e 6 devido à ação, preponderantemente, do ácido acético, e do nitrogênio amoniacal. O lixiviado nesta etapa apresenta as mais altas concentrações em metais (D'ALMEIDA; VILHENA, 2000).

Ao final da fase anaeróbia, o pH aumenta continuamente (acima de 7) devido à catálise do ácido acético pelos microorganismos. Conseqüentemente, a solubilidade dos metais decresce devido à elevação do pH, tornando o meio mais alcalino (CASTILHOS JUNIOR, 2003).

Os principais efeitos dos metabólitos finais (Tabela 3) da degradação anaeróbia são: insolubilização dos metais sob formas de sulfetos, a complexação do cobre por íons NH₄⁺ (amônio) e emissão eventual de maus odores.

TABELA 3 – PRODUTOS FINAIS DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

ELEMENTOS CONSTITUINTES DA MATÉRIA ORGÂNICA	PRODUTOS FINAIS DA BIODEGRADAÇÃO AERÓBIA
H	H ₂ O, H ₂ S e CH ₄
C	CO ₂ e CH ₄
N	NO ₃ ⁻ e NH ₄ ⁺
O	CO ₂
S	S ⁻ H ₂ S
Metais	Seus sulfetos

FONTE: (CASTILHOS JUNIOR, 2003)

2.1.2 Impermeabilização em Aterros

A maior preocupação com o sistema de aterros se refere a infiltração do chorume através das camadas impermeabilizantes e às águas do escoamento superficial, porque a maioria destes sistemas não dispõe de um efetivo controle de drenagem e tratamento. Também, as lagoas de tratamento do chorume em sua maioria não recebem a devida impermeabilização, e observando-se que o efluente final apresenta volumes bem inferiores daqueles previstos, o que pode ser reflexo de um modelo empregado inadequadamente (HAMADA; IWAI; GIACHETI, 2003).

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA, 1992), um projeto padrão para a construção de aterro sanitário requer um sistema de impermeabilização de fundo composto por solo compactado e geomembrana (Figura 1). A camada inferior deve ser de solo argiloso compactado de baixa condutividade hidráulica, da ordem de 1×10^{-9} cm/s, juntamente com um sistema de drenos horizontais para coleta dos líquidos percolados (chorume) que irão para tratamento adequado antes de serem lançados no ambiente. Conforme D'Almeida e Vilhena (2000) a geomembrana ou manta deve ser preferencialmente de polietileno de alta densidade (HDPE), mas as de policloreto de vinila (PVC) também têm mostrado um bom desempenho.

FIGURA 1 – IMPERMEABILIZAÇÃO DE FUNDO DE ATERRO SANITÁRIO COM GEOMEMBRANA DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (HDPE)



FONTE: DEPARTAMENTO DE LIMPEZA PÚBLICA (PMC)

Após a impermeabilização de fundo, os resíduos são dispostos no aterro em camadas alternadas de solo e resíduo compactados (Figura 2). A seleção destes solos deve ocorrer de maneira criteriosa, através de análises químicas, físicas e mineralógicas, de modo a selecionar solos com maior capacidade filtrante dos lixiviados, com vistas a minimizar a possibilidade de impactos ambientais não desejáveis aos solos, aquíferos e seres vivos (CASTILHOS JUNIOR, 2003). Portanto, a retenção de poluentes pelos solos nos aterros depende da composição mineralógica do material, do método de compactação, além da interação dos compostos do chorume com os argilominerais, que ocorre por processos como adsorção, precipitação e biodegradação (ROWE, 1995).

As barreiras argilosas constituem uma boa solução para os sistemas de impermeabilização de aterros por suas propriedades de atenuação dos contaminantes do chorume em longo prazo. Assim como demonstrou um estudo de caso, descrito por Castilhos Junior (2003), realizado pela Universidade Federal de Santa Catarina pela Rede de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB, que consistiu em avaliar os parâmetros condutividade hidráulica e retenção dos contaminantes, em solos argilosos desenvolvidos de materiais de origem diferentes, granito e basalto. Os resultados demonstraram condições satisfatórias de impermeabilização ao longo do tempo, desde que consideradas a boa cobertura e drenagem eficiente das águas pluviais, de modo a minimizar os efeitos de diluição dos lixiviados e assegurar a impermeabilização dos solos argilosos (CASTILHOS JUNIOR, 2003).

FIGURA 2 – IMPERMEABILIZAÇÃO DE ATERRO SANITÁRIO COM SOLO



FONTE: DEPARTAMENTO DE LIMPEZA PUBLICA (PMC)

2.1.3 Aterro Sanitário da Caximba

Localizado a 23 km do centro de Curitiba, ao sul entre os municípios de Fazenda Rio Grande e Araucária, dentro da bacia do Rio Iguaçu, encontra-se o Aterro Sanitário da Caximba, inaugurado em 20 de novembro de 1989. O Caximba passou a receber desde o ano de 1993 lixo de Curitiba e de 14 municípios vizinhos, com uma média de 2,4 mil toneladas de lixo por dia, dos quais Curitiba é responsável por 1,0 mil toneladas. A Fase I do aterro, projetada para receber resíduos por 11 anos e cinco meses, ocupava uma área total inicial de 410.000 m², da qual, 237.000 m² destinados exclusivamente para disposição de resíduos (Figura 3). O Aterro da Caximba teve sua vida útil prolongada até 12 de maio de 2004, através da aquisição em 2002 de uma área de 237.000m², da qual, 119.000m² para destinação de resíduos, que corresponde a Fase II do aterro. Hoje, o aterro encontra-se superlotado com os lotes da Fase I e da Fase II lacrados, e em funcionamento apenas a Fase III, desde maio de 2004, sendo um terreno ao lado do Aterro da Caximba, correspondendo a uma ampliação de mais 51.000 m², projetada para receber resíduos por quatro anos (MP-PR,2003,2004).

Cabe citar que a área ocupada pelo Aterro Sanitário da Caximba pertence à Área de Proteção Ambiental (APA) do Iguaçu, por se encontrarem em região de manancial deste Rio (IPPUC, 2000).

FIGURA 3 - ATERRO SANITÁRIO DA CAXIMBA EM 2002, MOSTRANDO A FASE I LACRADA, A FASE II EM ATIVIDADE E O LOCAL PARA A CONSTRUÇÃO DA FASE III



FONTE: DEPARTAMENTO DE LIMPEZA PÚBLICA (PMC)

2.2 MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA DOS SOLOS

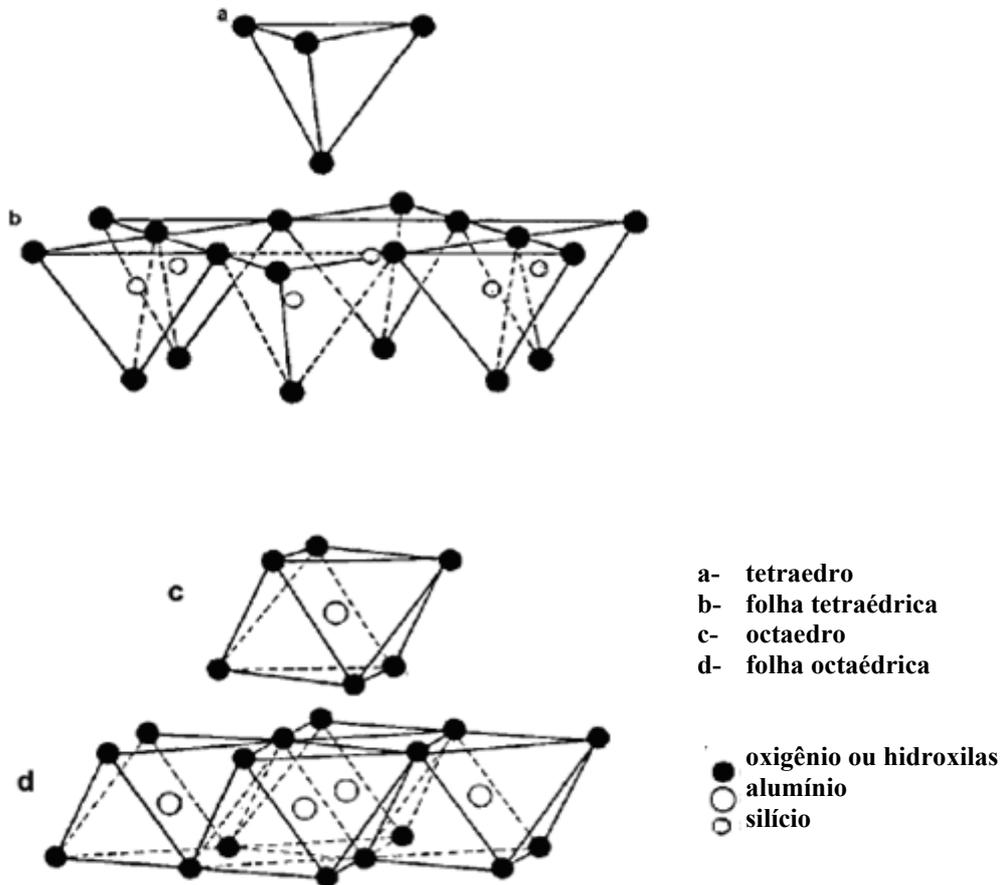
A matéria mineral sólida do solo é constituída por minerais primários e por minerais secundários. Os minerais primários encontrados no solo provêm da rocha a partir da qual este solo se originou, persistindo inalterados na sua composição. Os minerais secundários ocorrem nos solos formados principalmente a partir do intemperismo de minerais preexistentes. Os minerais primários compõem principalmente as frações areia e silte e os minerais secundários a fração argila. A fração argila (partículas menores que 0,002 mm) dos solos é composta essencialmente de minerais silicatados, cristalinos e amorfos, e ainda óxidos e hidróxidos de alumínio, ferro e titânio.

Nos solos altamente intemperizados desenvolvidos sob clima tropical úmido e semi-úmido, como no Brasil, a caulinita é o principal mineral da fração argila, com ocorrência destacada de óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro e alumínio (MELO et al., 2002). Representantes destas classes de minerais são a hematita (Hm) e goethita (Gt), genericamente denominados de óxidos de ferro, e gibbsita (Gb), que é um hidróxido de alumínio.

As mais importantes argilas silicatadas pertencem ao grupo de minerais filossilicatados (do grego phyllon, folha). São fundamentalmente construídas por grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons oxigênio e de íons hidroxila, ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} nos grupos tetraédricos, e, Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , nos grupos octaédricos, com certo grau de substituição isomórfica (DANA, 1978; SANTOS, 1989). Os grupos tetraédricos estão ligados entre si por compartilhamento de átomos de oxigênio para formar folhas contínuas; os grupos octaédricos também estão ligados entre si por compartilhamento de átomos de oxigênio em folhas octaédricas (Figura 4).

Nas folhas octaédricas, dependendo da valência do cátion, existem duas possibilidades de preenchimento. A primeira se dá quando um cátion divalente, como o Mg, está presente em todas as posições octaédricas, formando a estrutura trioctaedral (para cada três sítios octaedrais, todos estão ocupados por cátions). Cada hidroxila é compartilhada com três cátions divalentes, garantindo a neutralidade da estrutura. Outra possibilidade é a presença de cátions trivalentes, como Al, com coordenação octaédrica. Para preservar a eletroneutralidade, apenas dois cátions são necessários, formando a estrutura dioctaedral, em que cada hidroxila é ligada com dois cátions adjacentes (para cada três posições octaédricas, apenas duas são ocupadas por cátions) (JACKSON, 1965; GRIM, 1968).

FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS FOLHAS TETRAÉDRICA E OCTAÉDRICA

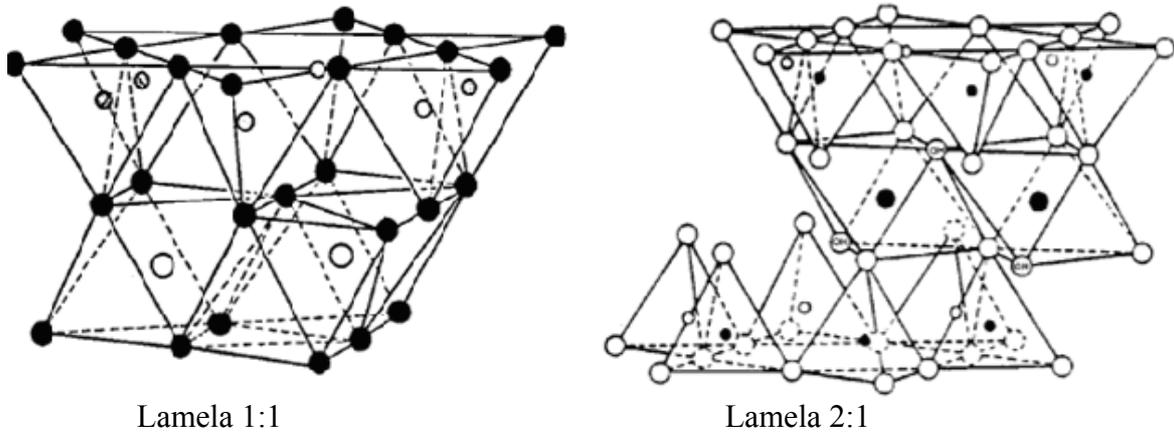


FONTE: DANA (1978)

As dimensões das folhas tetraédricas e octaédricas são tais que podem reajustar ou encaixar entre si para formar lamelas compostas por duas ou mais folhas numa variedade de maneiras, as quais dão origem à maioria das estruturas fundamentais dos minerais de argila silicatados conhecidos (SANTOS, 1989).

Como resultado, as argilas silicatadas são classificadas em três diferentes grupos: a) minerais do tipo 1:1 (empilhamento regular de uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica) (Figura 5); b) minerais do tipo 2:1 (empilhamento regular de uma folha octaédrica intercalada no meio de duas folhas tetraédricas) (Figura 5); c) minerais do tipo 2:1:1 (mesma estrutura básica 2:1 com a presença de uma segunda folha octaédrica ligando as lamelas adjacentes).

FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA UNIÃO DAS FOLHAS TETRAÉDRICAS E OCTAÉDRICAS PARA FORMAR LAMELAS DO TIPO 1:1 E 2:1



FONTE: DANA (1978).

Os minerais da fração argila do solo, podem apresentar cargas elétricas positivas e negativas atuando como superfícies adsorventes de cátions e ânions. Isto em grande parte, determina características como capacidade de armazenamento de íons nutritivos às plantas, poder filtrante do solo para poluentes, capacidade de retenção de água, suscetibilidade à floculação e dispersão, plasticidade e adesividade relativamente acentuada (SANTOS, 1989). No entanto, esta propriedade adsorptiva, depende da natureza do mineral, sua área superficial específica (SE) e de sua densidade de carga superficial, as quais, por sua vez, dependem do grau de cristalinidade e estrutura do cristal (PIERANGELI,1999).

Existem duas fontes de cargas negativas nos colóides do solo: as cargas constantes ou permanentes, que resultam de substituição isomórfica nas argilas silicatadas do tipo 2:1 (vermiculita e montmorilonita), de cátions de maior valência por outros de menor valência; e as cargas negativas variáveis ou dependentes do pH, que se originam principalmente da dissociação dos íons H^+ dos grupos OH^- em argilas do tipo 1:1, como a caulinita; arestas quebradas de argilas silicatadas 2:1; componentes da fração húmica e na superfície dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio cristalinos e amorfos (BRADY,1989; SPOSITO, 1989; PIERZYNSKI; SIMS; VANCE, 1994; SPARKS,1995).

2.2.1 Esmectitas e Vermiculita

São minerais formados por uma folha octaédrica intercalada no permeio de duas folhas tetraédricas, formando uma lamela. Três grupos gerais possuem esta cristalografia básica. Dois deles, esmectita e vermiculita são minerais secundários do tipo expansível, enquanto o terceiro, micas, são minerais primários não expansíveis (GRIM, 1968; SPARKS, 1995).

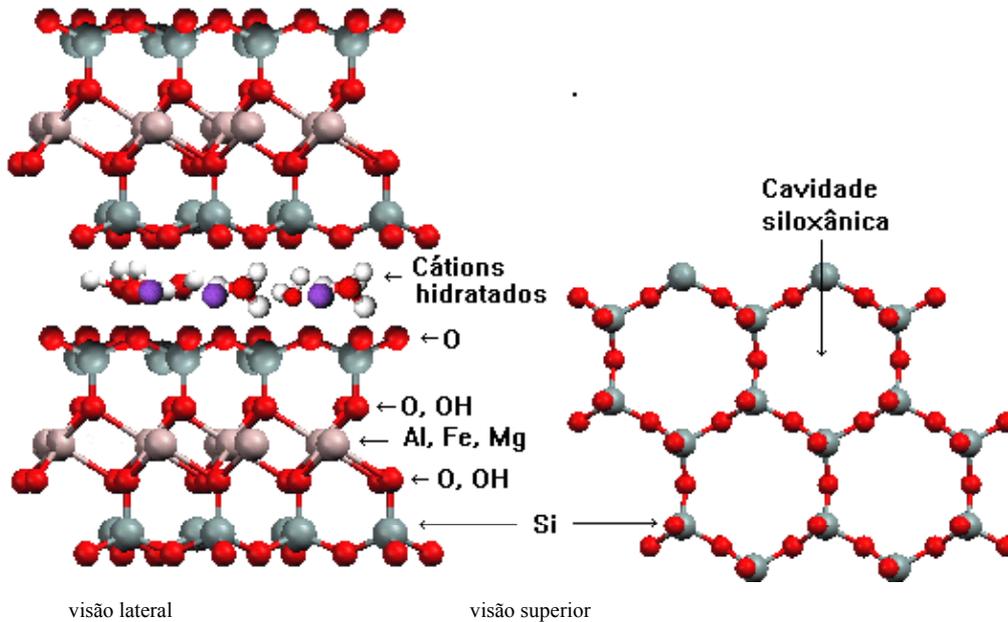
O grupo esmectita, que inclui montmorilonita, beidelita, nontronita e saponita, é notável pela expansão entre as lamelas. A montmorilonita (formulação típica simplificada: $M^{+}_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$) é o membro predominante desse grupo nos solos. As lamelas 2:1 deste mineral são ligadas umas as outras através de forças fracas (nos dois lados da lamela são observados planos de átomos de oxigênio) e separadas por espaçamentos conhecidos como lacunas de Van de Waals. Estas lacunas são populadas por cátions do solo, com diferentes graus de hidratação, atraídos pelas cargas negativas de lamelas adjacentes (Figura 6). Nesse caso, além das forças fracas entre as lamelas, interações com cátions interlamelares e camadas de solvatação desempenham um fator importante para a estabilização desses sistemas (SCHÖLLHORN, 1994).

O número de camadas de hidratação que um cátion leva ao interior da Lacuna de Van der Waals é definida pela razão carga/raio do cátion. Quanto maior a razão, maior o número de camadas de água. A estrutura do composto antes da intercalação é mantida por forças de Van der Waals e após a intercalação, por ligações eletrostáticas (WYPYCH, 2005).

As cargas de superfície nas esmectitas resultam de substituição isomórfica de Al^{3+} por Mg^{2+} na folha octaédrica, no caso da montmorilonita, e da substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} nas folhas tetraédricas, no caso da beidelita. Há, portanto, um saldo de cargas negativas que é satisfeito por cátions que são atraídos por ambas às superfícies interna e externa das lamelas. A capacidade de troca de cátions (CTC) da montmorilonita está em torno de $100 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (TAN, 1993).

O movimento de água e de cátions para os espaços entre as lamelas dos cristais de esmectita expõe uma superfície interna muito grande, que excede de muito a face externa destes minerais. A superfície específica (SE) ou área total de exposição por unidade de massa da montmorilonita é de $700\text{-}800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Então, a alta CTC e superfície específica desse grupo de minerais justificam sua grande atividade.

FIGURA 6 – ESTRUTURA GENÉRICA DA MONTMORILONITA SOB VISÃO LATERAL E VISÃO SUPERIOR, DESTACANDO-SE O ENORME POTENCIAL DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS.



FONTE: WYPYCH (2004).

As vermiculitas do solo são na sua maioria dioctaedrais e possuem características estruturais semelhantes às do grupo esmectita. Apresentam a maior parte da substituição isomórfica nas folhas tetraédricas (Al^{3+} por Si^{4+}), o que responde por grande parte do saldo de cargas negativas destes minerais. A CTC da vermiculita é de aproximadamente $150 \text{ cm}_c \text{ kg}^{-1}$ que excede a da montmorilonita (TAN, 1993). Moléculas de água juntamente com magnésio e outros íons são fortemente adsorvidos nos espaços entre lamelas da vermiculita. Sua expansão com água ou outras moléculas polares é mais limitada que a da montmorilonita (SANTOS, 1989).

Devido às condições favoráveis ao intemperismo no Brasil, a ocorrência desses minerais nos solos é limitada.

2.2.2 Vermiculita com Al-hidroxi entre lamelas (VHE) e Esmectita com Al-hidroxi entre lamelas (EHE)

Nos solos muito intemperizados e ácidos é comum que o alumínio forme polímeros na presença de minerais argilosos silicatados como a vermiculita, devido a sua forte tendência em se rodear de moléculas de água e sofrer hidrólise. A forma $Al[(OH)(HOH)_5^{2+}]$ pode polimerizar e formar as chamadas “ilhas” de polímeros de alumínio presente entre lamelas da vermiculita (vermiculita com hidroxi entre lamelas-VHE) e da esmectita (esmectita com hidroxi entre lamelas-EHE) (SPOSITO, 1989).

Em condições ácidas, a formação de polímeros Al-hidroxi estabiliza minerais 2:1, onde caulinita, gibbsita e VHE são encontrados juntos na fração argila de solos (HARRIS et al. 1988). A estabilidade do VHE será maior ou menor que a da caulinita, dependendo do grau de ocupação pelos polímeros de Al-hidroxi. Contudo, em condições muito ácidas, pode ocorrer desclorotização (solubilização dos polímeros) e transformação de VHE em vermiculita (BARNHISEL; BERTSCH, 1989). As condições favoráveis à formação dos minerais Al-hidroxi entre lamelas são: o meio moderadamente ácido, baixo conteúdo de matéria orgânica, condições de oxidação e freqüentes ciclos de umedecimento e secagem. A formação de “ilhas” Al-hidroxi nos minerais 2:1 reduz a CTC destes minerais, e pode influenciar significativamente no comportamento da troca de íons. Para o VHE a CTC é de aproximadamente $80 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ e a área superficial $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (SPARKS, 1995). Dessa forma, a presença desses minerais na fração argila dos solos altamente intemperizados dos trópicos úmidos é importante para aumentar a capacidade adsortiva desses solos.

2.2.3 Caulinita (Ct)

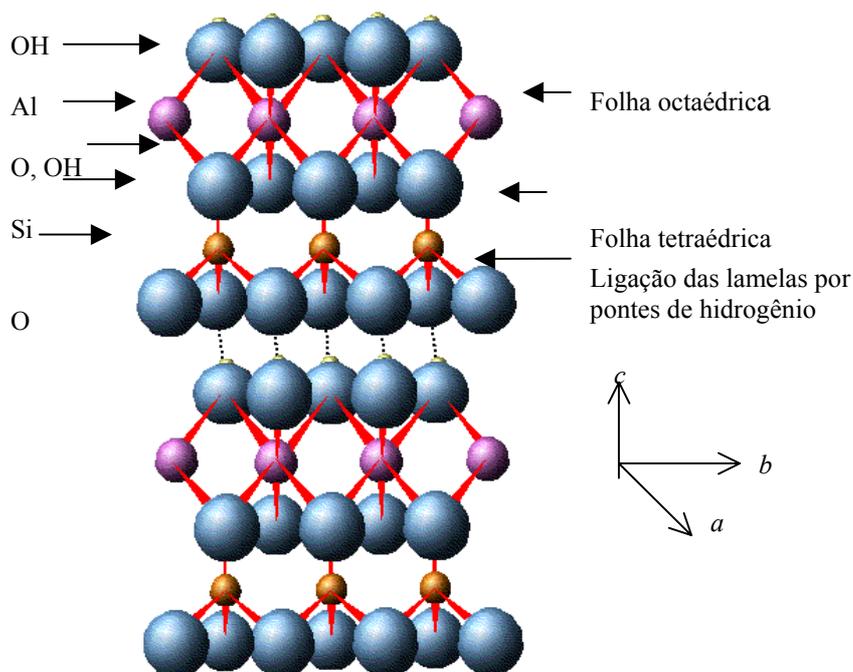
A caulinita (Ct) é o mais importante membro do grupo que inclui a haloisita, nacrita e diquita. A formação deste mineral é favorecida por condições de intenso intemperismo químico e lixiviação dos produtos da dissolução dos minerais, principalmente cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) e sílica. O principal processo de formação de caulinita na fração argila dos solos é por dissolução de minerais primários e re-precipitação do Si e Al a partir da solução do solo. Sob condições de alta temperatura, umidade e lixiviação, é muito comum em saprolitos de solos originados de granito no Brasil, a transformação direta dos feldspatos em

Ct (MELO et al., 2001b). O processo de dessilicização do solo também determina o intemperismo e a transformação de minerais secundários mais ricos em Si (2:1), como aqueles do grupo das esmectitas, em minerais do tipo 1:1 (grupo a que pertence a caulinita) (BESOAIN, 1985).

A Ct é formada pelo empilhamento regular de lamelas 1:1, em que cada lamela consiste de uma folha de átomos de silício coordenados tetraédricamente a oxigênios e uma folha de átomos de alumínio coordenados octaédricamente a oxigênios e grupamentos hidroxila. As lamelas são unidas entre si por ligações do tipo pontes de hidrogênio (Figura 7), as quais envolvem os grupamentos aluminol (Al-OH) e grupamentos siloxano (Si-O), dando uma estrutura fortemente polar, o que limita o mineral à possibilidade de expandir-se e expor suas superfícies internas. Isto resulta em baixa área superficial específica da Ct com valores entre 10 a 20 m² g⁻¹ (GRIM, 1968; FONTES; CAMARGO; SPOSITO, 2001).

As folhas tetraédricas e octaédricas são contínuas nas direções dos eixos cristalográficos *a* e *b* e estão empilhadas umas sobre as outras na direção do eixo cristalográfico *c* (Figura 7).

FIGURA 7 – ESTRUTURA QUÍMICA DA CAULINITA SOB VISÃO LATERAL



A Ct apresenta fórmula estrutural da cela unitária $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, e composição química: SiO_2 465,4 g kg^{-1} ; Al_2O_3 395,0 g kg^{-1} ; H_2O 139,6 g kg^{-1} (DIXON, 1989). Praticamente, não existem substituições por cátions dentro da estrutura cristalina, a qual é eletricamente neutra; os íons alumínio ocupam dois terços das posições octaédricas (dioctaédricas) para neutralizar as cargas residuais dos silicatos. Portanto, a CTC da caulinita é normalmente atribuída às cargas dependentes de pH que surgem das ligações quebradas ao longo das bordas do mineral. Essas cargas aumentam com a redução do diâmetro e da cristalinidade do mineral (aumenta a SE) e com a elevação de pH dos solos. Tipicamente, a Ct apresenta uma CTC de 3 a 15 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (FONTES; CAMARGO; SPOSITO, 2001; BESOAIN, 1985).

Micrografias eletrônicas mostram que a Ct bem cristalizada é constituída por lamelas de perfil hexagonal, que refletem o caráter pseudo-hexagonal da estrutura da Ct, devido ao arranjo hexagonal das unidades constituintes das folhas de silicato e de hidróxido de alumínio. Difração de raios X de lâminas orientadas dessas lamelas mostram que as faces hexagonais são os planos cristalográficos basais (001) (MELO et al., 2001b). O tipo de Ct bem cristalizada e bem ordenada não é comum. A forma hexagonal é comum em depósitos de caulim, mas não em solos mais intemperizados e onde a interferência de outros minerais, matéria orgânica e íons, que não fazem parte da estrutura do mineral, resultam na formação de partículas com formas diferentes da hexagonal (MELO et al., 2001b; DIXON; 1989).

Através da microscopia eletrônica de transmissão, Melo et al. (2001a) observaram que a Ct de diferentes classes de solos do Brasil apresentaram limitado crescimento na direção do eixo cristalográfico *c* em detrimento das direções *a* e *b*, predominando as formas alongadas, arredondadas e subarredondadas com baixa ocorrência de partículas hexagonais. Comportamento semelhante foi observado por outros autores (SINGH; GILKES, 1992; KER, 1995).

Como a desordem estrutural é mais caracterizada em cristais pequenos e em materiais com composição variável, este efeito é bastante pronunciado nos argilominerais e pode ser classificada genericamente como, desordem na distribuição dos cátions, dimensões reduzidas dos cristais, formato dos cristais e falhas de empilhamento (MESTDAGH et al., 1980; BRINDLEY et al., 1986).

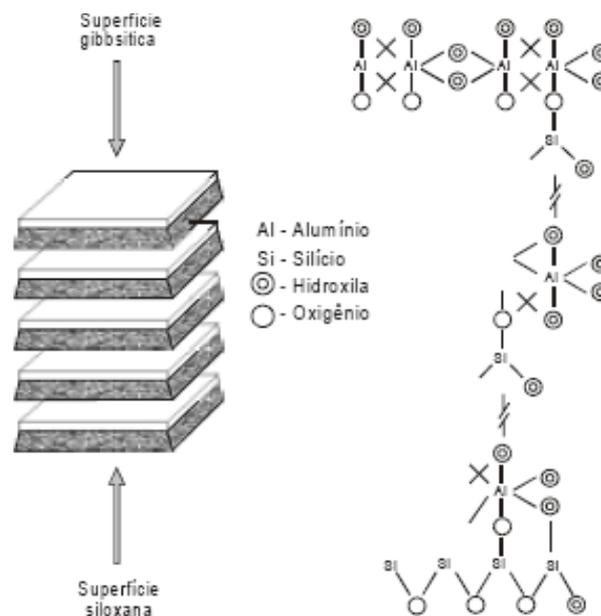
A redução da cristalinidade da Ct se reverte em aspectos práticos, uma vez que o aumento da superfície específica expõe uma maior quantidade de grupos hidroxilas,

responsáveis pela formação das cargas negativas e positivas (CTC e CTA variáveis ou dependentes de pH), o que favorece a adsorção de íons e a retenção de água e interfere na formação e manutenção dos agregados do solo, com reflexos diretos na produção de plantas (SINGH; GILKES, 1992) e na contaminação ambiental (YAVUZ et al., 2003).

A hidratação da superfície da caulinita pode levar a formação de diferentes espécies de superfície, tais como, grupos Al-OH-Al na superfície da folha gibbsítica (folha de octaedros de alumínio) terminal, grupos Al-OH (grupos aluminol) nas bordas quebradas das folhas octaédricas, e grupos Si-OH (grupo silanol) na borda quebrada da folha tetraédrica terminal (superfície siloxana) (FONTES; CAMARGO; SPOSITO, 2001) (Figura 8).

Quando o equilíbrio entre as cargas positivas e negativas de todos os grupos da Ct é atingido (CTC = CTA), diz-se que este valor de pH representa o ponto de carga zero (PCZ) do mineral. De acordo com Brian e Sposito (1997), o PCZ da Ct, normalmente ocorre por volta de pH 3,0, desta forma preponderam cargas negativas na superfície deste mineral em solos ácidos com grau de intemperismo elevado, predominantes no Brasil, o que torna sua presença de extrema importância na adsorção de cátions essenciais ao crescimento das plantas e na retenção de poluentes catiônicos, como os metais pesados.

FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO IDEALIZADA DA ESTRUTURA DA CAULINITA (Ct) MOSTRANDO SUAS DIFERENTES SUPERFÍCIES E SUAS DIVERSAS POSSIBILIDADES DE BORDAS CONFORME FACES EXPOSTAS



FONTE: FONTES et al. (2001)

2.2.4 Hematita (Hm) e Goethita (Gt)

Devido à grande intensidade de intemperização química de rochas e sedimentos das regiões tropicais, ocorre, principalmente uma concentração dos elementos que apresentam menor solubilidade, como ferro e alumínio. Tais elementos se concentram sob a forma de óxidos, hidróxidos ou oxidróxidos que são minerais estáveis em solos com elevado grau de intemperismo. Estes minerais são tão importantes na constituição dos solos quanto os minerais de argila silicatados, e são dominantes na constituição do colóide inorgânico de muitos solos de áreas intertropicais e em particular do trópico úmido (VIEIRA, 1988).

As formas cristalinas mais freqüentes e abundantes dos óxidos de Fe do solo são: goethita (Gt) (α -FeOOH) e hematita (Hm) (α -Fe₂O₃). A Hm e Gt do ponto de vista estrutural se diferenciam basicamente pela presença ou não de água em suas estruturas. Assim, a Hm é um óxido desidratado enquanto que a Gt é um óxido hidratado (SPOSITO, 1989). A Hm é um mineral típico de ambientes bem drenados e mesmo em baixas concentrações, confere aos solos a sua cor vermelha (FONTES, 1988; TORRENT et al., 1993). A Gt é um dos minerais argilosos mais encontrados em solos de clima tropical e em quase todos os tipos de solos nas mais diversas regiões climáticas do globo. A Gt confere a coloração amarela aos solos. (FONTES; CAMARGO; SPOSITO, 2001; SPOSITO, 1989).

A distribuição de Hm e Gt nos solos é bastante variável. Os principais fatores que favorecem a formação de Gt em detrimento a Hm no solo, são os menores teores de ferro no material de origem, as baixas temperaturas, maior grau de umidade e teor de matéria orgânica junto a valores mais baixos de pH (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989).

A Hm e Gt apresentam características mineralógicas distintas como nível de substituição isomórfica (SI) de Fe por Al na estrutura, grau de cristalinidade, tamanho e forma do mineral. Essas características são influenciadas pelo material de origem, estágio de intemperismo e condições biopedoclimáticas (MELO et al., 2001a).

Quanto maior for o grau de substituição isomórfica (SI) de Fe³⁺ por Al³⁺ nos óxidos de ferro, mais fortemente intemperizados, não hidromórficos e ácidos são estes solos, onde a atividade do Al é aumentada pelo baixo valor de pH (TAYLOR, 1987). A substituição isomórfica de Fe³⁺ por Al³⁺ nas estruturas da Hm e Gt diminui a cela unitária destes minerais, e o grau de cristalinidade, devido ao menor raio iônico do Al³⁺ comparado ao Fe³⁺. Schwertmann et al. (1979) e Schwertmann (1985), trabalhando com óxidos de ferro sintéticos, estabeleceram o limite de 330 e 170 mmol mol⁻¹ de SI na Gt e Hm, respectivamente. Essa

relação é exatamente igual a possível relação 2:1 preconizada para as substituições de Gt e Hm coexistentes em uma amostra, a qual é baseada na capacidade teórica da Gt de poder acomodar duas vezes mais Al^{3+} em sua estrutura que a Hm (SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985). A SI pode elevar muito a área superficial (SE) da Gt, podendo alcançar até $110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (FONTES; WEED, 1991), o que proporciona uma eficiente superfície de adsorção para muitos cátions da solução do solo, como os metais pesados (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). Melo et al. (2001a), estudando propriedades químicas e cristalográficas dos sedimentos do Grupo Barreiras no Espírito Santo e Latossolo Amarelo em Roraima, encontraram valores médios de SE para Gt, de 58,1 e 37,1 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

Como indicativo do grau de cristalinidade da Gt, pode ser usada a largura à meia altura (LMH) da reflexão (111) do mineral, estando os menores valores de LMH (111) associados à Gt de maior grau de cristalinidade, ou seja, menor presença de alumínio na estrutura (FITZPATRICK; SCHWERTMANN, 1982).

Os valores da dimensão média dos cristais (DMC) é outra maneira de se obter informações sobre o crescimento dos cristais. Melo et al. (2001 a) estudando as características dos óxidos de ferro e alumínio para algumas classes de solos, observaram valores do DMC (111) e DMC (110) similares para Gt, confirmando a isodimensionalidade observada em goethitas de solos dos trópicos úmidos (SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985). Em solos, a morfologia da Hm pode variar de formas mais laminares, para melhores condições de cristalização, a formas mais isodimensionais, no caso de ambientes menos propícios a melhor cristalização (FONTES; WEED, 1991). Maiores valores de DMC estão relacionados aos menores valores de área superficial (SE).

Segundo Fontes, Camargo e Sposito (2001), em função dos vários grupos hidroxila (OH^-) de superfície (coordenação com um, dois ou três átomos de Fe e ligação de dois grupos OH^- que se ligam a um átomo de Fe) na Gt e Hm, a morfologia e as faces expostas desses minerais são importantes no desenvolvimento de cargas em ambiente aquoso. O oxigênio do grupamento OH compartilha um par de elétrons com o átomo de hidrogênio que é dissociável, o que permite reagir tanto com ácidos quanto com bases, dando aos óxidos de ferro, em geral, um caráter anfótero. O grupamento OH de coordenação simples é o mais reativo, e os grupamentos de coordenação dupla e tripla parecem ser relativamente inertes. Isto se deve, porque o grupamento de coordenação simples é o único efetivamente sujeito a protonação, portanto, o desvio da nuvem eletrônica do oxigênio será maior em direção aos dois hidrogênios, o que enfraquece a ligação covalente do metal superficial com o oxigênio. Isto

não acontece com a hidroxila de coordenação dupla e nem tripla, pela maior dificuldade dessas serem protonadas. Esse mesmo conceito se aplica também a gibbsita (Gb), principal hidróxido de Al dos solos (Figura 9).

Pares de hidroxilas de coordenação simples, que estão envolvidas em adsorção específica (não existe molécula de água entre o adsorvido e o grupo funcional de superfície do óxido) de fosfato e outros íons, ocorrem em todas as faces da Gt, mas, não em todas as faces da Hm (FONTES et al., 2001).

Já na forma amorfa, o principal óxido de Fe do solo é a Ferridrita ($5 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), precursora essencial da Hm. Sob condições de clima quente e úmido, que favorecem a intemperização do solo e maior mineralização da matéria orgânica, ocorre maior liberação e menor complexação do ferro, intensifica-se então a formação de ferrihidrita, (SCHERTMANN, 1988). Óxidos amorfos têm grande facilidade em complexar metais pesados pois tem elevada CTC decorrente da sua grande área superficial, por conta das reentrâncias que possuem na sua estrutura (MELO et al., 2001a).

2.2.5 Gibbsita (Gb)

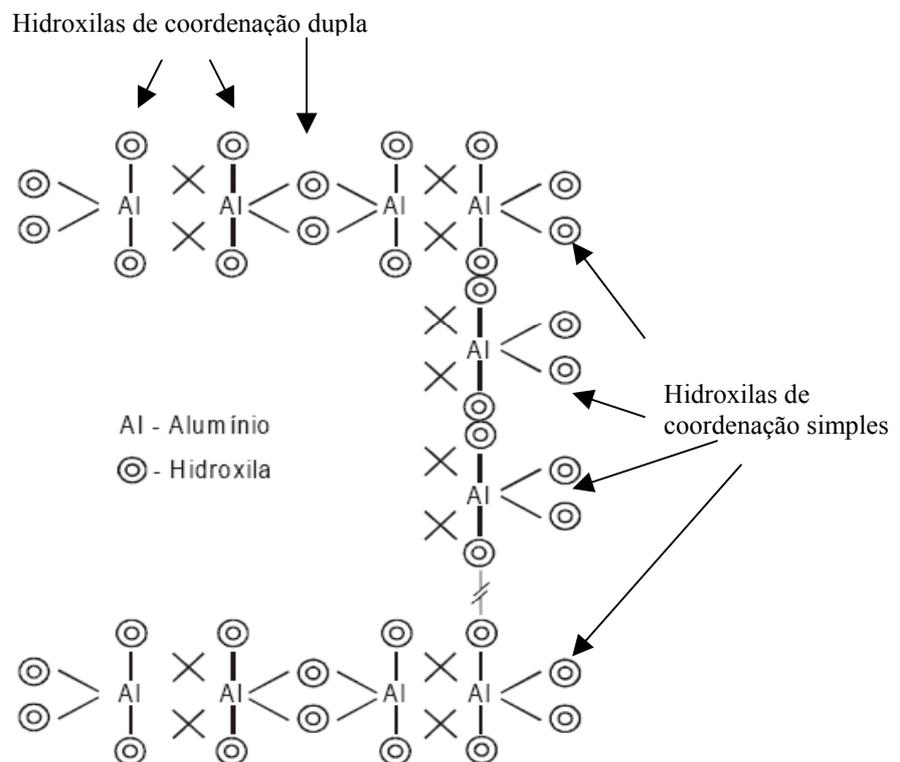
O mineral cristalino gibbsita (Gb) é o óxido de alumínio mais abundante nos solos, ocorrendo principalmente nos solos de regiões tropicais e subtropicais. Pode se originar de minerais primários silicatados como o feldspato (KAlSi_3O_8) que são intemperizados diretamente à gibbsita pela intensa remoção de sílica. (FURIAN et al., 2002; ALLEONI; CAMARGO, 1995).

A composição da Gb é usualmente formulada como $[\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3]$ e sua estrutura é formada por empilhamento da unidade básica constituída por dois planos de hidroxila em empacotamento denso hexagonal, com o íon Al^{3+} na coordenação seis, ocupando duas de cada três possíveis posições octaédricas (Figura 9). Os grupos hidroxila de uma camada são quase diretamente opostos aos grupos hidroxila da camada adjacente e as camadas são unidas por ligações de hidrogênio entre hidroxilas (TAN, 1993). O crescimento deste mineral é mais intenso nas direções dos eixos cristalográficos X e Y, com limitado crescimento na direção do eixo Z. Isso é atribuído à forte ligação Al-OH-Al dentro da folha dioctaedral e a ligação relativamente fraca de pontes hidrogeniônicas entre as folhas e, quando bem cristalizada, apresenta normalmente a forma de placas hexagonais (HSU, 1989).

Semelhantemente a Hm e Gt, também na Gb o desenvolvimento de cargas e as reações de superfície serão governadas pela protonação ou desprotonação, de hidroxilas em coordenação simples (grupo OH ligado a somente um Al), e que são as únicas sujeitas a protonação na face (100) da Gb. Na superfície das faces (001) da Gb não há grupos OH⁻ com valência insatisfeita, pois as hidroxilas são de coordenação dupla, onde cada grupo OH⁻ é coordenado por dois íons Al³⁺ (Figura 9) (FONTES et al., 2001).

Segundo Fontes, Camargo e Sposito (2001), o que se sabe a respeito da morfologia da gibbsita em solos brasileiros, é a presença de formas subarredondadas e prismáticas, tendo esta última muito maior influência nas reações de superfície e desenvolvimento de carga pela maior presença de hidroxilas de coordenação simples. O estudo do diâmetro médio do cristal (DMC) consiste importante parâmetro para definir a morfologia dos cristais e conseqüentemente a capacidade de adsorção de íons pelo mineral. O DMC da Gb, estudada por Melo et al. (2001), foi maior que o DMC dos óxidos de Fe e revelou a forma de placas retangulares para a Gb da fração argila.

FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA GIBBSITA, EVIDENCIANDO SUAS SUPERFÍCIES EXTERNAS.



FONTE: FONTES et al. (2001)

2.3 METAIS PESADOS (Cr, Ni, Cu, Zn e Pb)

A expressão “metal pesado”, normalmente associado com poluição e toxicidade, na verdade aplica-se a elementos químicos com peso específico maior que 6 g.cm^{-3} e engloba metais, semi-metais e mesmo ametais como o selênio (FERREIRA et al., 2001). Porém, alguns destes metais pesados em pequenas proporções são essenciais á vida de organismos como, por exemplo, cobre, ferro, manganês e níquel, mas, quando estes elementos apresentam-se em grandes concentrações na solução do solo podem alcançar níveis tóxicos às plantas e aos organismos (FERREIRA;CRUZ, 1991). Uma alternativa à utilização da expressão “metal pesado” é “metal tóxico”, porém, este é mais restrito e engloba somente elementos não essenciais aos organismos como o chumbo, cádmio, mercúrio, arsênio, tálio e urânio (ALLOWAY, 1993). O termo “metal traço” ou “elemento traço”, na química analítica quantitativa é reservado para designar concentrações ou teores de qualquer elemento menores que 0,1% em solos e plantas, e é utilizado por alguns autores para se referir a “metal pesado” (MALAVOLTA, 1994). Neste trabalho, é adotado o termo “metal pesado” por ser mais amplamente reconhecido para designar metais poluentes do ar, água, solo, alimentos e forragens. Como cita Malavolta (1994), na lista de metais pesados estão com maior frequência os seguintes elementos: cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco, cobalto, níquel, vanádio, alumínio, prata, cádmio, cromo, mercúrio e chumbo.

Os metais pesados são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Normalmente apresentam-se em concentrações muito pequenas, associados com outros elementos químicos, formando minerais em rochas (ALLOWAY, 1993). A concentração total inicial dos metais pesados no solo depende, entre outros fatores, do material de origem e do processo de formação do mesmo (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

O Cromo é um metal duro e cristalino, de coloração cinza-azulado, tem número atômico 24, peso atômico 51,9961u e densidade de $7,19 \text{ g cm}^{-3}$ a 300K (HARRIS, 2001). Embora existam muitos estados de oxidação do cromo na natureza, apenas as formas trivalente Cr (III) e hexavalente Cr (VI) são consideradas de importância biológica. Em ambientes aquáticos, o Cr (VI) está presente predominantemente em forma solúvel. Em solos, o Cr (III) é relativamente imóvel devido à sua forte capacidade de adsorção nesse meio. Em contraste, o Cr (VI) é altamente instável e móvel, visto que não é facilmente adsorvido nos solos em condições naturais (ALLOWAY, 1993).

Na maioria dos solos o cromo ocorre em baixas concentrações, de 2 a 60 mg kg⁻¹. Os estados de oxidação mais comuns para o cromo nos solos são: o cromo trivalente, Cr (III), e o cromo hexavalente, Cr (VI). As formas de Cr (VI) nos solos são os íons: HCrO₄⁻ e CrO₄²⁻ em valor de pH igual ou inferior a 6,5 e Cr₂O₇²⁻ em valor de pH inferior 6,0. Estas formas de cromo hexavalente representam as de maior mobilidade em solos e sedimentos, e são tóxicas para os organismos. De modo contrário, o Cr (III), é a forma menos móvel nos solos e mais fortemente adsorvida na superfície das partículas coloidais dos solos e sedimentos. A solubilidade do Cr (III) decresce com valores de pH próximo a 4,0 e, ocorre completa precipitação em forma de hidróxidos quando o pH se eleva a 5,5 (McLEAN; BLEDSOE, 1992; ALL OWAY, 1993; ROSS, 1994).

Os processos de redução e oxidação do cromo afetam a especificidade e, conseqüentemente, a biodisponibilidade e toxicidade do cromo nos solos. Alguns dos fatores que favorecem a redução de Cr (VI) para Cr (III) nos solos são: a presença de matéria orgânica e a acidez do solo (McLEAN; BLEDSOE, 1992; ALLOWAY, 1993). A oxidação do Cr (III) para Cr (VI) ocorre nos solos ricos em óxidos de manganês em pH superior a 5,5. Neste caso, os óxidos de manganês facilmente redutíveis no solo, funcionam como receptores de elétrons, atuando como ponte entre o Cr (III) e o O₂ da atmosfera (McLEAN; BLEDSOE, 1992; ALL OWAY, 1993).

Sabe-se que o Cr (III) é um metal pesado essencial para animais e o Cr (VI) é não-essencial e tóxico em baixas concentrações. Portanto, visto que os processos de oxidação podem resultar na formação de Cr (VI), atividades antropogênicas que liberam o Cr (III) ou o Cr (VI) são igualmente indesejáveis (ALLOWAY, 1993).

A absorção de cromo por via cutânea depende do tipo de composto, de sua concentração e do tempo de contato. O cromo absorvido permanece por longo tempo retido na junção dermo-epidérmica e no estrato superior da mesoderme. A maior parte do cromo é eliminada através da urina, sendo excretada após as primeiras horas de exposição. Os compostos de cromo produzem efeitos cutâneos, nasais, bronco-pulmonares, renais, gastrointestinais e carcinogênicos (WHO, 1994).

O níquel tem número atômico 28, peso atômico 58,693u e de densidade 8,90 g cm⁻³ a 300K (HARRIS, 2001). Tem como principal origem geoquímica as rochas magmáticas (máficas e ultramáficas) que contém até 3.600 mg kg⁻¹ do elemento. As rochas alcalinas e sedimentares apresentam baixos teores do metal. O níquel também pode ser incorporado ao

solo através do uso de calcários e fertilizantes fosfatados, que podem conter teor do metal de até 300 mg kg⁻¹ (ALLOWAY, 1993).

O pH do solo é o fator mais importante na distribuição de níquel na fase sólida e solução do solo. Quando o valor de pH do solo for igual ou superior a 6,0, prevalecem as formas insolúveis de níquel. Em condições aeróbias e pH inferiores a 9 o níquel se complexa com hidróxidos, carbonatos, sulfatos e ligantes orgânicos e, em ambientes reduzidos forma sulfitos insolúveis (ALLOWAY, 1993).

O níquel está normalmente presente em tecidos humanos e sob condições de exposição crônica pode provocar irritações na pele e olhos, dermatite, sinusite, renite, perfurações no septo nasal e asma, como têm sido reportado em exposição ocupacional de trabalhadores de refinaria e siderúrgicas. Há falta de evidências com relação a carcinogenicidade (WHO, 1994).

O cobre é um metal avermelhado, dúctil e maleável, bom condutor elétrico e de calor; tem número atômico 29, peso atômico 63,546 e densidade de 8,96 g cm⁻³ (HARRIS, 2001). Ocorre como um metal natural em várias formas minerais, principalmente cuprita e malaquita (ALLOWAY, 1993). O estado de valência mais comum é o Cu²⁺, podendo também existir nas formas iônicas Cu⁰ e Cu⁺ (MALAVOLTA, 1994; FIGUEIREDO, 2000). É indispensável para o desenvolvimento de plantas superiores, sendo classificado como micronutriente e atua praticamente em todas as suas vias metabólicas. Em concentrações elevadas na fase trocável do solo, observam-se efeitos tóxicos nos tecidos vegetais das plantas. A dinâmica do cobre em solos é complexa, sendo afetada por inúmeros fatores entre os quais a composição química, física, mineralógica, a quantidade de matéria orgânica e pH do solo. O cobre é também o elemento que forma complexos mais fortes com os materiais húmicos do solo (COSTA, 2001).

Em solos argilosos e com maiores valores de pH o cobre apresenta baixa mobilidade, devido às reações de adsorção e precipitação (QUINÁGLIA, 2001).

Não existem muitos casos sobre os efeitos agudos do cobre. Entre os existentes pode-se citar: queimação gástrica, náuseas, vômitos, diarreia, lesões no trato gastrointestinal e anemia hemolítica. Enquanto efeito crônico é raramente reportado, com exceção do Mal de Wilson, responsável pelo acúmulo de cobre no fígado, cérebro e rim (CETESB, 2001b).

O zinco tem número atômico 30, peso atômico 65,39u e densidade de 7,14 g cm⁻³. Está presente em grande quantidade nas rochas magmáticas em concentrações que variam de 40 mg kg⁻¹ nas rochas ácidas (granitos) e 100 mg kg⁻¹ em basaltos. Em xistos argilosos e

sedimentos argilosos as concentrações podem variar de 80 a 120 mg kg⁻¹, em arenitos calcários e dolomitos geralmente as concentrações são baixas (10 a 30 mg kg⁻¹) (ALLOWAY, 1993).

Nos solos e sedimentos, em condições de pH igual a 7,7 o zinco se hidrolisa e é facilmente adsorvido pela argila, carbonatos ou óxidos (McLEAN; BLEDSOE, 1992; ALLOWAY, 1993). A solubilidade do zinco aumenta com a diminuição do pH em condições aeróbias e nas condições anaeróbias forma ZnS na faixa de pH 1 a 14. Este metal se adere rapidamente a muitos ligantes orgânicos, principalmente na presença de compostos de nitrogênio e enxofre doadores de elétrons (QUINÁGLIA, 2001; CETESB, 2001b). O zinco é elemento essencial ao metabolismo humano, de animais e plantas superiores. Atribui-se a ele, normalmente, funções enzimáticas, síntese de proteínas e metabolismo de carboidratos. O zinco é considerado um metal de baixa toxicidade por não provocar deficiências profundas; porém, sua ingestão excessiva pode provocar distúrbios gastrointestinais e diarreia (ALLOWAY, 1993).

As rochas magmáticas ácidas (teor de sílica > 66%) e sedimentos argilosos são os principais materiais de origem que contém Pb, mas esse elemento também pode estar presente em pequena quantidade em sedimentos calcários (ALLOWAY, 1993). Sua concentração em rochas magmáticas ácidas e em sedimentos argilosos varia de 10 a 40 ppm, nas rochas ultramáficas (mais de 90% de minerais que contém ferro e magnésio) e nos sedimentos calcários varia de 0,1 a 10 ppm. As fontes naturais de chumbo (erosão geológica e emissão vulcânica) produzem em torno de 19 mil ton/ano e as antropogênicas (mineração e fundição) são estimadas em 400 mil ton/ano (MALAVOLTA, 1994). O número atômico do chumbo é 82, peso atômico 207,19 u e densidade de 11,4 g cm⁻³ (HARRIS, 2001).

O chumbo apresenta-se em dois estados de oxidação: Pb²⁺ e Pb⁴⁺ (HARRIS, 2001). O íon estável do chumbo é a espécie Pb²⁺ que é pouco móvel no solo, enquanto as formas orgânicas como Pb-tetraetila, trietila e dietila são extremamente móveis no solo e chegam rapidamente às raízes da plantas (BAIRD, 2002).

Os valores de pH e Eh influenciam as diversas formas de Pb nos solos. O PbO₂ se forma em altas condições de oxidação e em qualquer faixa de pH; os PbSO₄, PbSO₃ e Pb(OH)₂ ocorrem em condições de oxidação baixa e pH, respectivamente, até 6, de 6 a 10, e de 10 a 14; o PbS na interface entre os ambientes oxidantes e redutores e pH variável; e Pb em ambiente redutor e pH variável (ALLOWAY, 1993; ROSS, 1994; GUILHERME, 2003).

Segundo Kabata-Pendias e Pendias (1992), as características geoquímicas do Pb algumas vezes se assemelha ao grupo dos metais alcalinos terrosos, o que faz com que o chumbo tenha habilidade para substituir K, Ba, Sr e mesmo o Ca em minerais e sítios de adsorção.

Horizontes superficiais dos solos têm grande afinidade para acumular Pb proveniente de deposições atmosféricas ou de fontes industriais e agrícolas devido principalmente a sua baixa solubilidade e forte adsorção ao solo (ALLOWAY, 1993; PIERANGELI, 1999).

Segundo vários autores (ALLOWAY, 1993; KABATA-PENDIAS E PENDIAS, 1992; CETESB, 2001b) os níveis de chumbo considerados tóxicos nos solos variam de 100 a 500 mg kg⁻¹.

Atualmente, as principais fontes de chumbo para o ambiente são constituídas pelo chumbo residual presente nas imediações das estradas na forma de partículas de aerossóis e pó; cinzas de processo de fundição; fabricação, reciclagem e venda de baterias e fumaça de cigarros. O chumbo está presente em forma de óxido plumboso (PbO) no esmalte amarelo para pintar cerâmicas desde a época dos antigos egípcios até hoje, e, vários sais de chumbo têm sido usados como pigmentos há milênios, visto que oferecem cores estáveis e brilhantes (BAIRD, 2002). O pigmento amarelo usado nas tintas empregadas nos ônibus escolares e nas faixas das estradas é o cromato de chumbo (PbCrO₄) e o pigmento vermelho brilhante de óxido duplo de chumbo (Pb₃O₄) é usado em tintas resistentes à corrosão. Os pigmentos de chumbo são usados para produzir as cores nas ilustrações das revistas nas embalagens de alimentos (BAIRD, 2002).

Os efeitos do chumbo no homem dependem da intensidade e da duração da exposição, e pode causar uma variedade muito grande de efeitos como: efeitos subcelulares a mal funcionamento geral do corpo, de inibição de enzimas a mudanças morfológicas e a morte. Os primeiros sintomas são a fadiga, anemia e desordens neurológicas, e os efeitos crônicos produzem sintomas como: a perda de apetite; constipação; anemia; fraqueza; cólicas e dores musculares e nas juntas; hipertensão; disfunção renal, mal formações congênitas; danos ao sistema nervoso periférico (MOREIRA; MOREIRA, 2004).

2.3.1 Formas Químicas de Metais Pesados nos Solos

O solo é um sistema complexo, em equilíbrio, formado pelas fases: sólida, constituída de partículas minerais e matéria orgânica; porosa, ar e solução; viva, constituída dos

organismos. Na íntima relação que compõe todas estas fases pode-se encontrar os metais pesados distribuídos de diversas maneiras no solo (SPARKS, 1995):

- a) na forma de íons dissolvidos na solução do solo;
- b) na forma de íons adsorvidos às cargas negativas da fase sólida do solo (de origem orgânica ou inorgânica), podendo ser trocados por outros íons da solução do solo;
- c) na forma de íons mais fortemente ligados aos sítios de troca (adsorção específica);
- d) formando quelatos insolúveis com ligantes orgânicos ou organominerais;
- e) oclusos em óxidos de ferro, alumínio ou outros sais insolúveis;
- f) incorporados aos microorganismos e seus resíduos biológicos;
- g) incorporados à rede cristalina de minerais silicatados, primários ou secundários.

Os metais em formas solúveis, dissolvidos na solução do solo, ou nas formas trocáveis, adsorvidos eletrostaticamente às cargas do solo, apresentam grande potencial de poluição ambiental e estão prontamente disponíveis às plantas e microorganismos. Os metais adsorvidos covalentemente a sítios específicos, onde a reação envolve alta energia de ligação, têm a liberação muito mais limitada que na forma trocável. Os metais precipitados, oclusos e formando quelatos pouco solúveis com a matéria orgânica não estão disponíveis, mas podem passar para a solução do solo pela mineralização dos ligantes orgânicos ou por mudanças drásticas do potencial hidrogeniônico ou do potencial redox. Os metais que fazem parte da rede cristalina de silicatos não são disponíveis. Essa distribuição das espécies químicas deve sempre ser levada em conta na avaliação da biodisponibilidade e do potencial de contaminação do ambiente por esses metais (ALLOWAY, 1993), o que evidencia que a determinação dos teores totais de metais em um solo ou em qualquer outra matriz não avalia o real risco de exposição a esses metais.

2.3.1.1 Fatores que influenciam as formas químicas de metais pesados no solo

Os metais pesados mudam sua espécie química no solo por diferentes vias e diversos níveis de energia, resultando em maior ou menor reversibilidade das reações e, conseqüentemente, com maior ou menor facilidade de alteração da espécie química apresentada. Deve-se considerar que características e propriedades específicas de cada tipo de solo (Tabela 4) podem afetar a adsorção e movimentação destes contaminantes no solo e na água, e, conseqüentemente sua biodisponibilidade de acordo com as espécies químicas predominantes (ALLOWAY, 1993).

TABELA 4 – PRINCIPAIS ESPÉCIES QUÍMICAS DE Cr, Ni, Cu, Zn e Pb EM SOLOS ÁCIDOS OU ALCALINOS

METAL	SOLOS ÁCIDOS	SOLOS ALCALINOS
Cr	$\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, HCrO_4^- , CrO_4^{-2}	$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$
Cu	org, Cu^{2+} , CuCl^+	CuCO_3 , org, CuHCO_3^+
Ni	Ni^{2+} , NiSO_4 , NiHCO_3^+ , org	NiCO_3 , NiHCO_3^+ , Ni^{2+}
Pb	Pb^{2+} , org, PbSO_4 , PbHCO_3^+	PbCO_3 , PbHCO_3^+ , org, $\text{Pb}[(\text{CO})_3]_2^{-2}$, PbOH^+
Zn	Zn^{+2} , ZnSO_4 , org	ZnHCO_3^+ , ZnCO_3 , org, Zn^{+2} , ZnSO_4

FONTE: Adaptado de GUILHERME et al.(2003) e ROSS (1994).

NOTA: “org” significa que o elemento pode estar na forma orgânica

Segundo Pierzynski, Sims e Vance (1994) são os seguintes fatores que determinam a maneira como estes metais podem estar presentes no solo:

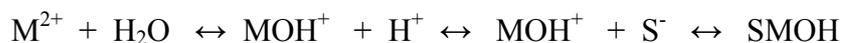
- propriedades de cada metal;
- propriedades do solo como: potencial hidrogeniônico (pH); potencial redox; textura; mineralogia das argilas; capacidade de troca catiônica (CTC); quantidade e natureza dos componentes orgânicos da fase sólida e da solução, competição de outros metais pelos sítios de adsorção e quelação, temperatura do solo e atividade microbiana.

O pH influi direta ou indiretamente em todos os outros fatores citados anteriormente. A maior parte da CTC do solo é devida à desprotonação de grupamentos ácidos da matéria orgânica e da superfície de minerais do tipo 1:1 e de óxidos de ferro e alumínio, apresentando valores crescentes com o aumento do pH (SPOSITO, 1989; PIERZYNSKI, SIMS e VANCE, 1994).

A capacidade de troca catiônica (CTC) é um indicativo potencial do solo na adsorção de metais pesados, entretanto, devem ser levados em consideração outros fatores como a seletividade do metal, concentração de outros cátions, pH e atividade iônica da solução (ROSS, 1994).

Dois mecanismos têm sido usados para descrever a adsorção de metais pesados nas superfícies das partículas coloidais do solo (McBRIDE, 1989): adsorção não específica e adsorção específica. No caso da adsorção não específica, o complexo é considerado de esfera externa, porque existe uma molécula de água entre o grupo funcional de superfície e o íon aderido por forças eletrostáticas, sendo esta complexação um processo rápido, reversível e influenciado pela força iônica da solução envolvente (RIBEIRO FILHO, 2003).

Na adsorção específica, o metal é fortemente retido pela superfície do mineral através de uma ligação com forte caráter covalente, que se dá em função da facilidade do cátion metálico em sofrer hidrólise e que pode ser descrito pela reação (PIERANGELI, 1999):



Onde M é o íon metálico e S representa a superfície do mineral. Na primeira reação, o metal é hidrolizado e produz próton. Subseqüentemente, o metal hidrolizado é adsorvido pela superfície do mineral. Neste caso, os íons perdem a água de hidratação parcial ou totalmente formando complexos de esfera interna (onde não existe molécula de água entre o adsorvido e o grupo funcional de superfície) com a superfície de óxidos de ferro, de alumínio, aluminossilicatos do tipo 1:1, como a caulinita, que apresentam um grupo funcional similar como sítio de adsorção, ou seja, um OH⁻ ou uma molécula de H₂O com valência insatisfeita, ligada a um íon metálico da rede cristalina. Este tipo de ligação formada é normalmente mais lenta, comparada à adsorção eletrostática ou complexo de esfera externa, no geral, não é reversível e a adsorção por este mecanismo é pouco afetada pela concentração iônica da solução envolvente (RIBEIRO FILHO, 2003; SPARKS, 1995).

Os complexos formados entre os metais pesados e a fração orgânica do solo podem ser solúveis ou não, e a solubilidade de tais complexos depende da natureza dos ligantes orgânicos. Os complexos metálicos com ácidos fúlvicos, proteínas e aminoácidos livres são, em geral solúveis, enquanto os formados com ácidos húmicos são insolúveis. A quantidade máxima de cada metal, pode ser calculada em função aproximada do número de grupos carboxílicos existentes nos ácidos húmicos e fúlvicos. A fração solúvel da matéria orgânica pode se tornar insolúvel quando forma complexos organominerais com a fração argila. Nesse tipo de reação os íons metálicos funcionam como ponte entre a fração orgânica e a mineral, sendo assim imobilizados (TAN, 1993; ALLOWAY, 1993).

Na forma de carbonatos (CO₃⁻²), sulfatos (SO₄⁻²), fosfatos (PO₄⁻³) e hidróxidos (OH⁻), entre outros, os metais pesados podem formar os precipitados diretamente com estes ânions, ou ainda podem ser co-precipitados junto à componentes pouco solúveis de Ca, Mg, Fe e Al, conforme estes vão sendo formados. Existe a possibilidade dos metais pesados serem adsorvidos na superfície amorfa destes precipitados, podendo passar para a forma trocável ou covalentemente adsorvidos, quando as camadas superficiais se cristalizarem (ALLOWAY, 1993).

A dinâmica das reações no ambiente é muito grande, de maneira que provavelmente ocorra no sistema uma coexistência entre as formas de metais pesados, bem como, alterações

constantes nestas. Por exemplo, a adsorção de compostos orgânicos insolúveis em minerais de argila, que apresenta forças de ambos adsorventes agindo sobre os metais. Outro exemplo é um metal presente inicialmente na forma trocável, ser, com o tempo, adsorvido especificamente (McBRIDE, 1994).

As principais alterações a que estão sujeitos alguns metais pesados em solos, e que afetam a sua mobilidade, estão representadas na Tabela 5.

Reconhecer as reações que comandam o comportamento destes metais no solo e principalmente os processos que conduzem à sua solubilização e conseqüente disponibilidade é importante para avaliar os impactos que estes metais podem provocar no meio ambiente (MATTIAZZO; ANDRADE, 2000).

TABELA 5 – MOBILIDADE RELATIVA DE ALGUNS METAIS NO SOLO

ELEMENTO	BASE PARA MOBILIDADE	MOBILIDADE RELATIVA
Cd(II)	Cátion é adsorvido moderadamente em óxidos metálicos e argilas	M
	Forma carbonato insolúvel e sulfeto precipita	B
Cr(III)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas	B
	Forma precipitado insolúvel do óxido do metal	B
Cr(VI)	Oxiânion é adsorvido moderadamente em óxidos metálicos a baixo pH	M
	Adsorção mais fraca a pH alto	A
Cu(II)	Cátion é adsorvido fortemente em húmus, óxidos metálicos e argilas	B
	Forma óxidos metálicos insolúveis e sulfetos	B
	Forma complexos insolúveis a pH alto	M
Ni(II)	Cátion se comporta de modo semelhante ao Cu(II)	B
Zn(II)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas; forma sulfetos insolúveis	B
	A baixo pH, é adsorvido fracamente, forma complexos solúveis em pH alto	A

FONTE: Adaptado de GUILHERME et al. (2003).

NOTA: Letras indicam mobilidade relativa: B = baixa; M = média; A = alta.

2.3.1.2 Especificação química de metais pesados em solos

A extração seqüencial de metais pesados em solos e sedimentos é um método de especificação química destes elementos. No método de extração seqüencial, uma mesma amostra é submetida a uma série de extrações contínuas, em frações definidas, cujo poder de extração aumenta a cada fração. O extrator atua modificando as propriedades que influem fortemente na interação do metal com a fase sólida, promovendo a sua solubilização para que possa ser dosado por um método analítico conveniente. Dessa forma, obtêm-se informações a respeito das frações químicas (porção do metal que é extraída por um reagente específico), sendo as fases (espécie química de metal que um reagente deve extrair) inferidas das primeiras. Tais métodos indicam, de acordo com o ambiente, as variações temporais e espaciais das frações, possibilitando a avaliação do potencial tóxico de cada elemento (SPOSITO et al., 1982).

Basicamente existem três tipos de extratores químicos: ácidos, quelantes e salinos. Ainda existem alguns extratores que são combinados, tendo em sua composição dois ou mais reagentes representantes das categorias anteriores. O princípio de extração com as soluções ácidas baseia-se na dissolução dos minerais de argilas, o que dificulta a definição das formas extraídas (RIBEIRO FILHO, 2003). As soluções diluídas de ácidos fortes, como Melich-1 (EMBRAPA, 1999), removem os metais da solução do solo, dos sítios de troca e parte daqueles complexados ou adsorvidos.

Os agentes quelantes combinam-se com o íon metálico em solução, formando complexos solúveis e diminuindo sua atividade iônica na solução do solo. Conseqüentemente, os íons se desorvem da superfície do solo ou dissolvem da fase sólida para restabelecer o equilíbrio das formas iônicas na solução. Os quelantes são usados para extrair maiores quantidades dos teores lábeis dos metais, porém sem dissolver as formas não lábeis. Já as soluções salinas extraem preferencialmente os metais dos sítios de troca iônica do solo, além dos metais existentes na solução (ABREU et al., 2002).

As frações da especificação são definidas operacionalmente pelas propriedades químicas dos extratores usados, daí uma das limitações intrínsecas do método. Por exemplo, apesar do relativo sucesso do Melich-1 como extrator para metais pesados, este extrator pode superestimar os teores lábeis devido principalmente à dissolução de metais associados a carbonatos. O DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético) pode ter sua capacidade quelante esgotada em solos com teores elevados de metais pesados (RIBEIRO FILHO, 2003). Os extratores salinos são bem mais fracos que os anteriores, e a principal restrição ao seu uso é a

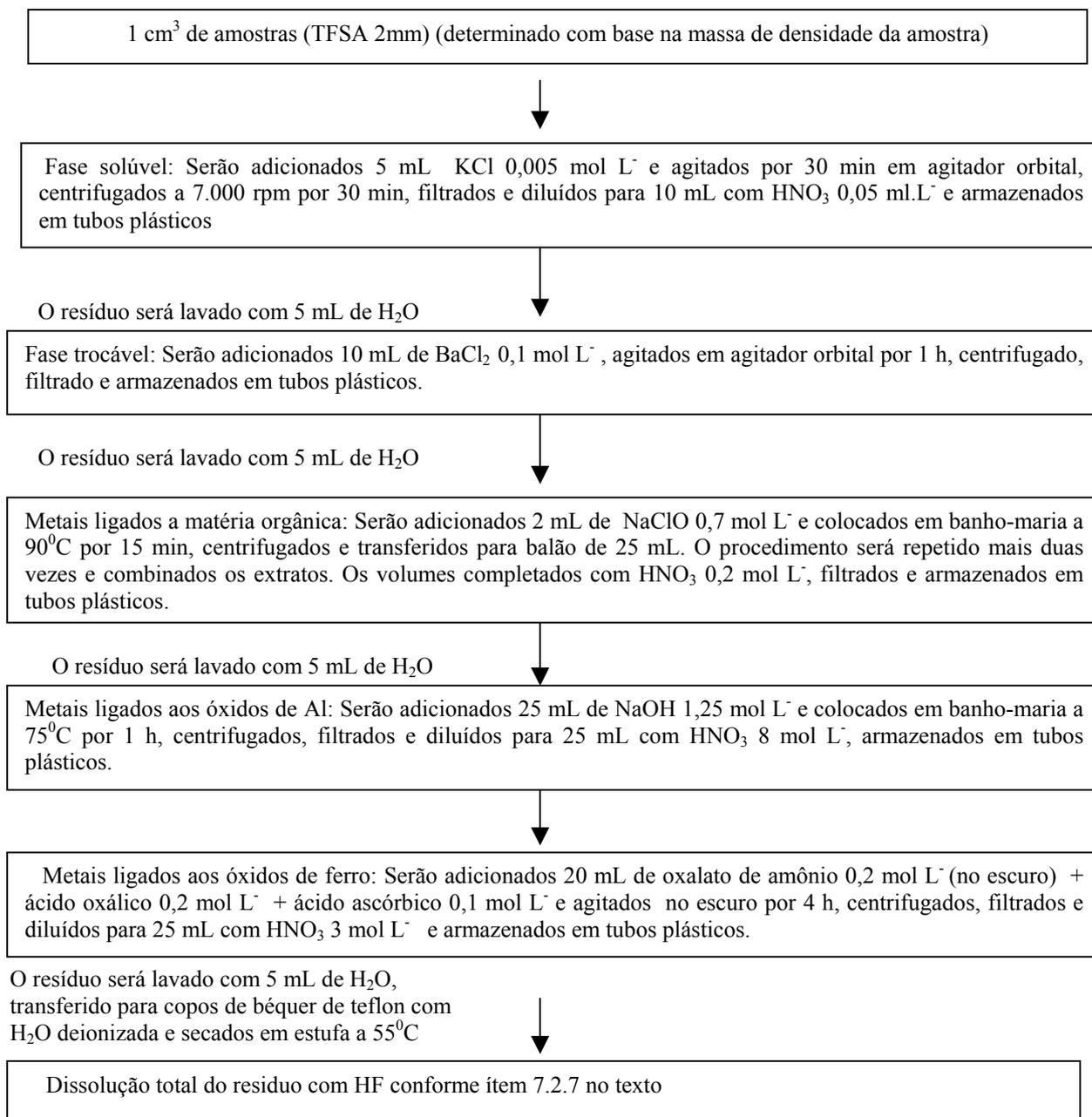
baixa capacidade de extração, dificultando a determinação dos metais por procedimentos analíticos menos sensíveis.

De acordo com Mattiazzo et al. (2001), uma das principais críticas aos extratores químicos é que estes não simulam as reações que ocorrem próximas às raízes, principalmente na região da rizosfera, condição que varia muito dentre as espécies.

Na tentativa de identificação das formas químicas em que os metais pesados ocorrem nos solos, diversos trabalhos de extração seqüencial têm sido realizados, com base no método desenvolvido por Tessier et al. (1979). Este método se baseia em extrações em cinco estágios: a fase solúvel em água ou trocável; associada aos carbonatos, adsorvida em óxidos de manganês e ferro; associada com a matéria orgânica insolúvel e, finalmente, a fração residual. (MATOS et al., 1996).

O fracionamento de metais proposto por Gomes et al. (1997) é uma adaptação da proposta de Mann & Ritchie (1993) e têm-se mostrado eficiente na extração seqüencial de metais pesados em solos muito intemperizados, como os brasileiros (Figura 10).

FIGURA 10 – FLUXOGRAMA DA EXTRAÇÃO FRACIONADA DE METAIS



FONTE: GOMES et al. (1997).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 LOCAL DE COLETA DAS AMOSTRAS DE SOLO E CHORUME

O Aterro Sanitário da Caximba encontra-se nas coordenadas UTM 22 sul a longitude média de 666.856 W e latitude média 716.5395 S. Situado no bairro da Caximba na cidade de Curitiba, o qual é delimitado pelos rios Barigui, Arroio Passo do Mello, e Iguaçu (IPPUC, 2006).

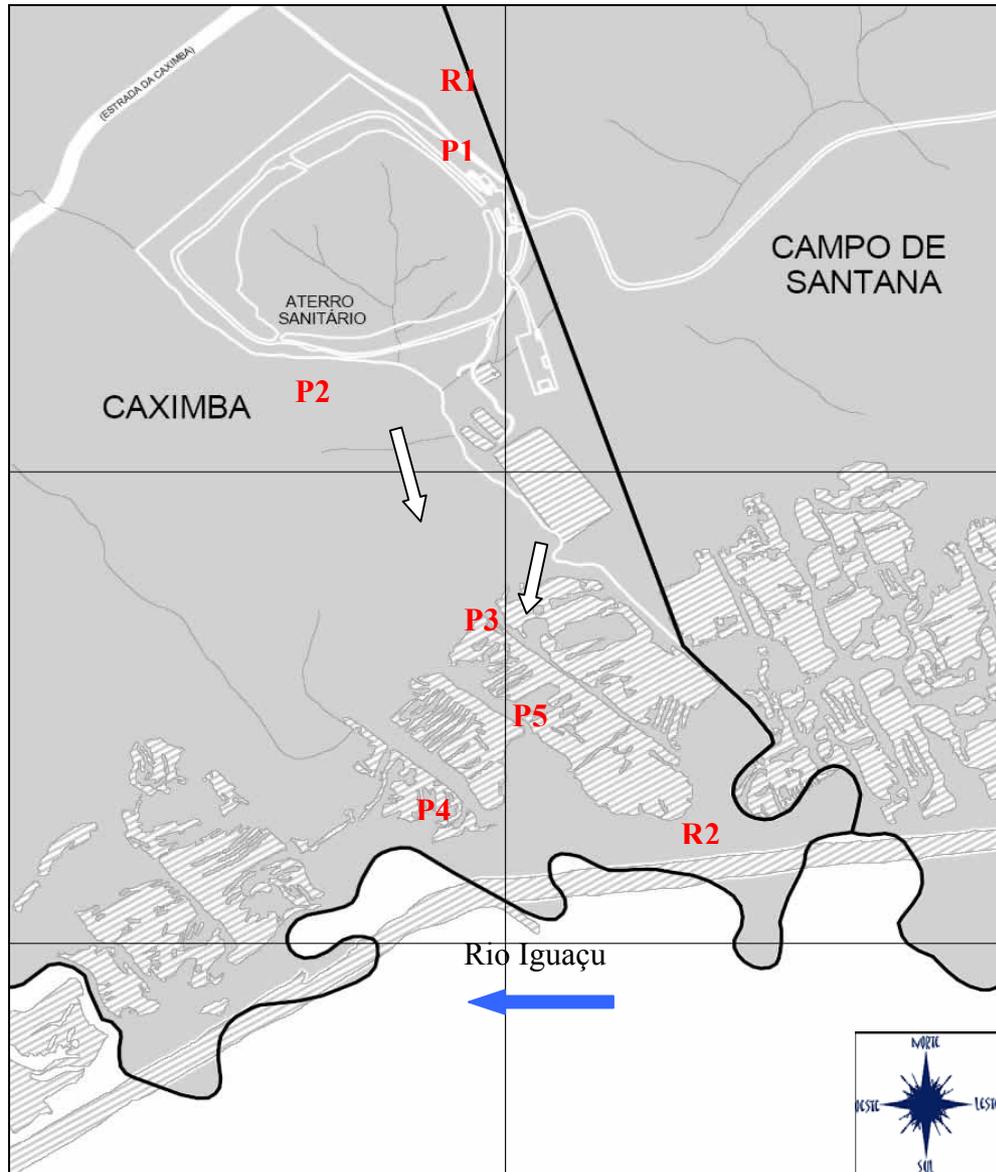
O clima regional, segundo a classificação de Koppen, é do tipo Cfb – sub tropical úmido mesotérmico, com verões frescos, geadas frequentes, sem estação seca definida, com médias anuais de temperatura do mês mais quente inferior a 22° C e do mês mais frio inferior a 18° C. A precipitação média anual é de 1400 mm; historicamente os meses de maior precipitação coincidem com o verão e os meses mais secos com o inverno (MAACK, 1981; IAPAR, 1994).

Os solos selecionados para este estudo tiveram sua representação a montante e a jusante do Aterro Sanitário (Figura 11), dentro e fora dos limites do aterro e foram classificados e descritos como mostram as Tabelas 6 e 7.

As amostras de solo em cada ponto selecionado (R1; P1; P2; P3; P4; P5; R2) foram coletadas a profundidades de 0 a 20 cm; 20 a 40 cm e 40 a 60 cm (Figura 12). Sendo R1 amostra de referência para confrontação com a amostra P1, ambos desenvolvidos do mesmo material de origem. Adotando-se o mesmo critério, coletou-se amostra R2, para confrontar com os demais solos (Tabela 6). A utilização de amostras de referência (R1 e R2) objetivou estabelecer os teores naturais de metais pesados em amostras de solos supostamente livres de influência antrópica, ou seja, estimar apenas a influência do material de origem sobre os níveis de metais nos solos.

Para analisar os teores de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb no chorume não tratado, foram feitas três amostragens. A primeira amostra (CH1) foi coletada do emissário de líquidos percolados da Fase I desativada do aterro (Figura 3), a segunda amostra (CH2) do emissário de líquidos percolados referente à Fase II que estava sendo lacrada na época de amostragem e a terceira amostra (CH3) do emissário de líquidos percolados referente à Fase III.

FIGURA 11 – LOCALIZAÇÃO DO ATERRO SANITÁRIO DA CAXIMBA E PONTOS DE AMOSTRAGEM DOS SOLOS



FONTE: CuritibaVirtual-Planta 86

NOTA: As setas brancas indicam o sentido do fluxo de chorume que sai do aterro e vai de encontro com Rio Iguaçu e a seta azul indica o sentido em que corre o Rio.

FIGURA 12 – SOLOS AMOSTRADOS

CAMBISSOLO (R1)



ANTROPOSSOLO (P1)



ANTROPOSSOLO (P3)



ANTROPOSSOLO (P4)



ANTROPOSSOLO (P5)



GLEISSOLO (R2)



TABELA 6 – CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS ⁽¹⁾ E LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM

LOCAL	CLASSE	ALTITUDE (m)	ZONAS (UTM)	MATERIAL DE ORIGEM ⁽⁴⁾
R1	⁽²⁾ CAMBISSOLO HÁPLICO Ta distrófico alumínico	911	0666863 W 7165757 S	Migmatitos e gnaissesquartzitos
P1	ANTROPOSSOLO LÍXICO Áquico tóxico	908	0666811 W 7165679 S	Migmatitos e gnaissesquartzitos
P2	ANTROPOSSOLO LÍXICO Áquico tóxico	881	0666808 W 7165203 S	Sedimentos aluvionares siltico-argilosos inconsolidados
P3	ANTROPOSSOLO LÍXICO Áquico tóxico	872	0667491 W 7164541 S	Sedimentos aluvionares siltico-argilosos inconsolidados
P4	ANTROPOSSOLO LÍXICO Áquico tóxico	871	0667530 W 7164384 S	Sedimentos aluvionares siltico-argilosos inconsolidados
P5	ANTROPOSSOLO LÍXICO Áquico tóxico	869	0667479 W 7164484 S	Sedimentos aluvionares siltico-argilosos inconsolidados
R2	⁽³⁾ GLEISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico	879	0668740 W 7164959 S	Sedimentos aluvionares siltico-argilosos inconsolidados

NOTA: Altitude e Zonas UTM obtidas por GPS no local e dia das amostragens

(1) EMBRAPA, 1999a; Curcio; Lima e Giarola (2004).

(2) Solo de referência que representa o perfil P1

(3) Solo de referência que representa os perfis P2; P3; P4 e P5

(4) MINEROPAR, 2004

TABELA 7 – CARACTERÍSTICAS DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM DOS SOLOS

LOCAL	DESCRIÇÃO
R1	Fora dos limites e a montante do aterro. Seco, supostamente sem influências antropogênicas.
P1	A montante do aterro, local de convergência de águas pluviais provenientes da Fase I do aterro, bem próximo do perfil R1 e sem influência direta do chorume. Lençol freático suspenso.
P2	A jusante do aterro, recebe águas pluviais oriundas da Fase I, várzea típica do Iguaçu com vegetação de taboa, apresenta hidromorfismo e lixo miúdo misturado aos sedimentos como pequenos pedacinhos de plásticos, nível freático oscilante. Sem influência direta do chorume.
P3	Além dos limites do aterro, a jusante deste, várzea típica do Iguaçu com vegetação de taboa, onde o rio está rico em chorume, apresenta hidromorfismo e lixo miúdo misturado aos sedimentos como pequenos pedacinhos de plásticos. Solo visivelmente impregnado com chorume e de odor intenso. Presença de agricultura de subsistência, animais domésticos como vacas, bois e cavalos, nível freático oscilante.
P4	Ponto da várzea mais distante do aterro e mais próximo ao Rio Iguaçu à margem de uma cava, leito maior do Iguaçu. Local sob influência direta do chorume.
P5	Margem do rio oposta ao ponto P3 e sob mesmas condições que este.
R2	Ponto de várzea também próximo ao Iguaçu, apresenta hidromorfismo. Sob influências antropogênicas do Rio Iguaçu no período de cheias. Localiza-se a montante da área que recebe o chorume.

3.2 ANÁLISES FÍSICAS E MINERALÓGICAS DO SOLO

3.2.1 Análise Textural

A análise textural foi determinada na TFSA pelo método da pipeta, segundo procedimento apresentado por Embrapa (1997).

3.2.2 Extração da Matéria Orgânica

Foram pesados 20 g de TFSA (três repetições) em copo de béquer de 500 mL e adicionados 15 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 30 %. Em seguida colocaram-se os béqueres em banho-maria em temperatura controlada de 70 °C com adições de pequenas

quantidades do peróxido, agitando continuamente com bastão de vidro, até o término da efervescência. Ao final, foi evaporado o excesso de peróxido até a formação de um resíduo seco o qual foi pesado (KUNZE; DIXON, 1986).

3.2.3 Dispersão e Separação das Frações Areia, Silte e Argila

O resíduo do tratamento anterior (remoção da matéria orgânica) foi transferido para frasco com tampa, de 100 mL, com 50 mL de solução (dispersante) de NaOH 0,2 mol L⁻¹ (total de 3 frascos por amostra) e agitado por 2 horas. Após, o conteúdo de cada frasco foi passado por uma peneira de malha 0,053 mm, retendo-se a fração areia e recolhendo a suspensão de argila e silte em uma proveta de 1000 mL. A fração areia foi lavada e colocada em béquer para secagem em estufa.

O volume das provetas foi completado com água deionizada para a separação das frações argila e silte por sedimentação com base na lei de Stokes (a velocidade de sedimentação das partículas de silte a 25 °C é de 1 cm a cada 42 min.) (GEE; BAUDER, 1986). Depois do tempo necessário para promover a descida da fração silte, com o uso de um sifão, a suspensão de argila foi transferida para um balde. O volume da proveta foi completado com água pH 10 (1 g de Na₂CO₃ em 10 L de água deionizada) e a suspensão foi agitada, prosseguiu-se o sifonamento até a suspensão sobrenadante ficar clara. A suspensão de argila recolhida nos baldes foi floculada baixando-se o pH para 4,0 com auxílio de solução de HCl 4 mol L⁻¹. O excesso de água dos baldes foi removido e as frações argila e silte levadas a estufa para secagem a 70°C.

3.2.4 Identificação dos Minerais por Difractometria de Raios-X (DRX)

Amostras da fração areia, silte e argila foram trituradas em almofariz e montadas em placas de Koch para análise por DRX num difratômetro com goniômetro vertical Philips modelo PW1050/70 com velocidade angular do goniômetro 1°2θ/min e com amplitude de 4 a 65°2θ . O difratômetro utilizado em todas as análises, equipado com tubo de cobre, filtro de Ni e radiação CuKα, foi operado a 20 mA e 40kV para todas as amostras.

Para a identificação dos minerais 2:1 na fração argila (Tabela 8) foi feita a desferrificação prévia da amostra com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (MEHRA; JACKSON, 1960) da seguinte forma: foram pesados precisamente 2,5 g de argila (balança de

4 dígitos, anotando-se o peso) e colocados em tubo de centrífuga com capacidade de 100 mL com 40 mL de solução de citrato de sódio $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, 5 mL de bicarbonato de sódio 1 mol.L^{-1} e 1 g de ditionito de sódio em pó; a mistura foi mantida em banho-maria por 30 min a 70°C , sendo que após 15 min iniciais, foram adicionados outra porção de 1 g de ditionito, agitando continuamente. A temperatura foi monitorada para não exceder 75°C , evitando, assim, a formação de sulfato de ferro. A suspensão foi centrifugada a 3.500 rpm por dez minutos e o sobrenadante acondicionado em frasco de 200 mL, previamente tarado; a operação foi repetida mais 1 vez (total de 2 extrações), guardando sempre o extrato no mesmo frasco para a mesma amostra. O excesso de sais foi removido ao final das extrações, lavando-se o resíduo duas vezes com 80 mL de carbonato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, e outra com 80 mL de água deionizada. Em seguida, o resíduo foi seco em estufa (70°C) e pesado para determinação da massa de amostra removida pela extração com DCB.

Além do estudo de minerais 2:1, o resíduo da extração com DCB também foi utilizado nas análises térmicas e para determinar alguns parâmetros cristalográficos da caulinita e da gibbsita por DRX.

Para diferenciar minerais do tipo 2:1 expansíveis (vermiculita e montmorilonita) dos não expansíveis (micas) (Tabela 8), saturou-se a amostra com Mg da seguinte forma: foram colocados cerca de 1 g de argila desferrificada (após DCB) em tubo de centrífuga de vidro com capacidade de 15 mL juntamente com 10 mL de solução de MgCl_2 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e, após agitação e centrifugação, o sobrenadante foi descartado. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes. Após, o resíduo foi lavado várias vezes com água deionizada até obter-se teste negativo com AgNO_3 . Algumas amostras, que apresentaram dificuldades em flocular durante a centrifugação, tiveram a água de lavagem substituída em 50% por etanol 95%. Parte do resíduo saturado com Mg foi removido com auxílio de espátula, para estudo por DRX.

Para identificar a vermiculita e a esmectita saturou-se com Mg e etilenoglicol da seguinte forma: adicionou-se 5 mL de etilenoglicol 30% (diluído em álcool etílico) no restante da amostra saturada com Mg contida no tubo de centrífuga. Após agitação e centrifugação, descartou-se o sobrenadante. A operação foi repetida por mais uma vez (total de duas lavagens com etilenoglicol) e, preparada uma lâmina orientada da amostra saturada com Mg e etileno glicol pelo método do esfregão.

Para diferenciar clorita, vermiculita e vermiculita com hidróxido entre camadas (VHE), saturou-se parte da amostra desferrificada (extração com DCB) com K da seguinte forma:

colocou-se cerca de 0,5 g de argila em tubo de centrífuga de vidro, adicionou-se 10 mL de solução de KCl 1mol.L⁻¹ e seguiu-se os mesmos passos da saturação da amostra com Mg.

Todas as amostras dos ensaios descritos para identificação de minerais 2:1 foram montadas em lâminas de vidro (amostras orientadas) e analisadas por DRX numa amplitude de 3 a 15° 2θ e velocidade angular do goniômetro 1° 2θ/min (WHITTIG; ALLARDICE, 1986).

Finalmente, para diferenciar a clorita de outros minerais 2:1, após obtenção do difratograma de raios-X da mostra saturada com K, aqueceu-se a lâmina a 550 °C por duas horas numa mufla e deixou-se esfriar em dessecador com sílica. Após esfriamento, a amostra foi novamente analisada por DRX.

TABELA 8 – EXPECTATIVA DE COMPORTAMENTO DOS MINERAIS FILOSSILICATADOS, EM RELAÇÃO A SUA DISTÂNCIA d(001), AO SEREM SUBMETIDOS AOS TRATAMENTOS COM Mg, K, Mg COM ETILENO GLICOL E AQUECIMENTO A 550°C

MINERAL	Mg	K	Mg COM ETILENOGLICOL	550°C
Clorita (Cl)	14 Å	14 Å	14 Å	14 Å
Esmectita (Esm)	16 Å	12 – 14 Å	16 – 18 Å	10 Å
VHE	14 Å	14 Å	14 Å	10 - 11 Å
Vermiculita (Vm)	14 Å	10 Å	14 – 16 Å	10 Å
Caulinita (Ct)	12,3Å	12,3 Å	12,3 Å	12,3 Å

FONTE: CHEN (1977)

3.2.5 Determinação dos Teores de Óxidos de Ferro mais Cristalinos na Fração Argila

Os teores de óxidos de alumínio e ferro cristalinos foram determinados por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) no extrato guarnecido do procedimento da extração com DCB (item 3.2.4).

3.2.6 Determinação dos Teores de Alumínio e Óxidos de Ferro Menos Cristalinos na Fração Argila

Foram pesados precisamente 0,4 g de argila em tubo de centrifuga de vidro com capacidade de 15 mL e adicionou-se 10 mL de solução de oxalato de amônio $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ com o pH ajustado em 3, utilizando-se solução de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl. A solução e os tubos de centrífuga foram protegidos da luz com papel alumínio. O sistema foi agitado por duas horas e após, centrifugou-se recolhendo o sobrenadante em frascos para determinar-se os teores de Al e Fe por espectrofotometria de absorção atômica (JACKSON; LIM; ZELAZNY, 1986; McKEAGUE, 1978). Após lavagem do vidro da extração, conforme descrito para o tratamento DCB (item 3.2.4), o material foi seco em estufa ($70 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e pesado para determinação da massa de amostra removida pelo tratamento com oxalato de amônio.

3.2.7 Eliminação de Caulinita (Ct) e Gibbsita (Gb) e Concentração de Óxidos de Ferro (Hematita-Hm e Goethita-Gt) na Fração Argila

Foram colocados cerca de 1,2 g de argila em copo de béquer de teflon e adicionados 120 mL de solução de NaOH 5 mol.L^{-1} (NORRISH; TAYLOR, 1961; SINGH; GILKES, 1991). Para evitar a dissolução de óxidos de ferro com alta substituição isomórfica de Fe por Al, foi acrescentado metassilicato de sódio pentahidratado de modo que a concentração final de Si na solução extratora fosse de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Os béqueres foram deixados sobre chapa quente (banho-de-areia) por uma hora e meia a temperatura de $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A seguir, os béqueres foram retirados do banho de areia e, após esfriar, o conteúdo foi transferido para tubos de centrífuga de 100 mL. Centrifugou-se e descartou-se o sobrenadante. A sodalita formada $[\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ foi removida com duas lavagens do resíduo com 90 mL de HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (SINGH; GOLKES, 1991), com tempo de contato de 10 minutos para cada lavagem. Durante a extração, manteve-se a suspensão continuamente agitada com bastão de vidro. Para remoção do excesso de sais, ao final das extrações, lavou-se o resíduo duas vezes com 80 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e outra com 80 mL de água deionizada. O resíduo foi seco em estufa e guardado.

Para estudar os óxidos de ferro, uma lâmina não orientada (placa de Kock) do resíduo foi analisada por DRX de 10 a $40 \text{ }^{\circ}2\theta$ e velocidade de $0,4 \text{ }^{\circ}2\theta/\text{min}$. O NaCl foi utilizado

como padrão interno para corrigir as distorções instrumentais. A mistura foi feita triturando a amostra em almofariz na presença de aproximadamente 4% de NaCl (MELO et al., 2001a).

3.2.8 Análise da Caulinita e Gibbsita na Fração Argila por Análise Térmica

Amostras de argila desferrificada (após DCB) foram submetidas à análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) em equipamento SHIMADZU modelo DTG-60, Simultâneo DTA-TG APPARATUS, pelo aquecimento de 20 mg de argila, em cadinho de platina, da temperatura ambiente até 950 °C, e a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de gás N₂ de 50 mL min⁻¹. A interpretação qualitativa foi feita observando características dos picos endotérmico e exotérmico da caulinita e gibbsita por ATD e a quantificação da caulinita e da gibbsita feita de acordo com a redução de massa das amostras, em decorrência de suas desidroxilações (ATG) (TAN; HAJEK; BARSHAD; 1986). Corrigiu-se o teor de caulinita e gibbsita da amostra desferrificada para a amostra natural descontando a perda de massa da extração com DCB.

3.2.9 Cálculos Mineralógicos para os Óxidos de Ferro (Hm e Gt), Gb e Ct a partir dos Difratogramas de Raios-X (DRX)

Para estudar as características cristalográficas da Ct, Hm, Gt e Gb da fração argila, foram determinados a cristalinidade, grau de substituição isomórfica e diâmetro médio dos minerais por DRX.

Os teores de óxidos de Fe de cada amostra foram obtidos alocando-se os teores de Fe₂O₃-DCB na Gt e Hm, considerando-se a fórmula química, o nível de substituição isomórfica (SI) de Fe por Al na estrutura destes minerais e a relação Gt/ (Gt + Hm) da fração argila (MELO et al., 2001a). A relação foi obtida através dos difratogramas de raios-X da argila, após a extração de Ct, baseando-se na área dos picos dos minerais (TORRENT & CABEDO, 1986):

$R = 0,55 + 0,57 \log [A_{Gt(111)} / A_{Hm(110)}]$, onde:

A_{Gt(111)} = área de reflexão Gt(111);

A_{Hm(110)} = área de reflexão Hm(110).

A SI nos óxidos de Fe foi calculada pela posição dos picos dos minerais. Para corrigir as distorções do aparelho, a posição do pico de NaCl foi utilizada como padrão interno. Para o cálculo na Gt, utilizou-se a fórmula proposta por SHULZE (1984):

$$SI = (1730 - 572c) \times 10$$

sendo:

$$c = \{ [1/d(111)]^2 - [1/d(110)]^2 \}^{-0.5}$$

em que:

SI = substituição isomórfica de Fe por Al (mmol mol^{-1});

c = dimensão do eixo c da cela unitária da Gt;

d(111) = espaçamento interplanar para Gt (111) (Å);

d(110) = espaçamento interplanar para Gt (110) (Å);

A SI na Hm foi calculada segundo SCHWERTMANN et al. (1979):

$$SI = (3111,2 - 617,3a) \times 10$$

sendo:

$$a = d(110)/\cos 60^\circ$$

em que:

a = dimensão da cela unitária da Hm;

d(110) = espaçamento interplanar para a Hm;

O diâmetro médio do cristal (DMC) da Hm e da Gt foi calculado a partir da largura a meia altura (LMA) da Gt, utilizando-se a equação de Scherrer (KLUG & ALEXANDER, 1954):

$$DMC_{hkl} = (K \times \lambda \times 57,3) / \beta \times \cos \theta$$

onde :

DMC_{hkl} = DMC na direção perpendicular ao plano hkl (nm);

K = 0,9 (constante)

λ = comprimento de onda da radiação utilizada (0,15405 nm)

θ = ângulo de Bragg;

57,3 = fator de transformação de β de graus para radianos;

β = largura a meia altura corrigida ($^\circ 2\theta$).

A partir dos dados apresentados por KLUG e ALEXANDER (1954), para ângulos de Bragg ($^\circ 2\theta$) baixos ou moderados, MELO et al. (2001x) ajustaram a seguinte equação para obter a largura a meia altura corrigida:

$$Y = 1,0005 - 4,3334 \times X^2 + 4,9618 \times X^{2,5} - 1,6277 \times X^3 \quad R^2 = 0,9998$$

onde:

$$Y = \beta/B;$$

$$X = b/B.$$

Em que:

B = largura a meia altura da reflexão em estudo (em $2^{\circ}\theta$);

B = largura a meia altura instrumental (em $^{\circ}2\theta$).

O valor de b foi obtido pela LMA da reflexão principal do NaCl (padrão interno), medido para cada amostra. Este valor variou de 0,144 a 0,357 $^{\circ}2\theta$.

Para o estudo cristalográfico da Ct e da Gb por meio de DRX, preparou-se lâminas orientadas a partir de amostras livre de ferro (tratadas com DCB). Os DMC da Gb e Ct foram calculados a partir da LMH das reflexões (002) e (001), respectivamente. Também utilizou-se o NaCl como padrão interno para obtenção do valor de β . De maneira análoga aos óxidos de ferro, o DMC foi obtido pela equação de Scherrer. O difratograma foi obtido numa amplitude de 3 a 30 $^{\circ}2\theta$ e a uma velocidade angular de 1 $^{\circ}\text{min}^{-1}$ (MELO et al., 2001b).

O índice de cristalinidade (ICHB) da Ct foi calculado a partir de difratogramas das amostras não orientadas, segundo metodologia apresentada por HUGHES & BROWN (1979).

3.3 ANÁLISES QUÍMICAS DO SOLO

3.3.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH das suspensões de solo na relação 1:2,5 (m/v), em água e em CaCl_2 0,01 mol.L⁻¹, após um minuto de agitação e uma hora de repouso, foi determinado com potenciômetro equipado com eletrodo combinado (EMBRAPA, 1999b).

3.3.2 Determinação da Acidez Potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$)

A determinação da acidez potencial em solução extratora de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹, em pH 7,0 (após contato de 75mL com 5g de TFSA) foi feita por titulação alcalimétrica (EMBRAPA, 1999b).

3.3.3 Determinação dos Teores de Cálcio (Ca^{2+}), Magnésio (Mg^{2+}) e Alumínio (Al^{3+}) Trocáveis

A determinação dos cátions trocáveis (Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+}) em solução extratora de KCl 1 mol L^{-1} (após 10 minutos de contato de 100mL com 10g de TFSA), foi feita por titulação alcalimétrica no caso do alumínio, e, complexometria para cálcio e magnésio (UFPR, 2003).

3.3.4 Teores de Potássio (K^+) e Sódio (Na^+) Trocáveis

Foram transferidas 10g de TFSA para um erlenmeyer de 125 mL com 100 mL de solução extratora Mehlich-1. O sistema foi agitado por cinco minutos e deixado em repouso por uma noite. As dosagens de K e Na foram feitas no extrator por fotometria de chama (EMBRAPA, 1999b).

3.3.5 Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A CTC foi calculada pela soma dos cátions trocáveis (Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; K^+ , Na^+) com a acidez potencial, segundo EMBRAPA (1999b).

3.3.6 Determinação do Carbono Orgânico

Com cachimbo volumétrico foi transferido 1 cm^3 de TFSA para erlenmeyer de 125 mL e adicionados 10 mL de solução oxidante de dicromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$). A suspensão foi agitada por 10 minutos a 180 rpm. Após 45 minutos procedeu-se a diluição para 100 mL e o sistema foi deixado em repouso por uma noite. Em seguida foi feita a leitura do extrato em fotocolorímetro no comprimento de onda de 650 nm, sendo que ocorre uma mudança de cor quando o Cr^{+6} ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) passa para Cr^{+3} , durante o processo de oxidação da matéria orgânica e redução do dicromato (UFPR,2003).

3.3.7 Determinação dos Teores Totais de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb

A digestão das amostras de solo para obtenção de extrato foi feita segundo o método de LIM e JACKSON (1986), sendo modificado somente as quantidades de amostra e reagentes utilizados, da seguinte forma: para cada amostra de solo foi pesada 0,3 g de TFSA, previamente seca em estufa por 24 horas a 105^oC e esfriada em dessecador, em béquer de teflon com capacidade para 150 mL. Em seguida as amostras foram umedecidas com 10 gotas de H₂SO₄ concentrado. Após, adicionou-se 10 mL de HF concentrado, 2 mL de HNO₃ concentrado e 2 mL de HClO₄ concentrado. Os béqueres foram distribuídos em banho-de-areia a temperatura de 230 ^oC por 30 minutos, até o desprendimento de vapores brancos de perclorato. Nesse momento, os béqueres foram resfriados fora do banho-de-areia. Repetiu-se o mesmo procedimento com 5 gotas de H₂SO₄ concentrado, 5 mL de HF concentrado, 1 mL de HNO₃ concentrado e 1 mL de HClO₄ concentrado. Ao resíduo frio foram adicionados 5 mL de água destilada e deionizada e 5 mL de HCl 6 mol L⁻¹, até início de fervura para dissolução do resíduo. Os béqueres foram resfriados e então as soluções transferidas para copos plásticos com tampa completando o extrato para 15 g com água destilada e deionizada. O volume foi determinado com base na massa e densidade do líquido.

A determinação dos teores de metais foi feita nos extratos por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) com detector de chama (Equipamento: Avanta GBC da UTFPR). O limite de detecção inferior do método mais restritivo foi de 0,1 mg L⁻¹.

3.3.8 Extração de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb Trocáveis

Foi agitado 1 g de TFSA com 30 mL de solução extratora de BaCl₂ 0,1 mol.L⁻¹ por 2 horas. Após, a suspensão foi filtrada e a determinação dos teores de metais foi feita nos extratos por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) conforme item 3.3.7, de acordo com HENDERSHOTT e DUQUETE (1986).

3.4 DETERMINAÇÃO DOS TEORES TOTAIS DE Cr, Ni, Cu, Zn e Pb NO CHORUME

Foi transferido 0,1 mL de cada amostra de chorume para cadinho de teflon de 150 mL, e feita a digestão e a leitura dos metais conforme item 3.3.7.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS SOLOS

4.1.1 Análise Textural

A textura é um parâmetro importante na discussão sobre a retenção ou não de poluentes pelos solos e se refere à proporção das frações areia, silte e argila presentes. Solos muito arenosos permitem a lixiviação com mais facilidade enquanto os solos muito argilosos reduzem a lixiviação, principalmente de cátions, entre os quais estão incluídos os metais pesados.

Os solos estudados, desenvolvidos de migmatitos e gnaissesquartzitos, R1 e P1, são de textura argilosa com teores de argila variando entre 490 a 540 g kg⁻¹ de solo. Os solos desenvolvidos de sedimentos inconsolidados, P2, P3, P4, P5 e R2, são de textura média a argilosa, com teores de argila variando de 180 a 720 g kg⁻¹ de solo (Tabela 9). A textura média a argilosa dos solos P2, P3, P4, P5 e R2, ocorre porque os sedimentos aluvionares (planícies de inundação) holocênicos que ocorrem nas várzeas do Rio Iguaçu, são constituídos por argilas e siltes. Trata-se de áreas de inundação amplas associadas à evolução da planície aluvionar da Bacia do Rio Iguaçu (GIUSTI; NADAL, 2000).

Quanto menor o valor da relação silte/argila (Tabela 9), mais intemperizado é o solo (EMBRAPA, 1999). Portanto, o teor considerável de silte nos solos de várzea, pode estar relacionado com as condições de drenagem imperfeita ou impedida devido ao nível freático oscilante nestes locais, limitando as reações de intemperismo. Em associação, têm-se que o material siltoso depositado na planície aluvionar encontra-se em estágio inicial de intemperismo devido a idade recente do material de origem (sedimentos do holoceno).

TABELA 9 – RESULTADO DA ANÁLISE TEXTURAL DOS SOLOS DO ENTORNO DO ATERRO SANITÁRIO DA CAXIMBA

AMOSTRA	PROFUNDIDADE	FRAÇÃO ⁽¹⁾			RELAÇÃO SILTE / ARGILA	CLASSIFICAÇÃO TEXTURAL ⁽²⁾
		A	S	AR		
		g kg ⁻¹				
P1-I	0 a 20 cm	490	470	40	0,95	Argilosa
P1-II	20 a 40 cm	540	420	40	0,77	Argilosa
P1-III	40 a 60 cm	520	390	90	0,75	Argilosa
R1-I	0 a 20 cm	530	90	380	0,16	Argilosa
R1-II	20 a 40 cm	520	100	380	0,19	Argilosa
R1-III	40 a 60 cm	500	120	380	0,24	Argilosa
P2-I	0 a 20 cm	180	440	380	2,44	Média
P2-II	20 a 40 cm	180	440	380	2,44	Média
P2-III	40 a 60 cm	180	440	380	2,44	Média
P3-I	0 a 20 cm	300	650	50	2,16	Média
P3-II	20 a 40 cm	520	400	80	0,76	Média
P3-III	40 a 60 cm	360	160	480	0,44	Argilosa
P4-I	0 a 20 cm	370	250	380	0,67	Argilosa
P4-II	20 a 40 cm	400	230	370	0,57	Argilosa
P4-III	40 a 60 cm	360	230	350	0,63	Argilosa
P5-I	0 a 20 cm	430	390	180	0,90	Média
P5-II	20 a 40 cm	580	340	80	0,58	Média
P5-III	40 a 60 cm	720	250	30	0,34	Média
R2-I	0 a 20 cm	450	330	220	0,73	Média
R2-II	20 a 40 cm	400	360	240	0,90	Média
R2-III	40 a 60 cm	400	360	240	0,90	Média

(1) A – Argila; S – Silte; AR – Areia

(2) EMBRAPA (1979)

4.1.2 Características Químicas

As reações que controlam a disponibilidade de metais pesados nos solos compreendem adsorção e dessorção, precipitação, dissolução e complexação que são influenciados por diferentes atributos químicos, como atividade da fração argila e teor do carbono orgânico, sendo pH e o potencial redox os mais relevantes (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001), porque também controlam a especiação química dos metais na solução do solo.

Os solos amostrados são todos de reação ácida com valores de pH medidos em solução de CaCl₂ (representa a atividade do íon H⁺, mais próxima daquela que existe no ambiente radicular das plantas) mais baixos em relação aos valores de pH medidos em água (Tabela 10). Segundo Mattiazzo e Gloria (1995) os efeitos prejudiciais da presença de metais pesados,

provenientes da destinação de resíduos sólidos, como por exemplo, fitodisponibilidade e passagem para a cadeia alimentar, manifestaram-se em solos com baixa capacidade de troca catiônica ($CTC < 5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) e baixos conteúdos de argila, particularmente quando o pH do solo, determinado em água, for menor ou igual a 4,0. A literatura em geral, afirma que o pH do solo deve exceder 6,5 a fim de minimizar a mobilidade e a toxicidade de metais pesados nos solos (ALLOWAY, 1993; FERREIRA et al., 2001).

As amostras de referência R1 e R2 apresentaram elevados teores de alumínio trocável (Al^{3+}) e conseqüentemente maior saturação por este íon (m%) (Tabela 10), que se refere às cargas negativas dos minerais secundários e fração húmica da matéria orgânica, no pH do solo, saturadas por Al^{3+} . Isto também justifica os menores valores de pH nos pontos R1 e R2, pois para cada íon Al^{3+} que sofre hidrólise na solução do solo, liberam-se três prótons (H^+) que também podem ser adsorvidos pelos colóides do solo.

Os valores de CTC total dos solos de várzea, os quais estão em contato direto com o chorume do aterro sanitário, foram altos, conferindo aos solos grande potencial na retenção de cátions, inclusive metais pesados (SODRÈ; LENZI e COSTA, 2001). Já os altos valores de CTC da fração argila ($T = CTC_{\text{total}} / \% \text{ argila} \times 100$) iguais e superiores a $27 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ podem estar relacionados com a presença de minerais filossilicatados do tipo 2:1, que conferem alta atividade a esta fração, em particular na amostra P2 (ANTROPOSSOLO).

As altas porcentagens das bases Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ , ocupando os sítios de troca (CTC_{total}) dos Antropossolos (V%) e Gleissolo, lhes confere caráter eutrófico (Tabela 10). Isto ocorre provavelmente por influência do chorume impregnado aos solos em P3, P4 e P5 e das águas de escoamento superficial do aterro em P1 e P2, e, pela elevação do nível das águas do rio Iguaçu em épocas de cheias, carreando bases, para o Gleissolo (R2). Sisinnio e Moreira (2006), estudando a contaminação e poluição ambiental em área sob influência de aterro controlado, encontraram altas porcentagens (10%) destas bases no chorume, incluindo o sódio (Na^+). De modo contrário, os baixos valores de V% (saturação em bases) das amostras R1 (CAMBISSOLO), lhes confere caráter distrófico.

Em todas as amostras dos antropossolos foi observado um incremento nos teores de fósforo (P) em comparação com os solos de referência, fato provavelmente relacionado com a presença de matéria orgânica advinda de águas de escoamento superficial do aterro, em P1 e P2, como também pelo próprio chorume lançado nas várzeas e incorporado aos solos em P3, P4 e P5.

TABELA 10 – ANÁLISE QUÍMICA DOS SOLOS

AMOSTRA	pH _{H2O}	pH _{CaCl2}	Al ³⁺	H ⁺ + Al ³⁺	Ca ²⁺ + Mg ⁺⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	CTC TOTAL	CO	P	V	m	T ⁽¹⁾
			cmol _c kg ⁻¹								g dm ⁻³	mg kg ⁻¹	%		cmol _c kg ⁻¹
P1-I	6,0	5,1	0,1	3,7	11,5	6,5	5,0	0,49	0,37	16,0	30,5	6,2	76,9	0,8	32,7
P1-II	5,5	4,6	0,3	4,5	11,5	7,5	4,0	0,15	0,25	16,4	17,8	4,4	72,5	2,4	30,3
P1-III	5,8	4,8	0,1	4,9	14,5	9	5,5	0,13	0,16	19,6	17,2	2,0	75,3	0,6	37,8
R1-I	4,6	3,8	4,3	13,1	0,3	nd	0,3	0,10	0,04	13,5	37,7	1,6	3,2	90,0	27,0
R1-II	4,6	3,8	4,2	11,8	0,1	nd	0,1	0,02	0,02	11,9	27,5	0,5	1,1	96,7	26,9
R1-III	4,5	3,7	4,3	10,3	0,1	nd	0,1	0,03	0,03	10,4	21,4	0,2	1,5	96,0	19,7
P2-I	5,8	5,0	0,1	3,1	13,0	9,5	3,5	0,45	0,31	16,8	15,4	1,7	81,6	0,7	93,7
P2-II	5,5	4,5	0,4	3,4	11,0	7,5	3,5	0,42	0,26	15,0	9,4	1,9	77,4	3,1	83,8
P2-III	5,6	4,7	0,2	3,0	8,0	5,0	3,0	0,27	0,21	11,4	12,4	1,1	73,8	2,3	63,8
P3-I	6,4	5,6	1,3	2,5	10,0	4,0	6,0	2,49	1,14	16,1	10,6	12,2	84,5	8,7	53,7
P3-II	5,5	5,0	0,2	6,4	13,0	6,0	7,0	3,25	1,55	24,2	37,7	5,9	73,5	1,1	46,5
P3-III	5,5	5,0	0,1	5,2	7,0	4,0	3,0	1,66	1,00	14,8	35,5	5,6	65,0	1,0	41,2
P4-I	5,3	4,2	1,3	6,4	6,0	3,0	3,0	0,73	0,50	13,6	17,2	2,3	53,0	15,2	36,8
P4-II	5,4	4,0	1,7	6,2	5,0	1,8	3,2	0,64	0,54	12,3	13,6	1,4	49,9	21,5	30,9
P4-III	5,2	4,0	2,6	6,0	2,3	0,8	1,5	0,36	0,37	9,0	12,4	1,0	33,5	46,2	25,0
P5-I	5,0	3,9	0,5	5,7	8,2	4,9	3,3	1,31	0,82	16,0	23,2	3,4	64,4	4,6	37,2
P5-II	5,7	5,2	0,1	5,0	7,5	4,5	3,0	1,96	1,22	15,6	14,2	3,9	68,1	0,9	27,0
P5-III	5,6	5,3	0,1	6,2	12,0	7,5	4,5	2,91	1,57	22,6	34,1	3,5	72,6	0,6	31,5
R2-I	4,5	3,8	2,9	8,0	11,5	6,2	5,3	0,21	0,12	19,8	20,8	1,1	59,6	19,6	44,0
R2-II	4,3	3,6	3,4	10,5	11,3	5,5	5,8	0,15	0,14	22,0	24,5	0,8	52,4	22,6	55,2
R2-III	4,3	2,8	3,5	9,8	10,9	5,0	5,9	0,14	0,15	20,9	23,2	0,6	53,3	23,8	52,4

(1) T = Atividade da fração argila ou CTC da fração argila: CTC x 100 / % argila (EMBRAPA, 1999).

NOTA: nd = valores não detectados pelo método analítico

4.2 ANÁLISES MINERALÓGICAS

4.2.1 Composição Mineralógica das Frações Areia e Silte das Amostras dos Solos

Em todos os solos amostrados o mineral principal identificado por DRX presente nas frações areia e silte foi o quartzo (Figuras 13 e 14). Também foram identificados feldspato potássico e muscovita na fração areia de todos os solos amostrados. No caso dos solos R1 e P1, Cambissolo e Antropossolo, respectivamente, isto se deve à composição mineralógica do material de origem (migmatitos, gnaisses quartzitos), que é rico em quartzo, feldspato e muscovita, que são componentes comuns da fração areia de solos mais jovens originados destas rochas (BESOAIN, 1985) (Figura 13).

No caso dos antropossolos P2, P3, P4 e P5 e Gleissolo (R2), a condição de hidromorfismo nestes locais, não favorecem a ação dos agentes intempéricos sobre o material de origem, devido às más condições de drenagem (ambiente redutor), justificando, assim, a presença destes minerais primários alteráveis como feldspato potássico e muscovita.

A fração silte em todos os solos amostrados apresentou-se rica em quartzo e caulinita (Figura 14). A presença de caulinita na fração silte está provavelmente relacionada a deficiências durante o processo de separação das frações silte e argila (sifonação).

FIGURA 13 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE AMOSTRA NÃO ORIENTADA DA FRAÇÃO AREIA DO CAMBISSOLO (R1-II); DO GLEISSOLO (R2-II); ANTROPOSSOLO (P2-II); Qz – QUARTZO; Fd – FELDSPATO; M - MUSCOVITA

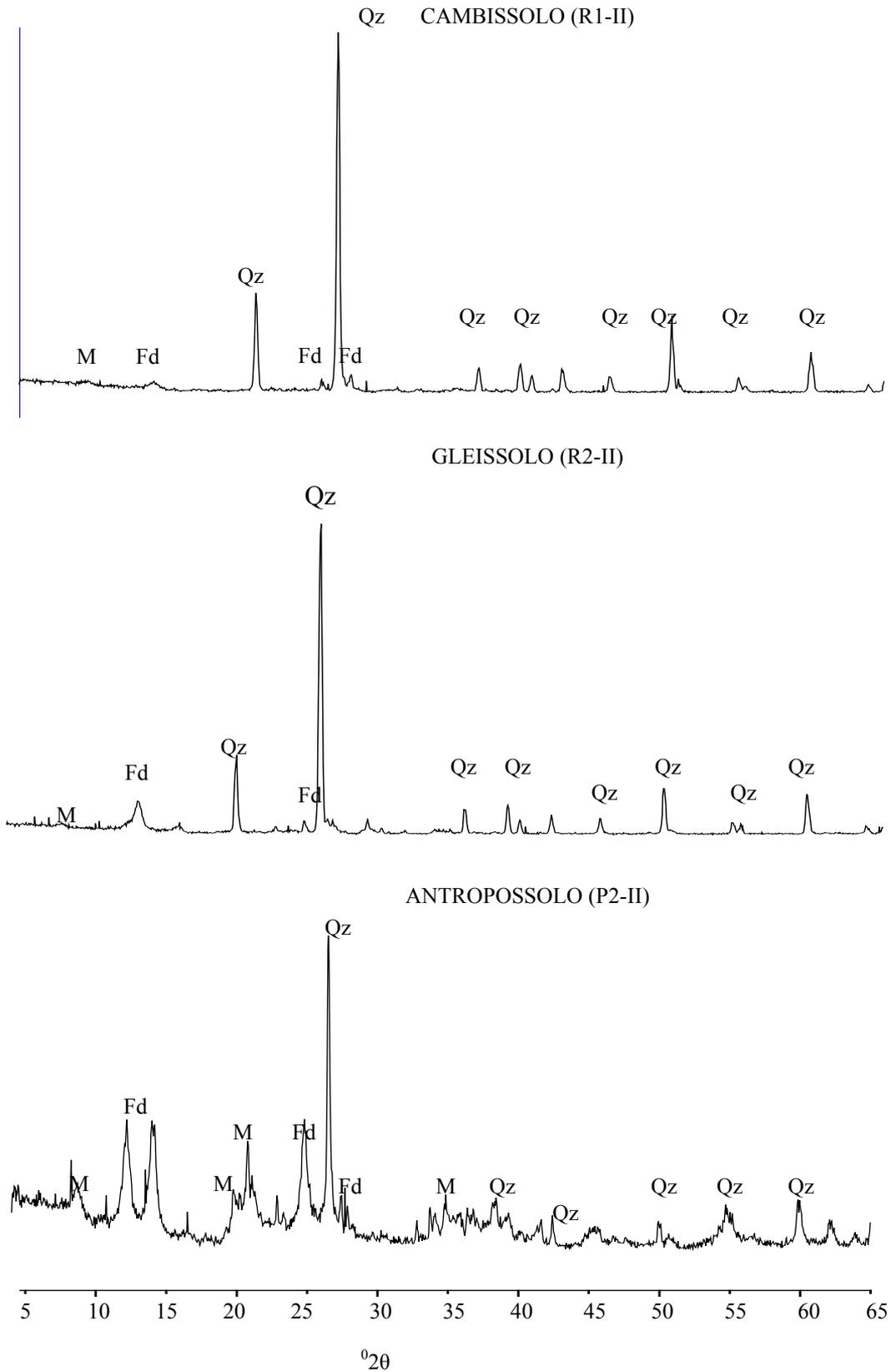
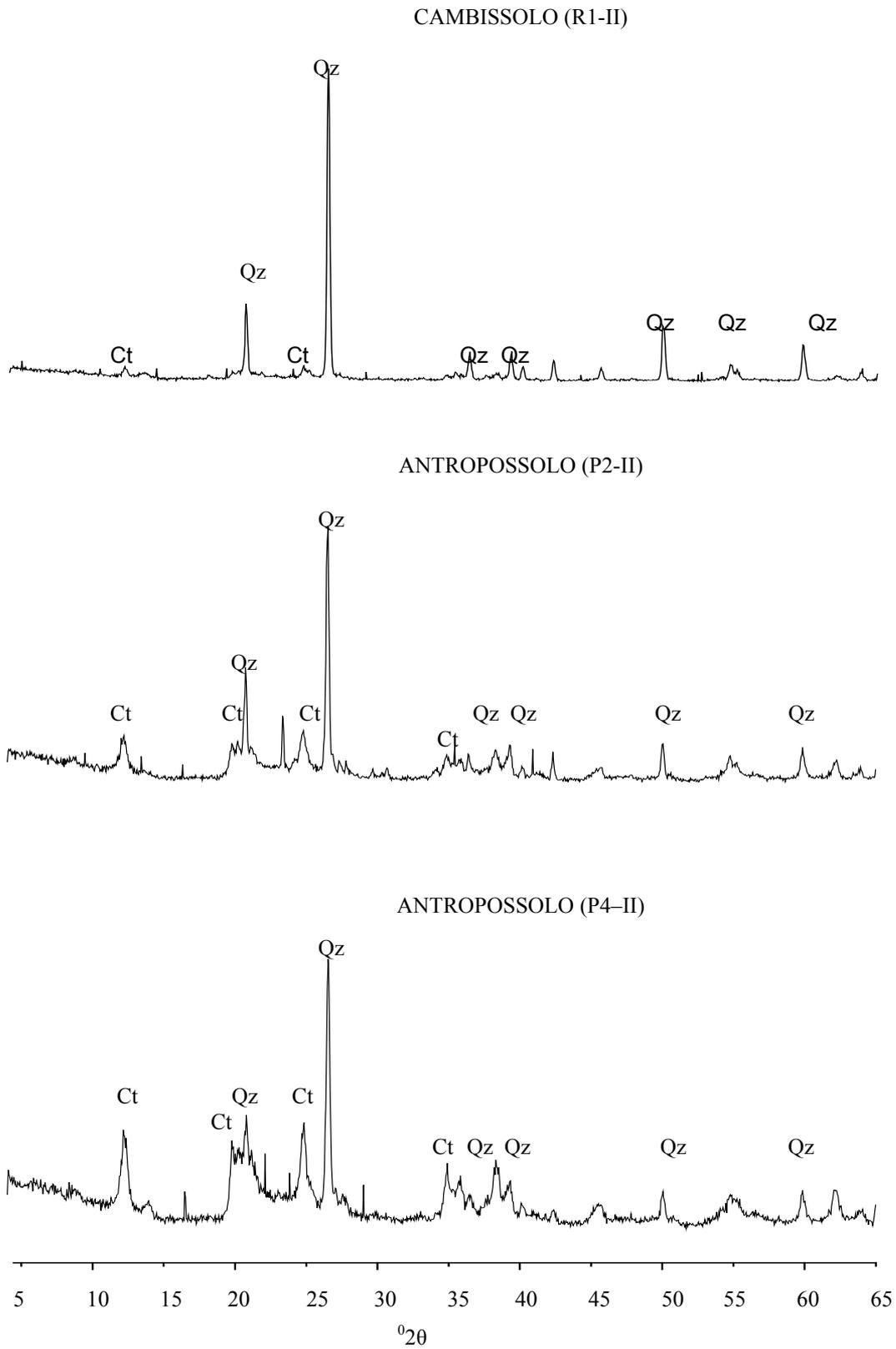


FIGURA 14 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE AMOSTRA NÃO ORIENTADA DA FRAÇÃO SILTE DO CAMBISSOLO (R1-II); DO GLEISSOLO (R2-II); DO ANTROPOSSOLO (P42-II); Qz - QUARTZO; Ct -CAULINITA.



4.2.2 Extração de Óxidos de Ferro e Alumínio Amorfos e Óxidos de Ferro mais Cristalinos da Fração Argila

A extração dos óxidos de ferro mais cristalinos (principalmente Hm e Gt) feita com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) em amostra de argila, visto que este tratamento não separa as fases amorfas das cristalinas de ferro, os teores finais de Fe_2O_3 cristalinos foram obtidos pela diferença entre Fe_2O_3 – DCB e Fe_2O_3 – OA (Tabela 11).

Os teores de Fe_2O_3 associados com minerais de ferro mais cristalinos, variaram de 22,92 a 64,95 g kg^{-1} e 52,98 a 54,41 g kg^{-1} para os Antropossolos e Cambissolo, respectivamente (Tabela 11). Para o Gleissolo, estes teores foram inferiores (5,11 a 9,08 g kg^{-1}). As baixas concentrações de óxidos e hidróxidos de ferro mais cristalinos (Tabela 11), relativamente em todos os solos amostrados, justificam-se pela pobreza do material de origem em minerais primários e secundários com ferro estrutural. Juntamente com as condições de hidromorfismo (P1, P2, P3, P4, P5 e R2), o ambiente redutor em que se encontram os solos, é ideal para que o Fe^{3+} seja reduzido à sua forma mais móvel, Fe^{2+} , sendo mais facilmente lixiviado no solo (PRADO, 2000).

As formas mal cristalizadas de Fe e Al (extração com oxalato de amônio-OA) apresentam alta superfície específica e grande número de cargas superficiais dependentes de pH (McKEAGUE; DAY, 1996), portanto maior capacidade de adsorção e retenção de metais pesados.

Contudo, como observado para a extração DCB, os teores de óxido de Fe de baixa cristalinidade são bastante reduzidos nos solos hidromórficos do entorno do aterro da Caximba (Tabela 11). Valores superiores de Fe – OA foram observados por outros autores em solos de ambientes hidromórficos (LIMA et al., 2006; WOWK; MELO, 2005).

O material amorfo dissolvido pelo OA é constituído, principalmente, por óxidos de Fe, com menor participação dos óxidos de Al, com exceção para o Cambissolo.

Os valores da relação $\text{Fe}_{\text{OX}}/\text{Fe}_{\text{DCB}}$ variaram entre 0,056 à 0,878 nas amostras P1, R1, P2, P3, P4 e P5. Mesmo em baixos teores, há o predomínio de óxidos de ferro mais cristalinos nos solos. Para o cambissolo (R1), o valor desta relação foi o mais baixo (0,044 a 0,056) por se encontrar em local mais elevado, seco, com boas condições de drenagem. Somente o Gleissolo (R2) apresentou valor maior que 1,0 para a relação $\text{Fe}_{\text{OX}}/\text{Fe}_{\text{DCB}}$, o que comprova que o excesso de umidade dificulta a cristalização dos óxidos de Fe (WOWK; MELO, 2005).

Os teores de água do material removido pelo OA são relativamente elevados (média de 70%) (Tabela 11), uma vez que a hematita (Hm) não apresenta água estrutural e a goethita (Gt) possui apenas 10,1% (JACKSON, 1979). Este resultado evidencia elevado grau de hidratação dos minerais de baixa cristalinidade da fração argila, conforme observado por outros autores (WOWK; MELO, 2005; MELO et al., 2001 a).

A água do material de baixa cristalinidade pode estar presente sob duas formas: adsorvida/absorvida entre 105 e 110⁰C (JACKSON, 1979), e de cristalização ou de constituição, já que a amostra foi seca em estufa a 105⁰C antes do tratamento. A ferrihidrita, um óxido de ferro hidratado (2,5 Fe₂O₃. 4,5 H₂O), precursor da hematita (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989), apresenta 17% de água estrutural (JACKSON, 1979). A quantidade de água do material amorfo foi calculada pela diferença entre a remoção em peso da amostra e a soma dos óxidos (Tabela 11).

TABELA 11 – TEORES DE ÓXIDOS DE FERRO E ALUMÍNIO DE BAIXA CRISTALINIDADE (EXTRAÇÃO COM OXALATO DE AMÔNIO – OA) E TEORES DE FERRO MAIS CRISTALINO (EXTRAÇÃO COM DITIONITO-CITRATO-BICARBONATO – DCB) DAS AMOSTRAS DA FRAÇÃO ARGILA DOS SOLOS

AMOSTRA	PROFUNDIDADE	OXALATO (OA)							DITIONITO (DCB)		RELAÇÃO FeOA/FeDCB
		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TOTAL	REMOÇÃO ⁽¹⁾	H ₂ O ⁽²⁾	RELAÇÃO TOTAL ⁽³⁾		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
							Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃			
		g kg ⁻¹		g kg ⁻¹		%		g/kg ⁻¹			
P1-I	0-20 cm	6,7	0,8	7,6	17,0	55,3	88,4	11,5	24,44	6,24	0,274
P1-II	20-40 cm	3,0	1,3	4,3	29,0	85,0	68,9	31,0	52,02	6,01	0,058
P1-III	40-60 cm	6,4	1,7	8,2	14,0	42,1	78,3	21,6	48,78	7,92	0,131
R1-I	0-20 cm	2,4	3,3	5,8	26,0	77,7	41,8	58,1	54,41	18,6	0,044
R1-II	20-40 cm	2,4	3,6	6,0	43,0	86,0	39,9	60,0	53,42	18,5	0,045
R1-III	40-60 cm	3,0	4,0	7,0	36,0	80,6	42,7	57,2	52,98	18,8	0,056
P2-I	0-20 cm	16,4	3,2	19,6	44,0	55,4	83,7	16,3	48,95	4,98	0,335
P2-II	20-40 cm	12,0	4,5	16,5	44,0	62,4	72,7	27,2	52,36	5,12	0,229
P2-III	40-60 cm	16,5	3,2	19,8	47,0	57,8	83,5	16,4	52,38	5,94	0,316
P3-I	0-20 cm	1,1	2,0	3,2	10,0	68,0	35,6	64,3	58,72	6,21	0,019
P3-II	20-40 cm	11,1	3,8	15,0	50,0	69,9	74,1	25,8	27,02	2,75	0,412
P3-III	40-60 cm	14,0	4,5	18,5	45,0	58,8	75,6	24,3	15,94	1,90	0,878
P4-I	0-20 cm	8,5	4,8	13,4	43,0	68,8	63,8	36,1	38,49	3,40	0,222
P4-II	20-40 cm	6,2	3,9	10,2	27,0	61,9	61,1	38,8	56,54	5,89	0,111
P4-III	40-60 cm	10,1	4,5	14,7	36,0	59,1	69,0	31,0	46,25	5,20	0,219
P5-I	0-20 cm	10,5	3,2	13,8	38,0	63,6	76,3	23,6	53,26	5,86	0,198
P5-II	20-40 cm	9,8	3,7	13,6	40,0	65,9	72,3	27,6	64,95	5,12	0,151
P5-III	40-60 cm	15,1	3,9	19,0	55,0	65,3	79,4	20,5	22,92	3,08	0,660
R2-I	0-20 cm	7,7	2,9	10,7	18,0	40,5	72,0	27,9	5,46	1,32	1,413
R2-II	20-40 cm	9,1	3,2	12,3	20,0	38,0	73,8	26,1	5,11	0,97	1,787
R2-III	40-60 cm	9,5	2,9	12,5	20,0	37,5	76,5	23,4	9,08	1,15	1,053

NOTA: (1) Remoção= redução em peso da amostra: [peso inicial - peso final] X 1000 ÷ peso inicial.

(2) H₂O = [(remoção em peso (OA) - soma dos óxidos)/remoção em peso (OA)] x 100.

(3) Participação de Fe₂O₃ e Al₂O₃ em relação ao total (soma dos óxidos).

4.2.3 Composição Mineralógica da Fração Argila

Em todos os solos estudados o principal mineral presente na fração argila foi a caulinita (Ct), com teores variando de 548,5 a 702,1 g kg⁻¹ (Tabela 12). Segundo Grim (1968), quando o material de origem é composto por sedimentos argilosos transportados pela água (amostras P2, P3, P4, P5 e R2), as condições de alta lixiviação de álcalis e baixos valores de pH, são favoráveis à formação de Ct.

A gibbsita (Gb) foi o óxido mais abundante nos solos, com teores variando entre 31,4 a 61,4 g kg⁻¹ e 133,0 a 140,25 g kg⁻¹ nos Antropossolos e Gleissolo, e no Cambissolo, respectivamente (Tabela 12). Os teores mais elevados de Gb no Cambissolo (R1) em relação aos demais solos estudados, estão relacionados as melhores condições de drenagem no local, associada à posição mais elevada no relevo.

De acordo com Sposito (1989), o PCZ para a Ct em solos minerais está em torno de 4,0, sendo que para a sílica e a superfície siloxana, Tari et al. (1999) sugeriram o PCZ menor que 2,0, como o pH dos Antropossolos amostrados é superior de 5,0 (Tabela 10), observa-se que em condições naturais tem-se o predomínio de cargas negativas na superfície deste argilomineral, favorecendo a adsorção de metais. Para o Cambissolo e Gleissolo o pH em água também foi superior a 4.

Os teores de Ct e Gb foram relativamente constantes em todas as profundidades dos solos. Ocorreu um pequeno decréscimo destes minerais em profundidade para os solos de referência Cambissolo (R1) e Gleissolo (R2), que se deve ao grau de intemperismo mais avançado da fração argila na medida em que se aproxima da superfície.

As concentrações de goethita (Gt) e hematita (Hm) foram baixas, variando de 7,71 a 8,98 g kg⁻¹ e 0 a 9,9 g kg⁻¹, respectivamente (Tabela 12). Isto se deve principalmente as condições redutoras do ambiente anaeróbico dos solos (P1, P2, P3, P4, P5 e R2) e a pobreza em minerais primários com ferro no material de origem.

Dado os baixos teores de óxidos de Fe e Al amorfos e cristalinos nos solos de várzea, espera-se baixo potencial de adsorção específica de metais pesados. A adsorção específica é caracterizada por uma ligação química com forte caráter covalente, o que reduz a possibilidade de contaminação das águas.

A vermiculita com Al-hidroxi entre camadas (VHE), foi identificada por DRX (Figura 15), mais precisamente, após os tratamentos realizados na fração argila (WHITTIG; ALLARDICE, 1986) (Figura 16), e está presente em todos os solos amostrados (Tabela 12).

Como a DRX é uma técnica apenas qualitativa, tem-se a expectativa de expressiva ocorrência desse mineral nos solos estudados, dada a diferença entre a soma de minerais (média de 743,9 g kg⁻¹) em relação a 1000 g kg⁻¹ (Tabela, 12).

A formação de VHE pode ser resultado da polimerização do Al (solos ácidos) e preenchimento parcial das entrecamadas da vermiculita (HARRIS, et al., 1998; BARNHISEL & BERTSH, 1989; COMERFORD et al., 1990). A retenção de cátions metálicos na superfície de minerais 2:1, como o VHE, é majoritariamente reversível, rápida e influenciada pela força iônica da solução (SPARKS, 1995). Mesmo assim, a presença desses minerais é vantajosa, conferindo altos valores de CTC aos solos (Tabela 10).

TABELA 12 – COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA DAS AMOSTRAS DOS SOLOS ⁽¹⁾

AMOSTRA	PROFUNDIDADE	Ct	Gb	Gt	Hm	MATERIAL AMORFO	TOTAL	VHE
P1-I	0-20 cm	602,2	41,8	8,40	9,67	17,0	679,0	nq
P1-II	20-40 cm	548,5	42,7	8,75	9,49	29,0	638,4	nq
P1-III	40-60 cm	620,0	61,4	8,40	9,50	14,0	713,3	nq
R1-I	0-20 cm	702,1	140,2	7,96	8,34	26,0	884,6	nq
R1-II	20-40 cm	644,3	136,9	7,98	7,66	43,0	839,8	nq
R1-III	40-60 cm	668,0	133,0	7,71	9,49	36,0	854,2	nq
P2-I	0-20 cm	633,3	57,7	8,20	9,90	44,0	753,1	nq
P2-II	20-40 cm	602,3	51,5	8,65	9,66	44,0	716,1	nq
P2-III	40-60 cm	620,4	42,8	7,69	9,82	47,0	727,7	nq
P3-I	0-20 cm	611,8	31,4	8,21	9,90	10,0	671,3	nq
P3-II	20-40 cm	621,2	52,6	8,05	9,31	50,0	741,1	nq
P3-III	40-60 cm	661,2	53,5	8,15	nq	45,0	767,8	nq
P4-I	0-20 cm	650,1	56,8	8,41	nq	43,0	758,3	nq
P4-II	20-40 cm	645,2	49,0	8,20	nd	27,0	729,2	nq
P4-III	40-60 cm	674,8	52,3	8,46	nq	36,0	771,5	nq
P5-I	0-20 cm	633,4	41,2	8,20	9,24	38,0	730,0	nq
P5-II	20-40 cm	607,2	48,0	8,55	nq	40,0	703,7	nq
P5-III	40-60 cm	593,6	42,7	8,36	nq	55,0	699,6	nq
R2-I	0-20 cm	700,7	54,2	8,98	nq	18,0	791,3	nq
R2-II	20-40 cm	655,4	43,8	8,10	nq	20,0	727,3	nq
R2-III	40-60 cm	652,4	42,3	8,98	nq	20,0	723,6	nq

(1) Ct (Caulinita) e Gb (Gibbsita) determinadas com base na perda de massa da amostra de argila por meio de análise termo gravimétrica (JACKSON,1979); Hm (hematita) e Gt (Goethita) quantificadas com base no teor de Fe₂O₃ extraído pelo Ditionito-Citrato-Bicarbonato (DCB) e características obtidas por difratograma de raios-X (DRX) (MELO et al. 2001); Material amorfo, determinado pela redução em peso da amostra pelo tratamento com oxalato de amônio (MELO et al., 2001). VHE, vermiculita com hidróxi entre camadas; nq – mineral apenas identificado por DRX (análise qualitativa).

FIGURA 15 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE AMOSTRA NÃO ORIENTADA DA FRAÇÃO ARGILA DO CAMBISSOLO (R1-II); DO GLEISSOLO (R2-II); DO ANTROPOSSOLO (P2-II): VHE-VERMICULITA COM AL-HIDROXI ENTRE CAMADAS; Ct -CAULINITA; Gb-GIBBSITA; Hm-HEMATITA; Gt - GOETHITA.

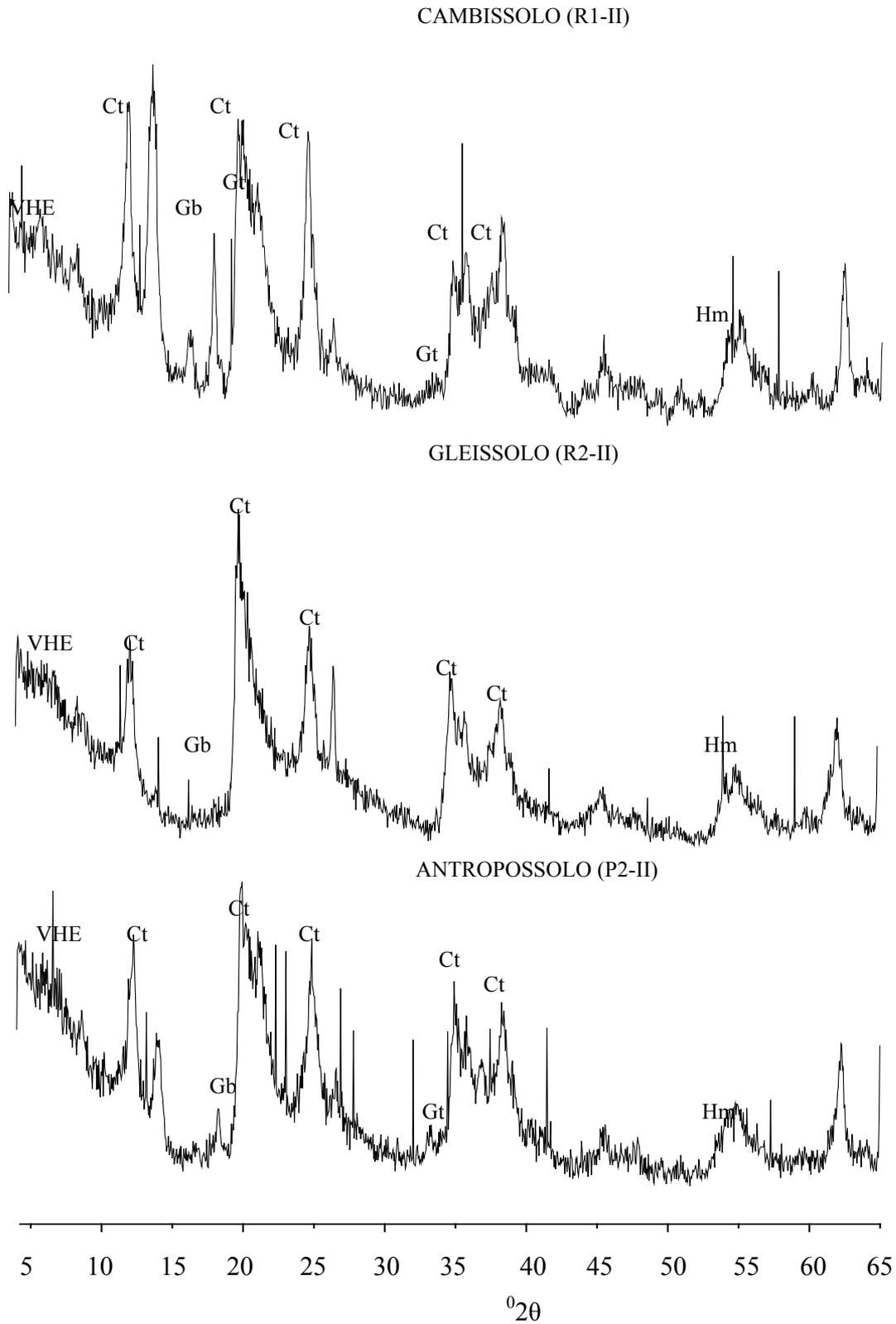
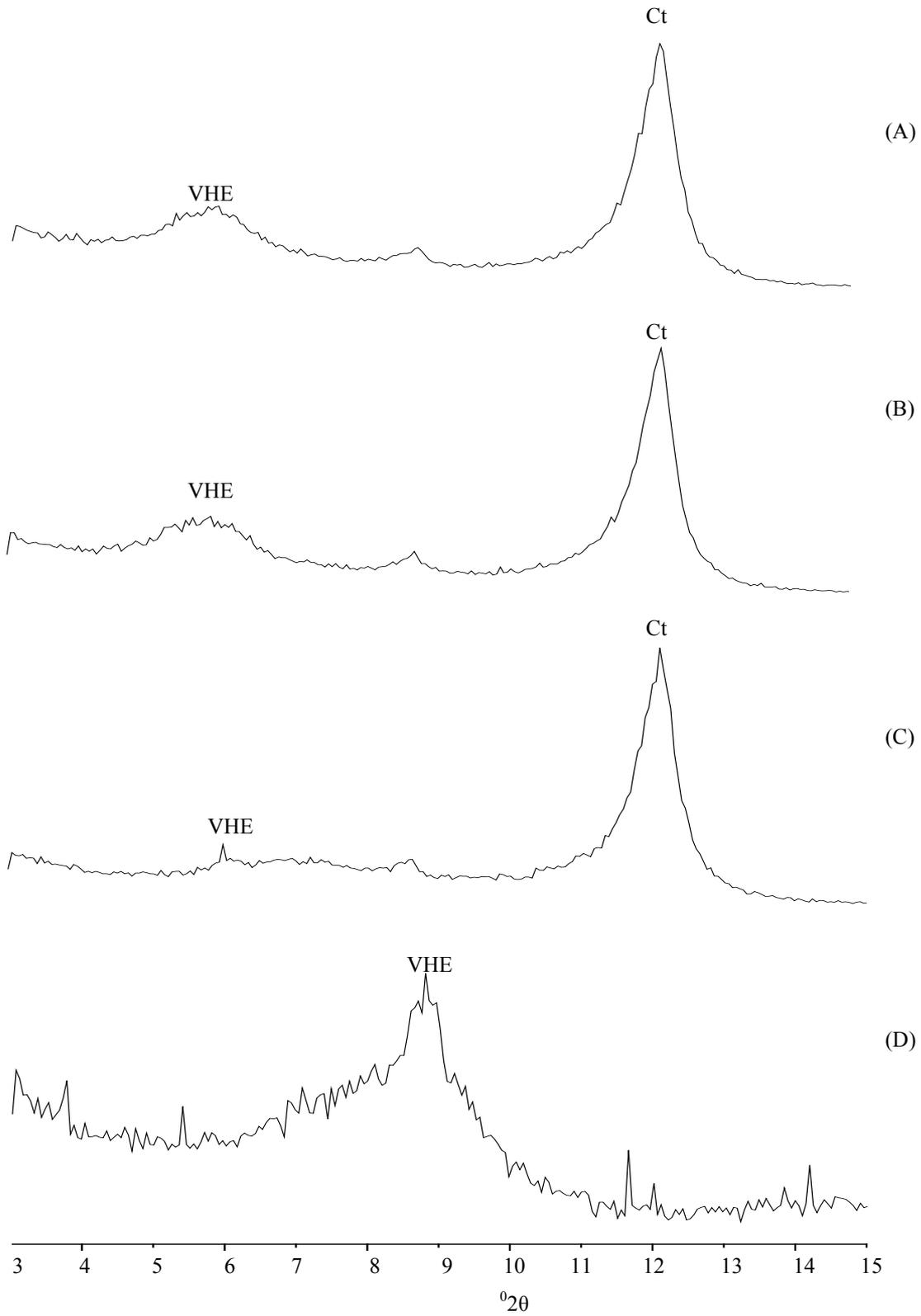


FIGURA 16 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE AMOSTRAS ORIENTADAS DA FRAÇÃO ARGILA DESFERRIFICADA DO ANTROPOSSOLO (P3-II) AO SEREM SUBMETIDAS AOS TRATAMENTOS COM Mg (A), Mg COM ETILENO GLICOL (B), K (C) E AQUECIMENTO A 550°C (D).



4.2.4 Estudo das Características Cristalográficas da Hematita (Hm) e Goethita (Gt)

Apesar da mineralogia relativamente simples da fração argila (Tabela 12), a literatura mostra uma imensa variabilidade no comportamento dos minerais devido a uma diversidade de características, como tamanho das partículas, faces expostas, graus de substituição isomórfica, cristalinidade, entre outras, influenciando importantes propriedades dos solos (FONTES et al., 2001).

Os altos valores da relação Gt/Gt+Hm para os Antropossolos e Gleissolo (Tabela 13), evidenciam que as condições de hidromorfismo dificultaram a formação de Hm. Isto se deve aos menores teores de ferro no material de origem, as baixas temperaturas, o maior grau de umidade, teor de matéria orgânica e os valores de pH mais baixos, que são os principais fatores que favorecem a formação de Gt em detrimento a Hm no solo, contribuindo para o aumento da relação Gt/Gt + Hm (MELO et al., 2001a).

O DMC da Gt nas direções (110) e (111) foi, em geral, similar para as amostras estudadas. Segundo Schwertmann e Kämpf (1985) e Kämpf et al. (1988), os maiores valores de DMC estão relacionados aos menores valores de área superficial (SE), conseqüentemente, menor poder de adsorção de metais.

Com base nas relações entre os valores de DMC (calculada a partir da LMA corrigida) da Gt e Hm, verificou-se que a Hm aproximou-se mais do formato isodimensional (relação DMC (110)/DMC (104) mais próxima a 1,0) (Tabela 13).

Os maiores valores de substituição isomórfica (SI) de Fe^{3+} por Al^{3+} , foram verificados em quase todas as amostras para a Gt e variaram de 16 a 146 mmol mol⁻¹ (Tabela 13). Os maiores valores de SI para a Hm e Gt foram obtidas para o Cambissolo (R1), que é o representante mais gibbsítico das amostras estudadas (Tabela 12). Os altos teores de Al^{3+} do solo (Tabela 10), favoreceram a formação de Gb e a SI nos óxidos de Fe no perfil R1.

A largura a meia altura (LMH) da reflexão (111) da Gt pode ser usada como indicativo do grau de cristalinidade do mineral. Menores valores de LMH (111) estão associados à Gt de maior grau de cristalinidade, com menor presença de Al na estrutura (menor SI) (FITZPATRICK; SCHWERTMANN, 1982). Os valores de LMH da Gt foram superiores aos encontrados na literatura para Gt formada em solos tropicais (MELO et al., 2002; PIRES, 2004), supondo baixo grau de cristalinidade para este mineral nos solos estudados. As

condições de hidromorfismo dos Antropossolos e Gleissolo dificultam a formação e o aumento da cristalinidade dos óxidos de Fe da fração argila.

TABELA 13 – DISTÂNCIA INTERPLANAR (d) CORRIGIDA, RELAÇÃO Gt/(Gt + Hm), DIÂMETRO MÉDIO DO CRISTAL (DMC), SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA DE Fe POR Al (SI) NA GOETHITA (Gt) E HEMATITA (Hm) E RELAÇÕES ENTRE OS DMC PARA A FRAÇÃO ARGILA DAS AMOSTRAS DOS SOLOS⁽¹⁾

AM.	PROF.	d-corrigido				Gt/(Gt+ Hm)	DMC				LMH Gt (111)	SI		RELAÇÃO DMC ⁽²⁾	
		Gt (110)	Gt (111)	Hm (104)	Hm (110)		Gt (110)	Gt (111)	Hm (104)	Hm (110)		Gt	Hm	A	B
		nm				nm				^o 2θ	mmol mol ⁻¹				
P1-I	0-20 cm	0,416	0,243	0,269	0,251	0,8	6,9	5,4	13,9	20,9	1,67	93,0	50,6	1,27	1,5
P1-II	20-40 cm	0,415	0,244	0,268	0,251	0,7	12,2	8,2	14,5	12,6	1,12	38,0	76,5	1,48	0,8
P1-III	40-60 cm	0,416	0,243	0,268	0,251	0,8	8,5	7,4	12,3	17,1	1,22	94,0	76,0	1,14	1,3
R1-I	0-20 cm	0,414	0,242	nd	0,251	0,8	8,7	7,9	nd	32,6	1,25	16,0	237,0	1,09	nd
R1-II	20-40 cm	0,416	0,243	0,269	0,249	0,8	7,4	6,9	24,8	47,7	1,32	157,0	323,4	1,07	1,9
R1-III	40-60 cm	0,415	0,242	0,267	0,253	0,8	8,8	6,0	6,3	14,0	1,44	197,0	76,5	1,45	2,2
P2-I	0-20 cm	0,416	0,243	0,267	0,251	0,7	12,8	11,6	13,1	18,3	0,84	123,6	14,7	1,09	1,3
P2-II	20-40 cm	0,416	0,244	0,267	0,251	0,8	10,0	12,9	13,5	18,3	0,78	54,0	51,8	nd	1,3
P2-III	40-60 cm	0,417	0,243	0,269	0,251	0,7	11,4	11,9	11,7	31,2	0,89	200,0	27,1	nd	2,6
P3-I	0-20 cm	0,416	0,243	0,269	0,251	0,6	9,4	12,1	8,1	23,4	0,75	123,0	14,7	nd	2,8
P3-II	20-40 cm	0,414	0,243	0,269	0,252	0,9	11,3	8,0	11,6	22,6	1,09	146,8	103,6	1,41	1,9
P3-III	40-60 cm	0,416	0,243	0,270	nd	1,0	7,7	6,1	nd	nd	1,40	131,4	nd	1,26	nd
P4-I	0-20 cm	0,414	0,243	nd	nd	1,0	13,0	9,5	nd	nd	0,98	92,0	nd	1,35	nd
P4-II	20-40 cm	0,417	0,243	nd	nd	1,0	14,5	22,0	nd	nd	0,60	123,6	nd	nd	nd
P4-III	40-60 cm	0,416	0,244	nd	nd	1,0	29,3	13,2	nd	nd	0,76	84,0	nd	2,20	nd
P5-I	0-20 cm	0,416	0,243	0,268	0,251	0,8	11,6	16,0	11,9	23,8	0,61	123,6	113,5	nd	1,9
P5-II	20-40 cm	0,417	0,244	nd	nd	1,0	16,7	21,2	nd	nd	0,50	69,0	nd	nd	nd
P5-III	40-60 cm	0,415	0,244	nd	nd	1,0	10,6	8,9	nd	nd	1,00	100,0	nd	1,19	nd
R2-I	0-20 cm	0,412	0,245	nd	nd	1,0	15,7	92,2	nd	nd	0,38	nd	nd	nd	nd
R2-II	20-40 cm	0,411	0,243	nd	nd	1,0	24,0	51,1	nd	nd	0,30	139,0	nd	nd	nd
R2-III	40-60 cm	0,414	0,244	nd	nd	1,0	16,4	16,9	nd	nd	0,66	nd	nd	nd	nd

(1) Largura a meia altura e distância interplanar corrigidas usando NaCl como padrão interno. Relação Gt/(Gt+ Hm), DMC, SI calculados com base nos difratogramas de raios-X, segundo metodologias apresentadas por Melo et al. (2001b); nd = não determinado devido à baixa intensidade da reflexão.

(2) Relação com base nos valores de DMC: A = DMC Gt (110)/DMC Gt (111) e B = DMC Hm (110)/ DMC Hm (104).

4.2.5 Estudo das Características Cristalográficas da Caulinita e da Gibbsita da Fração Argila

A variação nos valores da distância interplanar $d(001)$, para a Ct, foram bastante estreitos, variando de 0,718 a 0,724 nm (Tabela 14). Normalmente, as variações nos valores de $d(001)$ são promovidas pela entrada de Fe^{3+} e outros elementos na estrutura (SI do Al^{3+} na camada octaédrica), e constitui um dos fatores que reduzem a cristalinidade e a área superficial da Ct (BRINDLEY, 1986). A pequena variação nas distâncias interplanares da Ct com a profundidade, evidenciou a homogeneidade do mineral nos solos.

Da mesma forma, ainda com relação ao tamanho das partículas na direção c da Ct, verificou-se pequena variação nos valores de largura a meia altura (LMH (001)), diâmetro médio do cristal (DMC (001)) e número médio de camadas entre as amostras do mesmo perfil (Tabela 14). Os maiores valores de DMC (001) e NMC da Ct foram observados para as amostras do Cambissolo (R1).

A Ct apresentou grau semelhante de cristalinidade com a profundidade dos solos, sendo os menores valores de índice de cristalinidade de Hughes e Brown (ICHB) (HUGHES e BROWN, 1979) na profundidade de 0 a 20 cm, para a maioria dos solos amostrados, provavelmente por interferência de partículas orgânicas. Segundo Melo et al. (2001b), solos jovens também apresentam menor ICHB, devido ao reduzido tempo para permitir o maior crescimento e cristalinidade da caulinita. Estudando solos tropicais sob influência de hidromorfismo, Wowk e Melo (2005) encontraram valores similares para o DMC (001) e para o ICHB da Ct. Altos valores de ICHB (38 a 83) são tipicamente observados para a caulinita padrão, incluindo a caulinita da Geórgia.

A temperatura de desidroxilação (TD) da Ct, determinada por análise térmica diferencial, variou de 478 a 488 °C, com média de 483,5 °C. Esse valor é próximo ao encontrado por Singh e Gilkes (1992), de 488 °C, para a Ct da fração argila de solos desenvolvidos sob condições tropicais úmidas, e consideravelmente inferior ao da Ct padrão, de 540 °C. Segundo os mesmos autores, as variações nos valores de TD estão associadas ao tamanho e grau de desordem estrutural da Ct e condições experimentais.

Os valores de DMC para a Gb (002) variaram de 10,6 a 75,1 nm (Tabela 15), sendo que os maiores valores foram para o Cambissolo (R1) e o Antropossolo (P1).

Devido a proximidade nos valores de DMC entre a Gb (Tabela 15) e os óxidos de Fe (Tabela 13), esses minerais devem apresentar o tamanho e a capacidade de adsorção de metais similares. Esse mesmo comportamento não foi observado por outros autores, onde a Gb

apresentou maiores valores de DMC e menores valores de SE que a Hm e Gt (FONTES;WEED,1991; NETO, 1996; MELO et al., 2002; WOWK;MELO, 2005). Contudo, adicionalmente às características cristalográficas, a quantidade do mineral na fração argila passa a ser mais importante para definir as características físico-químicas dos solos, como se verificam os maiores teores de Gb na fração argila dos solos, em relação à Hm e Gt (Tabela 12).

A temperatura de desidroxilação da Gb variou de 244 a 257 °C. Os valores encontrados por Wowk e Melo (2005) para Gb em solos sob condições de hidromorfismo variaram de 261 a 272 °C, o que supõe menor grau de cristalinidade para a Gb nos solos estudados.

TABELA 14 – CARACTERÍSTICAS CRISTALOGRÁFICAS DA CAULINITA COM BASE NOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X E TEMPERATURA DE DESIDROXILAÇÃO DO MINERAL DA FRAÇÃO ARGILA DAS AMOSTRAS DOS SOLOS ⁽¹⁾

AMOSTRA	PROFUNDIDADE	d (001)	LMH	DMC	TD	NMC	ICHB
		nm	^o 2 θ	nm	^o C		
P1-I	0-20 cm	0,722	1,16	7,65	485	10,59	10,9
P1-II	20-40 cm	0,718	0,68	13,95	488	19,42	10,9
P1-III	40-60 cm	0,718	0,67	13,56	488	18,88	11,6
R1-I	0-20 cm	0,721	0,67	16,05	484	22,26	8,0
R1-II	20-40 cm	0,721	0,67	13,56	480	18,80	9,2
R1-III	40-60 cm	0,724	0,58	16,21	482	22,38	11,0
P2-I	0-20 cm	0,718	0,75	11,81	485	16,44	10,2
P2-II	20-40 cm	0,724	0,83	10,43	484	14,40	7,4
P2-III	40-60 cm	0,720	0,67	13,56	487	18,83	8,8
P3-I	0-20 cm	0,724	0,67	13,56	485	18,72	7,8
P3-II	20-40 cm	0,720	0,67	13,56	481	18,83	11,7
P3-III	40-60 cm	0,721	0,67	13,56	481	18,80	11,0
P4-I	0-20 cm	0,718	0,83	10,48	484	14,59	8,2
P4-II	20-40 cm	0,720	0,80	11,75	479	16,31	9,2
P4-III	40-60 cm	0,720	0,60	13,56	485	18,83	9,6
P5-I	0-20 cm	0,724	0,60	13,56	486	18,72	10,0
P5-II	20-40 cm	0,722	0,60	13,56	482	18,78	11,0
P5-III	40-60 cm	0,721	0,80	10,48	478	14,53	12,5
R2-I	0-20 cm	0,724	0,80	10,43	485	14,40	10,5
R2-II	20-40 cm	0,724	0,70	11,81	482	16,31	9,7
R2-III	40-60 cm	0,720	1,00	8,46	483	11,75	9,7

(1) LMH = largura a meia altura e d = distância interplanar corrigidas usando NaCl como padrão interno. DMC = diâmetro médio do cristal, NMC = número médio de camadas [DMC (001)/d(001)]; ICHB = índice de cristalinidade de Hughes & Brown (HUGHES & BROWN, 1979); TD = temperatura de desidroxilação obtida por análise térmica

TABELA 15 – CARACTERÍSTICAS CRISTALOGRÁFICAS DA GIBBSITA COM BASE NOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE AMOSTRAS DA FRAÇÃO ARGILA E TEMPERATURA DE DESIDROXILAÇÃO DO MINERAL DA FRAÇÃO ARGILA DAS AMOSTRAS DE SOLO⁽¹⁾

AMOSTRA	PROFUNDIDADE	d (002)	LMH(002)	DMC (002)	TD
		nm	⁰ 2 θ	nm	⁰ C
P1-I	0-20 cm	0,484	0,30	67,5	251
P1-II	20-40 cm	0,485	0,30	64,8	249
P1-III	40-60 cm	0,485	0,50	20,4	255
R1-I	0-20 cm	0,484	0,30	75,1	255
R1-II	20-40 cm	0,484	0,36	50,2	251
R1-III	40-60 cm	0,485	0,25	50,2	254
P2-I	0-20 cm	0,483	0,05	20,4	253
P2-II	20-40 cm	0,484	0,41	26,9	251
P2-III	40-60 cm	0,485	0,34	38,7	252
P3-I	0-20 cm	0,483	0,30	50,2	244
P3-II	20-40 cm	0,485	0,41	26,9	251
P3-III	40-60 cm	0,484	0,41	26,9	249
P4-I	0-20 cm	0,483	0,67	13,7	256
P4-II	20-40 cm	0,485	0,50	26,9	249
P4-III	40-60 cm	0,484	0,83	10,6	256
P5-I	0-20 cm	0,480	0,41	26,9	250
P5-II	20-40 cm	0,485	0,41	26,9	255
P5-III	40-60 cm	0,486	0,58	16,5	249
R2-I	0-20 cm	0,485	0,50	20,4	257
R2-II	20-40 cm	0,484	0,50	20,4	250
R2-III	40-60 cm	0,485	0,25	50,2	252

(1) d = distância interplanar Gb(002); LMH = largura a meia altura corrigidas usando NaCl como padrão interno. DMC = diâmetro médio do cristal ; TD = temperatura de desidroxilação obtida por análise térmica

4.3 TEORES DE CROMO (Cr), NÍQUEL (Ni), COBRE (Cu), ZINCO (Zn) e CHUMBO(Pb) NAS AMOSTRAS DE CHORUME

As amostras de chorume não tratado foram caracterizadas, com relação aos teores totais dos metais pesados Cr, Ni, Cu, Zn e Pb. Para a amostra CH1, coletada do emissário de líquidos percolados da Fase I desativada do aterro sanitário, somente o chumbo foi detectado pelo método analítico (EAA), apresentando concentração de 1,25 mg L⁻¹ de chorume. Morais (2005), analisando o mesmo chorume por outra metodologia, em 2004, detectou valores superiores de concentração para todos os metais no chorume (Tabela 16).

TABELA 16 – CONCENTRAÇÃO DE CROMO, NÍQUEL; COBRE, ZINCO E CHUMBO NO CHORUME NÃO TRATADO REFERENTE A FASE I DO ATERRO SANITÁRIO DA CAXIMBA - 2004

CROMO	NÍQUEL	COBRE	ZINCO	CHUMBO
mg L ⁻¹				
0,45±0,02	1,43±0,04	0,36±0,02	1,06±0,02	0,28±0,01

FONTE: Moraes (2005)

Também não foi detectada presença de Cr, Cu, Zn e Pb para as amostras de chorume CH2, do emissário de líquidos percolados referente à Fase II, e CH3, do emissário de líquidos percolados referente à Fase III. Com exceção para o níquel, na amostra CH2, que apresentou a concentração de 0,19 mg L⁻¹. Da mesma forma, Sisunno e Moreira (2006), avaliando a contaminação e poluição em área de influência do aterro controlado Morro do Céu, em Niterói, constataram baixos teores de metais pesados no chorume não tratado. Segundo Christensen e Kjeldsen (1995), o chorume proveniente de aterros sanitários de resíduos domésticos normalmente apresentam baixas concentrações de metais pesados. O teor de metais pesados no chorume depende do estágio de decomposição do lixo, sendo maior durante a fase de digestão inicial anaeróbia, fermentação ácida, e menores nas últimas fases de estabilização, quando o pH normalmente é mais alcalino (D'ALMEIDA; VILHENA, 2000; JUCÁ, 2003).

Moraes (2005), em outubro de 2002, constatou pH 8,3 em amostras de chorume provenientes das células mais antigas (Fase I) do aterro da Caximba, e, pH 6,5 para o chorume mais novo, proveniente das células da fase II do aterro. Para o chorume após tratamento, a mesma autora constatou pH na faixa de 7,7 a 8,1. Isto implica que boa parte dos metais pesados pode estar precipitada sob a forma de hidróxidos, permanecendo no aterro, na parte inferior das canaletas ou no fundo das lagoas na forma de sedimentos.

4.4 TEORES DE Cr, Ni, Cu, Zn e Pb NOS SOLOS DO ENTORNO DO ATERRO SANITÁRIO DA CAXIMBA

No Brasil, ainda não há legislação específica que determine os teores máximos de metais pesados que possam ser adicionados aos solos, como parâmetros orientadores (níveis de referência). É preciso definir concentrações críticas destes elementos em função de suas concentrações naturais no solo, considerando a variação das propriedades dos solos, para usos

diversos. No estado de São Paulo, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2001), desenvolveu uma política própria para o gerenciamento de áreas contaminadas,

produzindo um relatório, que inclui valores orientadores de referência de qualidade, prevenção e intervenção para metais pesados em solos. Desta forma, os resultados das análises dos teores metais pesados neste trabalho foram comparados com dados da literatura e, em especial, com os valores orientadores da CETESB (2005).

O tratamento com ácidos concentrados proporcionou total oxidação e dissolução da fase sólida dos solos (LIM; JACKSON, 1989). Desta forma, obteve-se os teores totais dos metais analisados (Tabela 17), que estão dentro dos teores médios relatados para solos não contaminados, se comparados com a literatura (CETESB, 2005; ALLOWAY, 1993; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Para este procedimento, o Zn apresentou as mais altas concentrações nos solos.

A extração com BaCl_2 retirou as formas solúvel e trocável de metais (biodisponíveis), ou seja, metais na solução do solo e metais retidos por forças eletrostáticas nas cargas negativas das argilas, e da matéria orgânica do solo, por meio de reações de troca, do cátion trocador Ba^{2+} pelo metal em análise (MANN; RITCHIE, 1993). A concentração destas formas de metais em todos os solos também foi baixa, inclusive não detectada pelo método analítico (EAA) para os metais Cu, Ni e Cr (Tabela 17).

Cabe citar, que o perfil de referência R2, devido aos teores de metais pesados superiores aos valores encontrados em alguns dos antropossolos estudados, possivelmente esteja sofrendo contaminação por influência das águas do rio Iguaçu em épocas de cheias.

4.4.1 Cromo

Os teores totais de Cr nos solos variaram de $12,2 \text{ mg kg}^{-1}$ a $92,9 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 17).

Para o perfil de referência R1, estes teores foram de $35,8 \text{ mg kg}^{-1}$ para R1-I; $15,2 \text{ mg kg}^{-1}$ para R1-II e $12,2 \text{ mg kg}^{-1}$ para R1-III. O Antropossolo P1, referenciado por R1, apresentou um incremento nos teores de Cr em todas as profundidades. Isto se deve provavelmente, a influência antrópica no local, que não recebe chorume diretamente do aterro, somente as águas de escoamento superficial da Fase I do aterro e intenso tráfego de caminhões (Tabela 7).

Concentrações fitotóxicas de Cr em solos, segundo Kabata-Pendias e Pendias (1984), estão dentro de um parâmetro de 75 a 100 mg kg⁻¹ de solo. O valor orientador de prevenção para este metal nos solos, de acordo com CETESB (2005), é de 75 mg kg⁻¹ de solo. Desta forma, as concentrações totais de Cr excederam este valor nas amostras de solo P1-I, P2-I, P2-II, P2-III, P3-I e P3-II.

Os teores totais de Cr, no perfil de referência R2 foram: R2-I de 28,3 mg kg⁻¹, R2-II de 33,0 mg kg⁻¹ e R2-III de 27,4 mg kg⁻¹e, são inferiores aos encontrados em P2, P3, P4 e P5 (Tabela 17). Logo, também houve um incremento de Cr nos perfis P2, P3, P4 e P5 se comparados com o solo de referência. Sendo que, os maiores valores encontrados, foram nas amostras em P2.

Segundo vários autores (EGREJA FILHO, 2000; McBRIDE, 1994; SPARKS, 1995; SPOSITO, 1989), o Cr nos solos deve estar adsorvido especificamente nas argilas, ocluso na estrutura de óxidos de Fe e Al ou precipitado. Gomes et al. (1997), através de extração seqüencial de metais pesados em solos desenvolvidos sob clima tropical, relataram, que o Cr foi o metal que mais se associou às formas químicas estáveis (óxidos de Fe e residual). Devido aos baixos teores de óxidos de Fe cristalinos (Hm e Gt) (Tabela 12), nos solos estudados, provavelmente o Cr encontra-se, preferencialmente, adsorvido especificamente à Gb e aos óxidos de Fe de baixa cristalinidade e na estrutura de minerais silicatados secundários, como a caulinita. Outra possibilidade é a formação de quelatos pouco solúveis de Cr com a matéria orgânica.

Uma vez que não foi detectado Cr na forma trocável (adsorvido eletrostaticamente), reforça-se a hipótese da presença do metal, preferencialmente, nas formas estruturais e adsorvido especificamente (formação de complexo de esfera interna). Esta observação também é válida para justificar os mais altos teores totais de Cu e Zn nos solos P1, P2 e P3, e Pb em P1 e P5.

4.4.2 Níquel

Os teores totais de Ni nos solos variaram de 17,5 mg kg⁻¹ a 83,2 mg kg⁻¹(Tabela 17).

Para o perfil de referência R1, os teores totais diminuíram com a profundidade e foram: 23,7 mg kg⁻¹para R1-I, 18,9 mg kg⁻¹ para R1-II e 17,5 mg kg⁻¹ para R1-III. Da mesma forma que para o Cr, se comparados a R1, neste, houve um incremento dos teores totais de Ni no perfil P1. Também houve incremento nas concentrações totais de Ni para as amostras dos

perfis P2 e P3 comparadas ao perfil de referência R2. Para as amostras dos perfis P4 e P5, os teores totais de Ni foram condizentes com o solo de referência R2.

De acordo com CETESB (2005), o valor de referência de qualidade para este metal nos solos é de 13 mg kg^{-1} e o valor de prevenção é de 30 mg kg^{-1} de solo. Desta forma, as concentrações de Ni nos solos P1, P2 e P3 estão acima do valor de prevenção. Segundo Kabata-Pendias e Pendias (1984), a concentração fitotóxica deste metal é de 100 mg kg^{-1} de solo.

Segundo Egreja Filho (2000), de maneira geral, 50% do Ni nos solos encontra-se na fração residual (todas as frações subtraídas do teor total), 20% ligados aos óxidos de Fe e Mn e o restante distribuído nas demais frações, sem uma preferência explícita. Em relação à adsorção de Ni nos óxidos de Fe, o mesmo autor, verificou maior afinidade deste metal pela Hm em detrimento da Gt. Ainda, atribuiu grande afinidade deste metal pela matéria orgânica, e diminuição das formas mais solúveis com a elevação do pH para próximo da neutralidade. Shuman (1977), observou adsorção de metais pesados em óxidos de Fe e Al mal cristalizados dez vezes maior que do que em óxidos cristalinos, devido a alta superfície específica dos primeiros. No presente estudo, os teores de material amorfo foram bem superiores aos teores de Hm e Gt na fração argila dos solos (Tabela 12).

4.4.3 Cobre

O Cu foi o metal encontrado em menores quantidades nos solos analisados. Com os teores totais variando de $8,0 \text{ mg kg}^{-1}$ a $40,7 \text{ mg kg}^{-1}$ em P4-II e P3-II, respectivamente. Mesmo assim, houve incremento nos teores deste metal nos perfis P1, P2 e P3 se comparados aos teores dos perfis de referência.

O valor de referência de qualidade para Cu nos solos é de 35 mg kg^{-1} , e o valor de prevenção é de 60 mg kg^{-1} de solo (CETESB, 2005). Para Malavolta (1994), os valores fitotóxicos, para este metal nos solos abrangem um parâmetro de 60 a 125 mg kg^{-1} de solo. Sendo assim, os teores totais de Cu nos solos estudados estão dentro dos parâmetros de qualidade. Também não foi detectado Cu na fração trocável dos solos.

Vários autores, estudando a mobilidade de metais pesados em solos, verificaram que o Cu^{2+} , seguido do Pb^{2+} , são os metais que apresentam maiores afinidades com os ligantes orgânicos do solo (LENZI e COSTA, 2001; McBRIDE, 1994; SPOSITO, 1989; FERREIRA et al., 2001) e menor afinidade com as argilas (FADIGAS et al., 2006).

4.4.4 Zinco

Entre os metais analisados, as mais altas concentrações encontradas nos solos, foram para o Zn, provavelmente por estar em maior concentração no chorume. A concentração total de Zn nos solos variou de 31,3 mg kg⁻¹ a 128,4 mg kg⁻¹ para R1-II e P3-II, respectivamente. O aumento considerável nos teores totais de Zn em P1, quando comparados aos teores do perfil de referência R1 (Tabela 17), supõe influência antrópica na adição deste metal aos solos, da mesma forma que foi observado para Cr, Ni e Cu.

O valor de referência de qualidade para o Zn nos solos é de 60 mg kg⁻¹ e o valor de prevenção é de 300 mg kg⁻¹ de solo (CETESB, 2005). Desta forma, os solos P1, P2 e P3 apresentaram teores totais superiores ao valor de referência de qualidade, porém inferiores ao valor de prevenção.

Não foi detectado Zn na fração trocável do solo de referência R1, mas, para a amostra P1 as concentrações diminuíram com a profundidade (Tabela 17). Esse mesmo comportamento é observado para os teores de carbono orgânico no perfil P1 (Tabela 10). Para o perfil de referência R2, os teores trocáveis de Zn tiveram um aumento com a profundidade e foram mais altos em relação aos antropossolos P2, P3, P4 e P5, o que pode estar relacionado com o efeito das cheias do rio Iguaçu contaminando este referencial (Tabela 17). A grande diferença entre os teores totais e trocáveis de zinco nos solos, se deve a formas mais estáveis deste metal nos solos, como as já citadas anteriormente para o Cr, Cu e Ni.

Dos metais estudados o Ni e o Zn são os mais móveis no solo (EGREJA FILHO, 2000; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Como para o Ni, o pH do solo é o fator mais importante no controle da disponibilidade do Zn, sendo que os valores desse parâmetro devem exceder 6,5 a fim de minimizar a mobilidade e a toxicidade dos metais pesados nos solos (FERREIRA et al, 2001). Desta forma, pode-se dizer que os valores de pH dos solos no entorno do Aterro Sanitário da Caximba, propiciam a mobilização dos metais analisados, e conseqüentemente, favorecem a lixiviação destes íons em direção às águas superficiais e subterrâneas.

4.4.5 Chumbo

Os teores totais de Pb nos solos variaram de 3,2 mg kg⁻¹ a 74,2 mg kg⁻¹ (Tabela 17). Os teores totais de Pb no perfil de referência R1 foram de 3,2 mg kg⁻¹ para R1-I e, de 7,2 mg kg⁻¹

para R1-II. Não foi detectada presença de chumbo na amostra R1-III. O Antropossolo P1, referenciado por R1, apresentou um incremento nos teores totais de Pb em todas as profundidades.

Pierangeli (1999), estudando solos desenvolvidos de material de origem similar ao do solo R1 (gnaisse), encontrou teor total de Pb de $14,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de solo. Segundo Alloway (1993) e Kabata-Pendias e Pendias (1992), os níveis de chumbo considerados tóxicos nos solos variam de 100 a 500 mg kg^{-1} , porém, se a concentração total de Pb nos solos for igual ou acima de 72 mg kg^{-1} , de acordo com CETESB (2005), já podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea.

Na fração trocável, para o Antropossolo P1, o Pb aparece em concentrações superiores às do perfil de referência R1, o que confirma o incremento deste metal no solo. Segundo Alloway (1993), não é comum encontrar o Pb nas formas solúvel e trocável nos solos e sedimentos, se não for o caso de uma contaminação recente, pois o Pb^{2+} , após ser adicionado aos solos, leva em média de 24 a 48 horas para ser imobilizado fortemente pelos colóides do solo. Por estar o perfil P1 a montante do aterro, em local de maior altitude (Figura 11 e Tabela 6) e sem influência direta do chorume (Tabela 7), suspeita-se que há comunicação subsuperficial entre o chorume do aterro e o perfil P1.

A diferença expressiva observada entre os teores totais e trocáveis de Pb no Antropossolo P1 (Tabela 17), evidencia a presença de Pb em outras formas químicas mais estáveis, como, por exemplo, formando complexos de esfera interna (adsorção específica), portanto não prontamente biodisponíveis no solo.

Para o Antropossolo P5, sob influência direta do chorume que sai do aterro, os teores totais de Pb foram consideravelmente mais altos se comparados aos teores naturais do perfil de referência R2. Da mesma forma que para o Antropossolo P1, houve significativa diferença entre os teores totais e trocáveis de Pb, sugerindo sua baixa mobilidade no solo (Tabela 17).

Não foi detectado Pb nas formas trocáveis para o Antropossolo P2. Para os teores totais de Pb, somente o Antropossolo P2-III apresentou a concentração de $20,4 \text{ mg kg}^{-1}$ de solo. Isto pode ser devido à competição pelos sítios de adsorção entre o Pb e os eletrólitos presentes na solução do solo. Segundo Pierangeli (1999) e Ross (1994), o efeito da concentração total de eletrólitos na solução do solo, influencia a atividade dos metais pesados em solução. Em outras palavras, os altos teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes no Antropossolo P2 (Tabela 10), podem estar contribuindo para a lixiviação do Pb no solo, com a adsorção preferencial destes cátions alcalinos nos sítios de adsorção. Segundo Morais (2005), o chorume do Aterro

Sanitário da Caximba apresenta concentrações elevadas de cálcio, ferro, magnésio, sódio e potássio. Apesar do Antropossolo P2 não receber chorume diretamente do aterro, está dentro dos limites deste (Tabela 7) e recebe águas pluviais provindas da Fase I do aterro. Neste local foi encontrado lixo miúdo misturado ao solo.

TABELA 17 – TEORES TOTAIS ⁽¹⁾ E TEORES TROCÁVEIS ⁽²⁾ DE Pb, Cu, Ni, Cr e Zn OBTIDOS NAS EXTRAÇÕES DAS AMOSTRAS DE SOLOS

AMOSTRA	Pb mg kg ⁻¹		Cu mg kg ⁻¹		Ni mg kg ⁻¹		Cr mg kg ⁻¹		Zn mg kg ⁻¹	
	TOTAL	TROCÁVEL								
P1-I	28,1	14,0	37,9	nd	56,3	nd	92,9	nd	118,8	6,1
P1-II	74,2	9,1	31,9	nd	43,0	nd	52,9	nd	119,6	5,3
P1-III	51,2	6,7	29,8	nd	39,4	nd	37,2	nd	83,3	1,9
R1-I	3,2	1,2	17,9	nd	23,7	nd	35,8	nd	36,3	nd
R1-II	7,2	nd	16,9	nd	18,9	nd	15,2	nd	31,3	nd
R1-III	nd	nd	16,9	nd	17,5	nd	12,2	nd	32,4	nd
P2-I	nd	nd	33,4	nd	59,9	nd	88,8	nd	103,2	0,5
P2-II	nd	nd	33,4	nd	83,2	nd	91,6	nd	108,8	1,5
P2-III	20,4	nd	37,2	nd	65,1	nd	82,3	nd	71,0	1,5
P3-I	30,9	1,7	37,0	nd	48,7	nd	79,8	nd	90,0	nd
P3-II	16,0	6,9	40,7	nd	55,9	nd	88,7	nd	128,4	14,2
P3-III	24,1	0,1	18,9	nd	32,3	nd	44,1	nd	70,4	7,9
P4-I	14,0	4,5	12,9	nd	28,4	nd	37,0	nd	42,4	1,7
P4-II	25,1	nd	8,0	nd	20,5	nd	37,1	nd	36,9	0,2
P4-III	22,5	2,6	13,2	nd	23,0	nd	32,8	nd	46,8	0,1
P5-I	53,5	6,0	18,7	nd	36,0	nd	38,9	nd	66,8	5,1
P5-II	58,3	nd	14,0	nd	28,3	nd	41,4	nd	61,8	4,9
P5-III	38,5	nd	26,0	nd	22,6	nd	63,6	nd	121,7	13,6
R2-I	32,3	2,1	23,7	nd	47,5	nd	28,3	nd	72,7	11,4
R2-II	25,6	2,4	15,6	nd	24,6	nd	33,0	nd	67,9	13,2
R2-III	28,4	nd	14,7	nd	30,9	nd	27,5	nd	55,3	14,4

(1) Valores obtidos da leitura em EAA da digestão total das amostras com HF concentrado (LIM & JACKSON, 1986).

(2) Valores obtidos da leitura em EAA com solução extratora de BaCl₂ (HENDERSHOTT & DUQUETE, 1986).

NOTA: nd = valores não detectados pelo método analítico (EAA)

5 CONCLUSÃO

Com exceção dos perfis de referência, Cambissolo (R1) e Gleissolo (R2), os demais perfis analisados possuem características peculiares, como a adição de lixo, chorume e revolvimento dos horizontes, portanto, sendo todos enquadrados na ordem dos Antropossolos. Nestes, não houve uniformidade em profundidade, para boa parte dos parâmetros estudados.

Os solos estudados são de textura média a argilosa. O quartzo é o mineral principal das frações areia e silte de todos os solos. Também estão presentes feldspato potássico e mica muscovita na fração areia.

A caulinita (Ct) é o mineral de argila mais abundante nos solos. Os estudos cristalográficos apontam para um baixo grau de cristalinidade deste mineral e partículas menores com elevada área superficial, características que, aliadas às cargas negativas da Ct, preponderantes na faixa de pH (4,3 a 6,4) dos solos estudados, lhe confere maior capacidade adsortiva de metais pesados.

A vermiculita com Al-hidroxi entre camadas (VHE) é o único mineral 2:1 identificado na fração argila, e é provável que haja quantidade significativa deste mineral, justificando os altos valores de CTC e a predominância de cargas negativas nos solos estudados.

Os teores de óxidos e hidróxidos de Fe e Al nos solos foram baixos, sendo que os mais cristalinos (extração com DCB) prevalecem sobre os de mais baixa cristalinidade (extração com OA). A goethita (Gt) está presente em maior concentração que a hematita (Hm), e a gibbsita (Gb) é o hidróxido em maior proporção nos solos. A presença de Al^{3+} nos solos favoreceu a substituição isomórfica de Fe por Al na Gt e Hm, principalmente no perfil R1.

Houve um incremento nas concentrações de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nos Antropossolos, quando comparadas com as concentrações naturais dos perfis de referência, com exceção do perfil de referência R2, onde as concentrações destes metais foram por vezes superiores às dos perfis P2, P3, P4 e P5, provavelmente, por influência do rio Iguaçu. De acordo com os parâmetros da CETESB, os metais Cr e Ni analisados, estão em concentrações superiores aos valores de prevenção nos Antropossolos. O zinco apresenta concentrações superiores ao valor de referência de qualidade para solos, porém, inferiores aos valores de prevenção. Para o Pb e o Cu, as concentrações estão dentro dos parâmetros de qualidade para solos.

Mesmo sendo detectados níveis de metais nos Antropossolos superiores aos perfis de referência, a reduzida contaminação dos solos sob influência direta do chorume do aterro, provavelmente se deve a um ou mais dos seguintes fatores:

- a) baixos teores de metais no chorume;
- b) solos hidromórficos com nível freático oscilante, o que permite a comunicação direta do chorume com a água do lençol;
- c) altos teores de cátions polivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+}) saturando as cargas negativas das argilas e da matéria orgânica, o que dificulta a adsorção dos baixos níveis de metais pesados adicionados ao solo via chorume;
- d) solos com valores de pH inferiores a 6,0, o que previne a precipitação dos metais na forma de hidróxidos, tornando-os mais móveis e suscetíveis à lixiviação.
- e) baixas concentrações de óxidos e hidróxidos de Fe e Al, os quais adsorvem metais pesados especificamente (ligação com forte caráter covalente).

Apesar das baixas concentrações de metais pesados no chorume, a adição continuada desta carga aos solos contribui para o incremento destes elementos no ambiente.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. In: ALVAREZ V,V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.;MELLO, J.W.V.; COSTA, L.M. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v.2, p.645-692.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O. A. Iron and aluminium oxides and the mineralogy of iron free clay fraction of acric oxisols. **Sci. agric.** Piracicaba, Braz., Sept./Dec. 1995, vol.52, no.3, p.416-421. ISSN 0103-9016.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**. Blackie, USA and Canadá, 1993.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro: 2004.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. Tradução de: Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BARNHISEL, R. I., BERTSCH, P. M. Clorithes and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. In: DIXON, J.B., WEED, S.B. (Eds). **Minerals in soil environments**. 2 ed. Madison: Soil Science Society of América, 1989. p. 729-788.
- BERTOLANI, F. C. et al. **Levantamento pedológico semidetalhado do Estado de São Paulo**: Folha de Marília. Memorial descritivo. Série Pesquisa APTA. Campinas, Instituto Agrônômico Boletim Científico 01. 142 p. 2000.
- BESOAIN, E. **Mineralogia das arcillas de suelos**. Instituto Interamericano de Cooperacion para La Agricultura, São José, 1985. 1205p.
- BLUME, H. P. SCHWERTMANN, U. Genetic evaluation and profile distribution of aluminium , iron, and manganese oxides. **Soil.Sci. Soc. Am. Proc.**, v.33.p.428-444, 1969.
- BRADY, N. C.. **Natureza e propriedades dos solos**. Tradução de: Antônio B. Neiva Figueiredo. 7 ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989.
- BRIAN, K. S. & SPOSITO, G. Surface charge properties of kaolinite. **Calys Clay Miner.**, v.45,p.85-91,1997.
- BRINDLEY, G. W.; KAO, CHIH-CHUN; HARRISON, J. L.; LIPSCAS, M. L. & RAYTHATHA, R. Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinite and dickites. **Clays Clay Miner.**, v. 34, p.239-249,1986.
- CASTILHOS JUNIOR, A. B. de. (Coord.) **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. 1 ed. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003. 294 p.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Manual de Gerenciamento de áreas contaminadas. São Paulo**. São Paulo, CETESB, 2001a.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, CETESB, 2001b.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Decisão de Diretoria nº 195-2005 E**, 23 nov., 2005.

COSTA, A. C. S. **Determinação de cobre, alumínio e ferro em solos derivados do basalto através de extrações seqüenciais**. Maringá, 2001. Universidade Estadual de Maringá.

CHRISTENSEN, T. H.; KJELDSSEN **Landfill emissions and environmental impact: an introduction**. In Proc. Of Fifth International Landfill Symposium, Caligari, 1995 v.3. pp.3-12.

CURCIO, G. R; LIMA, V. C.; GIAROLA, N. F. B. **Antropossolos: proposta de ordem (1ª aproximação)**. 1 ed. Colombo: Embrapa Florestas, 2004

CURITIBA VIRTUAL Disponível em: <
<http://www.curitibavirtual.com.br/Plantas%20paginas%20HTML%201%20A%2087/planta%2086.htm>>. Acesso em: 10 fev 2006.

D'AIMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. (Coord.) **Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado**. 2 ed. São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. Revisto por: Cornelius S. Hurlbt Jr. Tradução de: Rui Ribeiro Franco. Rio de Janeiro: LTC, 1978.

DIXON, J. B. Kaolin and serpentine group minerals. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. eds. **Minerals in soil environments**. Madison, Soil Science Society of America, 2th edition, 1989. p.635-525.

EGREJA FILHO, F. B. **Extração seqüencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes-modelo e planejamentos com misturas ternárias na otimização do método**. Viçosa, 2000. 287 p. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa.

EMBRAPA–EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1979. não paginado.

EMBRAPA – Centro Nacional de Pesquisa de solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, 1999a. 412 p.

EMBRAPA SOLOS. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Organizador Fábio César da Silva. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999b.

FADIGAS, F. de S.; AMARAL-SOBRINHO, N. M. B. do.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C. dos.; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia** v. 6. Campinas, 2002.

FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: POTAFOS/CNPq, 1991.

FERREIRA, M. E. et al. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq /FAPESP/POTAFOS/, 2001.

FIGUEIREDO, B. R. **Minerais e ambiente**. Campinas, ABDR, 2000.

FITZPATRICK, R. W.; SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite – An indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. **Geoderma**, v. 27. p. 335-347, 1982.

FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 55. p.1143-1149, 1991.

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agrícola**, v.58,n.3, p.627-646, jul./set, 2001.

FURIAN, S.; BARBIÉRO, L.; BOULET,R.; GRIMALDI, P.C.M. & GRIMALDI, C. Distribution and dynamics of gibbsite and kaolinite in an Oxisol of Serra do Mar, southeastern Brazil. **Geoderma**, 106: 83-100, 2002.

GEE, G. W.; BAUDER, J. W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1986. part 1, p.383-412.

GIUSTI, D.A.; NADAL, C. A. Proposição de expansão urbana na região metropolitana de Curitiba, com base em levantamentos e cadastramentos geotécnicos. In: COBRAC 2000 – Congresso Brasileiro de Cadastro Técnico Multifinalitário-UFSC, Florianópolis, 15 à 19 de outubro de 2000. **Anais eletrônicos...**Disponível em: <<http://geodesia.ufsc.br/Geodesia-online/arquivo/cobrac-2000/016/016.htm#top>> Acesso em: 10 de fev. 2006.

GOMES, P. C. et al. **Extração Fracionada de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo**. R. Bras. Ci.Solo, Viçosa, v.21, p.543-551,1997.

GRIM, R. M. **Clay mineralogy**. 2 ed. New York: McGraw-Hil Book Company, New York, 1968.596p.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; HENDRICKSON, L. L.; COREY, R. B. Effect of equilibrium metal concentrations on apparent selectivity coefficients of soil complexes. **Soil Science**, Baltimore, v. 131, p. 163-171., Jan. 1981.

HAMADA, J.; IWAI, C. K.; GIACHETI, H. L. Destinação do chorume de aterros controlados. In: I FORUM DAS UNIVERSIDADES PÚBLICAS PAULISTAS DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS, 2003, São Paulo. **Anais...**São Paulo: ICTR – Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos, 2003.

HARRIS, W. G., HOLLIEN, K.A., YUAN, T. L., BATES, S. R., ACREE, W. A. Nonexchangeable potassium associated with hydroxy-interlayered vermiculite from Coastal Plain soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.52, p.1489-1492, 1988.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. Tradução de: Carlos Alberto da Silva Riehl, D.Sc. e Alcides Wagner Serpa Guarino. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

HENDERSHOTT, W. H.; DUQUETTE, M. A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. **Soil Sci. Soc. Am. J.**v. 50 p. 605-608, 1986.

HSU, P. H. Aluminium oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S.B. Minerals in soil environments. 2ed. Madison: **Soil Society of América Journal**, 1989. p. 331-378.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>Acesso em: 20 nov 2005.

HUGHES, J. C. & BROWN, G. A cristallinity index for soil kaolinite and its relation to parent rock, climate and soil maturity. **J. Soil Sci.**, v 30:557-553, 1979.

IPPUC – Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Curitiba. **Decreto 192** . Disponível em:
<http://www.curitiba.pr.gov.br/servicos/MeioAmbiente/legislacoes/decreto_apa_iguacu.pdf>
acesso em:17 maio 2006.

IPPUC – Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Curitiba. **Bairros em números**. Disponível em:< http://www.curitiba.pr.gov.br/pmc/curitiba/bairros/bairro.asp?bcod=27&cod_grupo=6 > acesso em: 17 maio 2006.

IPPUC – Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Curitiba.
http://www.ippuc.org.br/informando/index_informando.htm acesso em: 17 maio 2006.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis – advanced course**. Madison, Prentice Hall, 1979. 895p.

JACKSON, M. L.; LIM, C. H.; ZELAZNY, L. W. Oxides, Hydroxides, and Aluminosilicates. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1986. part 1, p.101-150.

JUCÁ, J. F. T. **Disposição final dos resíduos sólidos urbanos no Brasil**. In: V Congresso de Brasileiro de Geotecnia Ambiental. Porto Alegre. REGEO, 2003.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton, CRC, 1992, 315p.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3rd ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.

KOPPI, A. J.; SKJEMSTAD, J. O. Soil kaolins and their genetic relationships in southeast Queensland. Austrália: **J. Soil Sci.**, v.32, p.661-672, 1981.

KUNZE, G. W.; DIXON, J. B. Pretreatment for mineralogical analysis. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1986. part 1, p.91-100.

LIMA, H. N., MELLO, J. W. V. de, SCHAEFER, C. E. G.R. et al. Mineralogia e química de três solos de uma topossequência da bacia sedimentar do Alto Solimões, Amazônia ocidental. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 30, p.59-68, 2006.

LIM, C. H., JACKSON, M. L. Dissolution for total elemental analysis. In: PAGE, A.L. (Ed.) **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1986. part 2, p. 1-12.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York: John Wiley & Sons, 1979. 449p.

MAACK, R. **Geografia Física do Estado do Paraná**. 2 ed. Rio de Janeiro: José Olympio. 1981.

MACBRIDE, M. B. **Environmental soil chemistry**. New York: Oxford Press, 1994. 406p.

McKEAGUE, J. A.& DAY, J. H. D. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Can. J. Soil Sci.**, v.46, p.13-22, 1966.

McKEAGUE, J. A. **Manual on soil sampling and methods of analysis**. Ottawa Canadian: Society of Soil Science, 1978. 212p.

McLEAN, J. E., BLEDSOE, B. E. **Ground water issue: behavior of metals in soils**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ada/download/issue/issue14.pdf>> Acesso em:06 set. de 2004.

MALAVOLTA, E. **Micronutrientes e metais pesados: mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica,1994. 140p.

MANN, S.S.& RITCHIE, G. S. P. **The influence of pH on the forms of cadmium in four west australian soils**. Aust. J. Soil Res., Melbourne, 31:255-270,1993.

MATTIAZZO, M. E.; GLÓRIA, N. A. Parâmetros para a adição a solos de resíduos contendo metais. I: Estudos com soluções. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO. 25, Viçosa. MG, 23-29/07/1995. **Resumos expandidos...viçosa:SBCS**, 1995. p.2315-17

MATTIAZZO, M. E; ANDRADE, C. A. Aplicabilidade do biossólido em plantações florestais: lixiviação de N orgânico e toxicidade de metais pesados. In: **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Ed.Wagner Bettiol,W. e Camargo, O.A. Jaguariuna, SP: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a ditionite-citrate system buffered with sodiumbicarbonate. **Clays Clay Miner.**, v.7. p. 317-327, 1960.

MELO, V. F.; NOVAIS, R. F.; FONTES, M. P. F.; SCHAEFER, C. E. G.R. Potássio e magnésio em minerais das frações areia e silte de diferentes solos. **R. Bras. Ci. Solo**. Viçosa, v.24, p.269-284, 2000.

MELO, V. F.; FONTES, M. P. F.; NOVAIS, R. F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C. E. G. R. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solo. **R. Bras. Ci. Solo**, 25:19-32, 2001a.

MELO, V. F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C. E. G. R.; NOVAIS, R. F. & FONTES, M. P. F. F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 65:1324-1333, 2001b.

MELO, V. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; SINGH, B.; NOVAIS, R. F.; FONTES, M. P. F. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do grupo barreiras no município de Aracruz, Estado do Espírito Santo. **R. Bras. Ci. Solo**, 26:53-64, 2002.

MESTDAGH, M. M.; VIELVOYE, L. & HERBILLON, A. J. Iron in kaolinite: II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content. **Clay Miner.**, v.15, p.1-13, 1980.

MINEROPAR - Minerais do Paraná. **Atlas geológico do estado do paraná**. Curitiba, 2004. 1 CD-ROM.

MP-PR MINISTÉRIO PÚBLICO DO ESTADO DO PARANÁ. Procuradoria-Geral de Justiça. Assessoria de imprensa. **Aterro da caximba passará por ampliação emergencial**. Disponível em <http://200.189.113.39/mppr/noticiamp.nsf/0/9f5df2e07a119f8303256df00069ea00?OpenD> Acesso em: 21 nov. 2003.

MP-PR MINISTÉRIO PÚBLICO DO ESTADO DO PARANÁ. Procuradoria-Geral de Justiça. Assessoria de imprensa. **IAP só libera caximba com o aval do MP**. Disponível em: <http://200.189.113.39/mppr/noticiamp.nsf/0/e490c8f09f613bf303256e910052b3b4?O> Acesso em: 28 nov. 2004.

MONIZ, A. C. (Coord.) **Elementos de pedologia**. São Paulo: Editora Polígono, 1972.

MORAIS, J. L. de. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. Curitiba, 2005. 207 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, S. Heavy metals in natural Waters: Applied monitoring and impact assessment. Springer-Verlag, New York, 1984. 268p.

MOREIRA F. R.; MOREIRA J.C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revis Panam Salud Publica**. 15(2): 119-29, 2004.

MUÑOZ, S. I. S. **Impacto ambiental na área do aterro sanitário e incinerador de resíduos sólidos de Ribeirão Preto, SP: avaliação dos níveis de metais pesados**. Ribeirão Preto, 2002. 92 f. Dissertação (Doutorado em Enfermagem em Saúde Pública) – Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.

NORRISH, K.; TAYLOR, M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. **J. Soil Sci.**, 12: 294-306, 1961.

NETO, A. R. **Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros**. Viçosa, 1996. 144f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Departamento de Ciências do Solo, Universidade Federal de Viçosa.

OLIVEIRA, F. J. S.; JUCÁ, J. F. T. **Acúmulo de metais pesados e capacidade de impermeabilização do solo imediatamente abaixo de uma célula de um aterro de resíduos sólidos**. Engenharia Sanitária Ambiental. Pernambuco, v.9,n.3, p.211-217, 2004.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J.T.; VANCE, G. F. **Soils and environmental quality**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. 313 p.

PRADO, H. **Solos do Brasil : Gênese, morfologia, classificação, levantamento, manejo de solos**. 4 ed. Instituto Agronômico de Campinas. Piracicaba SP, 2005.

QUINÁGLIA, G. A. **Estabelecimento de um protocolo analítico de preparação de amostras de solo para determinação metais e sua aplicação em um estudo de caso**. São Paulo, 2001. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo.

REZENDE, M.; et al. **Pedologia: base para distinção de ambientes**. 4 ed. Viçosa: NEPUT, 2002. 338 p.

RIBEIRO FILHO, M. R. **Materiais inorgânicos como agentes amenizantes da toxidez de metais pesados no solo**. Lavras, 2003. 102 p. Tese (Doutorado em Agronomia), UFLA.

RIPARDO, H. S. S. **Estudo da dispersão de metais pesados em áreas de aterro sanitário**. Belém, 2000. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará..

ROWE, R. K.; QUIGLEY, R. M.; BOOKER, J. R. – **Clayey Barrier Systems for Waste Disposal Facilities**, E&FN Spon, London. 1995. 390 pp.

ROSS, S. M. **Toxic metals in soil-plant systems**. England, John Wiley & Sons, 1994.

SANTOS, P. de S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2.ed. v.1. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1989.

SCHÖLLHORN, R. em **Progress in Intercalation Research**; Müller-Warmuth, W.; Schöllhorn, R., eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1994.

SHUMAN, L. M. Separating soil iron and manganese-oxide fractions for microelement analysis. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.46, p. 1099-1102, 1982.

SINGH, B.; GILKES, R. J. Concentration of iron oxides from soil clays by 5M NaOH treatment: The complete removal of sodalite and kaolin. **Clay Miner.**, v.26. p.463-477, 1991.

SINGH, B.; GILKES, R. J. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soil of south-western Australia. **J. Soil Sci.**, 43:77-98, 1992.

SODRÉ; F. F.; LENZI, E. COSTA, A. C. S.da. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. 267p.

SPOSITO, G. **The chemistry of solis**. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.

SCHWERTMANN, U. TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B & WEED,S.B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. 2 ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p.380-427.

TAN, K. H. **Principles of soil chemistry**. 2nd ed. New York: Dekker, 1993. 362p.

TAN, K. B.; HAJEK, B. F. & BARSHAD, I. Termal analysis techniques. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1986. part 1, p.151-183.

TAYLOR, R. M. Non-silicate oxides and hydroxides. In: NEWMAN, A.C.D., ed. **Chemistry of clays and clay minerals**. London, Mineralogical Society, 1987. p.129-201.

TESSIER, A.; CAMPBELL,P.G.C. & BISSON,M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Anal. Chem.**, v. 51. p. 844-851,1979.

TORRENT, J., SCHWERTMANN, U. & BARROW, V. The reductive dissolution of syntetic goethite and hematite in dithionite. **Clay Miner.**, v. 22, p. 329-337, 1987.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. **Manual de diagnóstico de fertilidade e manejo dos solos agrícolas**. 2 ed. rev. e ampl. Curitiba: Departamento de solos e engenharia Agrícola, 2003.

USEPA, Environmental Protection Agency (1992) – Technical Resource Document: **Batchtype Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals**, EPA/530-SW-87-006-F. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington. 100pp.

VIEIRA, L. S.**Manual da ciência do solo: com ênfase em solos tropicais**. 2 ed. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres, 1988.

WHITE, G. N.; ZELAZNY, L. W. Charge properties of soil colloids. In: SPARKS,D.L. (Ed.) **Soil physical chemistry**. Boca Ration: CRC Press, 1986. p.39-81.

WHITTIG, L. D.; ALLARDICE, W. R. X-Ray diffraction techniques. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1986. part 1, p.331-362.

WHO. **Assessing human health risks of chemicals: derivation of guindance values for health basead exposure limits**. Geneve: WHO,1994. 73p. (Environmental helth criteria 170).

WOWK, G. I. T. H.; MELO, V. F. Avaliação do nível de chumbo, em solo de várzea, proveniente da reciclagem de baterias. **Rev. bras. eng. agríc. ambient.**, out./dez. 2005, vol.9, no.4, p.613-622.

WYPYCH, F. em Clay surfaces – Fundamentals and applications, Wypych, F.; Satyanarayana, K.G., eds.; **Elsevier/Academic Press**, Amsterdam, 2004.

WYPYCH, F., SATYANARAYANA, K.G. Chemistry of intercalation and modification of surfaces of layered compounds, **Metals Mat. Proc.**, 17: 261-274, 2005.

YAVUZ, O.; ALTUNKAYNAK, Y. & GÜZEL, F. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. **Water Research**, 37: 948-952, 2003.