

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL - PPGEC

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DO SOLO LATERÍTICO DA
ÁREA DO DEPÓSITO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS DE LONDRINA POR
METAIS PESADOS

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial exigido pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - PPGEC, para a obtenção do título de DOUTOR em Engenharia Civil.

RAQUEL SOUZA TEIXEIRA

Florianópolis/SC

2008

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DO SOLO LATERÍTICO
DA ÁREA DO DEPÓSITO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS DE LONDRINA POR
METAIS PESADOS**

RAQUEL SOUZA TEIXEIRA

Tese julgada adequada para a obtenção do Título de DOUTOR em Engenharia Civil e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - PPGEC da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Dr Glicério Trichês - Coordenador do PPGEC

Dra. Regina Davison Dias - Orientadora

Dr. José Paulo Peccinini Pinese - Co-orientador

COMISSÃO EXAMINADORA

Dra.Regina Davison Dias – Moderadora-ECV/USFC

Phillipe Cambier, PhD – INRA/FR

Dr. Orencio Monje Vilar – EESC/USP

Dr. Egon Klamt – UFRGS/RS

Dr Marciano Maccarini – ECV/UFSC

DEDICATÓRIA

*A memória dos meus pais, José e Maria,
eles me deram a vida.*

*Aos meus sobrinhos,
eles renovam a minha vida
e a minha família por estar ao meu lado.*

AGRADECIMENTOS

À Profa. Regina Davison Dias e ao Prof. José P. P. Pinese, por suas orientações, incentivos e confiança ao longo do trabalho.

Ao pesquisador Ph.D. Phillipe Cambier pelo acolhimento, orientação e confiança no período da bolsa sanduíche realizada na unidade do PESSAC, em Versailles no Instituto Nacional de Pesquisas Agrômicas (INRA)/França.

A minha família e meus amigos que torceram e me incentivaram todo o período desta jornada, em especial as minhas irmãs Cristina e Andreia.

Aos amigos e pesquisadores Deize, Sandra, Costa Branco, Fernando Fernandes, Luiz Henrique, Fernanda, Nelci, Maria Teresa, Maria Luisa e Prof. Vieira pelo apoio, participação e discussões técnicas.

À Profa. Maria de Fátima Guimarães e o Dr. Daniel Tessier pela ajuda e incentivo na obtenção da bolsa sanduíche.

Aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Construção Civil - UEL por permitirem a minha licença para realizar este trabalho.

Ao técnico Pedrinho do laboratório de geotecnia do Departamento de Construção Civil da UEL pela grande ajuda e amizade

Aos professores, colegas e funcionários do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da UFSC, em especial a secretária Mari e ao coordenador Prof. Glicério pela ajuda e acolhimento.

Aos pesquisadores e funcionários da unidade do PESSAC/INRA, em especial Amélie Trouvé, Janne-Chantal Dur, Anne Jaulin e Ghislaine Delarue, pela parceria e aprendizado ao longo do período da bolsa sanduíche.

À Prefeitura do Município de Londrina pela por permitir e ajudar nos trabalhos na área do depósito de RSU.

Ao prof. Gilson Morales pela oportunidade da bolsa de estudo através do PQI de sua coordenação e aos professores que cobriram a minha ausência ao longo do trabalho.

A Capes pela concessão de bolsa no país e no exterior e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da UFSC pela oportunidade da bolsa sanduíche.

Ao IAPAR e a SGSGeosol pela ajuda de custo em parte das análises realizadas em suas sedes.

A Deus por ter me dado saúde, família e amigos.

Obrigada

TEIXEIRA, Raquel Souza. **Caracterização e avaliação da contaminação do solo laterítico da área do depósito de resíduos sólidos urbanos de Londrina por metais pesados**. 2008. 253 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

RESUMO

Os contaminantes investigados neste trabalho são os metais pesados provenientes do lixiviado produzido pela degradação dos resíduos da área de disposição de resíduos sólidos urbanos (RSU) da cidade de Londrina/PR. Esta área vem sendo usada há mais de 30 anos e quando teve início o seu uso, não houve nenhum tipo de medida de prevenção à contaminação do solo, das águas subterrâneas e superficiais, das plantas, do ar e das áreas no seu entorno. O enfoque principal é dado às características geotécnicas e geoquímicas do solo à jusante do depósito de RSU, com o objetivo de identificar as diferentes formas químicas sob as quais os metais estão presentes nos horizontes A e B pertencentes ao solo laterítico, submetido à percolação do lixiviado e avaliar a dinâmica dos metais pesados, em ambiente tropical. A estratégia de pesquisa contou com: coleta de amostras de solo; caracterização física e química do solo; fluorescência de raios-X; observações macro e micromorfológicas em microscópio eletrônico de transmissão (MET) e lâminas delgadas de amostras indeformadas usando microscópio óptico e eletrônico de varredura (MEV) acoplado ao aparelho de sonda de energia dispersiva (EDS); identificação das fases minerais utilizando a difração de raios-X (DRX), as análises térmicas diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG); extração química seletiva usando o protocolo BCR e digestão total; avaliação quantitativa dos teores dos metais no solo usando as técnicas de espectrometria de absorção atômica AA e emissão ótica com fonte de plasma induzida ICP-OES; caracterização dos líquidos (composição, pH e metais) envolvidos no local, a água intersticial e o lixiviado. Os resultados confirmaram o caráter laterítico de textura argilosa do solo dos horizontes A e B, com a caulinita como mineral principal da fração argila e levemente ácido a próximo da neutralidade. Os teores dos metais Fe, Mn, Co, Cu e Zn foram crescentes na seguinte ordem em função dos extratores usados: lábil, redutível e residual. Dentre os poços avaliados, dois deles apresentaram teores de metais disponíveis no solo mais elevados e aumento de alguns cátions e da condutividade elétrica da solução do solo. Não houve mudança das características físicas do solo, mas nas características químicas do solo superficial pôde-se observar a interferência da presença do lixiviado, indicando que houve arraste e acúmulo do lixiviado. Estes resultados estão relacionados a localização desses poços em baixa vertente e na direção do fluxo subterrâneo e superficial dos líquidos da área.

Palavras-chave: Contaminação. Solo Laterítico. Metal pesado. Depósito de RSU.

TEIXEIRA, Raquel Souza. **Characterization and evaluation of contamination in the lateritic soil of the municipal solid waste disposal area in Londrina for heavy metal.** 2008. 253 p. Thesis (Doutorado in Engineering Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

ABSTRACT

The pollutants investigated in this work are the heavy metals from the leachate produced due to the degradation of the residues in the urban solid residue disposition area (USR) in the city of Londrina/PR. This area that has been in use for more than 30 years and when it started being used, no preventative measures against soil; ground and surface water; plant; air and surrounding area contamination were taken. The main focus is given to the geotechnical and geochemical characteristics of the soil beside the USR deposit. The aim here was to identify the different chemical forms in which the metals are present in a lateritic soil, belonging to A and B horizons, submitted to the percolation of the leachate, and also to evaluate the dynamics of the heavy metals, in a tropical environment. The research strategy was carried out using a collection of soil samples; physical and chemical characterization of the soil; X-ray fluorescence; macro and micro-morphological observations in transmission electronic microscopy (TEM), in thin layers of unaffected samples by means of optical and scanning electronic microscopy (SEM) coupled to a energy dispersive spectrometer (EDS); identification of the mineral phases using X-ray diffraction (XRD); differential thermal (DTA) and thermalgravimetric (TG) analyses; selective chemical extraction using the BCR protocol and total digestion; quantitative evaluation of the metal contents in the soil using atomic absorption spectrometry (AAS) techniques and inductively couples plasma optic emissions spectrometry (ICP-OES); characterization of the liquids (composition, pH and metals) involved in the area, the interstitial water and leachate. The results confirmed the lateritic character of clay texture of the soil of the A and B horizons, where kaolinite was the main mineral of the clay fraction, slightly acid to near neutral. The Fe, Mn, Co, Cu and Zn metal contents increased in the following order due to the extractors used: labile, reducible and residual. Among the wells evaluated, two of them presented metal contents available in the most elevated soil and an increase of some cations and electric conductivity of the soil solution. There was no change in the physical characteristics of the soil, but in the chemical characteristics of the superficial soil, interference of the leachate could be observed, indicating that there was dragging and accumulation of the leachate. These results are related to the location of those wells on down slope and in the direction of the underground and superficial flow of the area liquids.

Key-words: Contamination. Lateritic soil. Heavy metal. Solid waste disposal.

TEIXEIRA, Raquel Souza. **Caractérisation et évaluation de la contamination du sol latéritique de le site du stockage de déchets municipal de Londrina par métaux lourds.** 2008. 253 p. Thse (Doctorat dans Ingénierie Civil) – Université Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

RÉSUMÉ

La recherche porte sur la contamination du sol par, des métaux lourds issus du lixiviat produit de la dégradation des résidus du stockage des déchets. Le site de référence est la ville de Londrina/PR. Ce site est utilisé à cet effet depuis 30 ans mais, à ses débuts, n'avait aucune mesure de prévention contre la contamination. du sol, de l'eau souterraine et superficielle, des plantes, de l'air et des zones environnantes. L'accent sera mis principalement sur les caractéristiques géotechniques et géochimiques du sol du site en question. Cette recherche a pour but non seulement d'identifier les différentes formes chimiques sous lesquelles les métaux sont présents, dans les horizons A et B du sol latéritique soumis à la percolation du lixiviat mais aussi d'évaluer la dynamique des métaux lourds en milieu tropical. La stratégie adoptée a été: l'échantillonnage du sol, la caractérisation physique et chimique du sol, la fluorescence de rayons X, les observations macro et micromorphologiques par microscopie optique, microscopie électronique à transmission (MET), électronique à balayage (MEB) avec sonde (EDS), l'identification des phases minérales à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX), les analyses thermiques différentielles (ATD) et thermogravimétrie (ATG); l'extraction chimique sélective selon le protocole BCR ainsi que la digestion totale, l'analyse quantitative des teneurs de métaux à l'aide techniques de spectrométrie d'absorption atomique (AA) et d'émission optique à source de plasma induit (ICP-OES); la caractérisation des liquides (composition, pH et métaux) sur le terrain, la solution du sol et le lixiviat. Les résultats confirment le caractère latéritique et la texture argileuse du sol (horizons A et B), avec dans la fraction argile, la kaolinite comme minéral principal, et le pH légèrement acide et proche de la neutralité. Selon les extractants utilisés, les teneurs des métaux Fe, Mn, Co, Cu et Zn suivent l'ordre croissant: labile, réductible et résiduelle. Parmi les puits évalués, deux d'entre eux, ont présenté dans le sol des teneurs en métaux disponibles plus élevés et une augmentation de quelques cations et de la conductivité électrique de la solution du sol. Il n'y a pas eu de changement des caractéristiques physiques du sol, mais sur les caractéristiques chimiques du sol superficiel on a pu observer l'impact du lixiviat, prouvant qu'il y a eu un mouvement et une accumulation du lixiviat. Ces résultats ont un étroit rapport avec la localisation des puits dans la direction du flux souterrain et superficiel des liquides du site.

Mots-clé: Contamination. Sol latéritique. Métaux lourds. Stockage de déchets.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Formação de dupla camada elétrica e difusa, junto a uma partícula de argila carregada negativamente na superfície (LEITE, 1996)	45
Figura 2.2- Os três mecanismos de adsorção de cátions em uma superfície mineral, no caso a montmorilonita (SPOSITO, 1989)	55
Figura 2.3- Demonstração da atração eletrostática como processo de troca de íons – exemplo de CTC (Yong et al., 1996)	56
Figura 2.4- Possível arranjo estrutural da precipitação do chumbo (Pb) no solo (YONG et al., 1996)	58
Figura 2.5- Cargas variáveis em óxidos (NAIDU et al., 1998)	62
Figura 2.6- Soubilidade de um composto hidróxido metálico em relação ao pH. M indica íon metálico (YONG et al., 1996)	63
Figura 2.7- Formas do Pb no solo em função da variação o pH (GALVEZ, 1989 <i>apud</i> YONG et al., 1996)	64
Figura 2.8- Modelo de diagrama Eh-pH: paralelogramo inscrito representa os limites usuais encontrados na superfície da crosta terrestre (LEITE, 2001)...	65
Figura 2.9 - Relação entre o teor de carbono e o ponto de carga zero de Latossolos (MEURER et al. 2004)	68
Figura 2.10 - Dinâmica dos metais pesados presentes em solos (ANTA, 1996 <i>apud</i> MUÑOZ, 2002)	75
Figura 2.11 - Quantidades de Pb, Cu, Zn e Cd retidas no solo com ilita, com solução individual de metais (YONG et al., 1996)	78
Figura 2.12 - Quantidades de Pb, Cu, Zn e Cd retidas no solo com montmorilonita, com solução combinada de metais (YONG et al., 1996)	78
Figura 2.13 - Quantidades de Pb, Cu, Zn e Cd retidas em função do pH no solo com ilita, com solução com mais de um tipo de metal (YONG et al., 1996)	79
Figura 2.14 - Quantidades de Pb, Cu, Zn e Cd retidas em função do pH no solo com montmorilonita, com solução com mais de um tipo de metal (YONG et al., 1996)	79
Figura 2.13 - Diagrama ilustrativo da habilidade de diferentes extratores (ALLOWAY, 1995)	84
Figura 2.16 - Quantidades de Pb retido por vários constituintes e mecanismos, em função do pH, em solo com ilita (YONG et al., 1996)	86

Figura 2.17 - Quantidades de Pb retido por vários constituintes e mecanismos, em função do pH, em solo com montmorilonita (YONG et al., 1996).....	86
Figura 2.18 - Quantidades de Cd retido por vários constituintes e mecanismos, em função do pH, em solo com illita (YONG et al., 1996).....	87
Figura 2.19 - Quantidades de Cd retido por vários constituintes e mecanismos, em função do pH, em solo com montmorilonita (YONG et al., 1996).....	87
Figura 3.1- Mapa do Estado do Paraná com a localização do município de Londrina	102
Figura 3.2 - Localização do depósito de RSU na área urbana de Londrina.....	103
Figura 3.3.a - Vista geral do depósito de RSU de Londrina	103
Figura 3.3.b - Vista geral do depósito de RSU de Londrina	104
Figura 3.4 – Mapa pedológico do município de Londrina.....	105
Figura 3.5 - Planta topográfica da área do depósito Municipal de RSU de Londrina.	107
Figura 3.6 - Mapa de resistividade da área do depósito Municipal de RSU de Londrina.	108
Figura 3.7 - Locação sondagens de solo (SPT) e dos poços de monitoramento de água subterrânea (PM)	109
Figura 3.8 - Mapa da superfície potenciométrica da água subterrânea com a locação do poços de monitoramento (PM) da água subterrânea e a nascente do Córrego dos Periquitos na área do depósito RSU de Londrina.....	111
Figura 3.9 - Bloco Diagrama da superfície potenciométrica da água subterrânea do depósito de RSU de Londrina	112
Figura 3.10 - Perfil de solo da área a jusante ao depósito de RSU (MARTINHO et al., 2004)	113
Figura 4.1.a – Mapa de resistividade com a locação dos pontos retirada de amostras de solo na área do depósito de RSU.....	122
Figura 4.1.b – Imagem de satélite com a locação dos pontos retirada de amostras de solo na área do depósito de RSU.....	123
Figura 4.2 - Bloco de amostra indeformada com dimensões aproximadas de 20x20x20 cm antes e depois de parafinado	124
Figura 4.3 - Local de captação do lixiviado bruto do depósito de RSU de Londrina	126
Figura 4.4 - Espectrômetro de fluorescência de raio-x e pastilhas preparadas para análise, do laboratório SGS Geosol	132

Figura 4.5 - Equipamento usado na difração de raio-X, equipado com tubo de Co, na unidade PESSAC/INRA.....	133
Figura 4.6 - Equipamento usado nas análises ATD e ATG na unidade PESSAC/INRA	134
Figura 4.7 - Equipamento usado nas análises de granulometria a laser na unidade PESSAC/INRA	135
Figura 4.7 - Tubos de centrífuga contendo a massa de solo usada nas etapas da extração sequencial de BCR.....	138
Figura 4.8 - Centrífuga com rotor de 8 tubos usada na separação dos sólidos e sobrenadante nas etapas da extração	139
Figura 4.9 – Agitador mecânico dos tubos com a solução solo-extrator	139
Figura 4.10 - Tubos com solução centrifugada	140
Figura 4.11 - Alíquotas obtidas das fases de extração identificadas e acidificadas para serem conservadas à temperatura de 4° C	141
Figura 4.12 - Forno micro-ondas CEM modelo Microwave Acceleration Reaction System – programa MARSXpress.....	143
Figura 4.13 - Equipamento da VARIAN SpectrAA220 usado nas análises dos teores dos metais	146
Figura 4.14 - Equipamento multielementar de espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma induzida – ICP-OES.....	148
Figura 4.15 - Agitador mecânico usado na fase de obtenção da solução do solo...	150
Figura 4.16 – Fases de impregnação e endurecimento das amostras indeformadas com resina.....	151
Figura 4.17 - Equipamento de microscopia eletrônica de varredura com sonda de energia dispersiva (EDS) acoplada	153
Figura 4.18 - Grade de cobre de 2 mm de diâmetro com uma gota da solução solo-água-pirofosfato de sódio	154
Figura 4.19 - Microscópio eletrônico de transmissão usado na observação e imagens dos minerais da fração argila do solo	154
Figura 5.1 - Resultado da granulometria a laser das amostras de solo do poço P3161	
Figura 5.2 - Resultado da granulometria a laser das amostras de solo do poço P11161	
Figura 5.3 - Difrátogramas das amostras de solo do poço P3.....	166
Figura 5.4 - Difrátogramas das amostras de solo do poço P11.....	167

Figura 5.5 - Comportamento do Fe ao longo da profundidade nas etapas E1, E2 e DT	170
Figura 5.6 - Comportamento do Mn ao longo da profundidade nas etapas E1, E2 e DT	172
Figura 5.7 - Porcentagem do Mn nas etapas E1, E2 e DT	173
Figura 5.8 - Comportamento do Cu ao longo da profundidade nas etapas E1, E2 e DT	175
Figura 5.9 - Porcentagem do Cu nas etapas E1, E2 e DT	176
Figura 5.10 - Comportamento do Zn ao longo da profundidade nas etapas E1, E2 e DT	178
Figura 5.11 - Porcentagem do Zn nas etapas E1, E2 e DT.....	179
Figura 5.12 - Comportamento do Co ao longo da profundidade nas etapas E1, E2 e DT	181
Figura 5.13 - Porcentagem do Co nas etapas E1, E2 e DT	182
Figura 5.14 - Imagem da lâmina do P3 a 0.5 m de profundidade (luz natural, aumento 5 x)	188
Figura 5.15 - Imagem da lâmina do P11 a 0.5 m de profundidade (luz natural, aumento 5x)	189
Figura 5.16 - Imagem da lâmina do P3 a 7 m de profundidade (luz natural, aumento 5x)	189
Figura 5.17 - Imagens da lâmina do P3 a 0.5 m de profundidade (escala 10 μ m, aumento 10.000x)	190
Figura 5.18 - Espectrograma da composição química qualitativa obtida por meio de EDS.....	191
Figura 5.19 - Imagens das amostras do P3 a 0.5 e 7 m de profundidade (aumento 31.000x)	192
Figura 5.20 - Imagens das amostras do P11 a 0.5, 5 e 7 m de profundidade (aumento 31.000x)	193
Figura 6.1 - Correlação entre Fe e Co.....	215
Figura 6.2 - Correlação entre Fe e Cu.....	215
Figura 6.3 - Correlação entre Fe e Zn.....	215

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Elementos traços mais comuns nas rochas (ALLOWAY, 1995)	28
Tabela 2.2- Teores de metais pesados em rochas ígneas e sedimentares em mg/kg,(ALLOWAY, 1995 adaptada KRAUSKOPF, 1967 e ROSE et al.,1979)	29
Tabela 2.3 - Composição dos elementos maiores de algumas rochas (LUCHESE et al., 2002 adaptada de FASSBENDER e BORNEMISZA, 1994),.....	30
Tabela 2.4 - Composição do lixo doméstico no Brasil (Guaratinguetá) e Alemanha por Zeller (1993) e na Turquia (Izmir) por Curi (1996). Sendo: kg/ha. = quantidade de lixo anual por habitante, n. d. = composição não determinada	31
Tabela 2.5 - Parâmetros de caracterização do lixiviado	33
Tabela 2.6 - Características de alguns exemplos típicos de lixiviado, obtidos de diversos autores (YONG et al. 1996)	33
Tabela 2.7 - Efeitos agudos de alguns resíduos perigosos na saúde humana (YONG et al., 1996)	35
Tabela 2.8 - Efeitos crônicos de alguns resíduos perigosos na saúde humana (YONG et al., 1996).....	36
Tabela 2.9 - Efeitos na saúde devido a deficiência e/ou excesso de ingestão de alguns inorgânicos essenciais (YONG et al., 1996)	37
Tabela 2.10 - Média diária aceitável de alguns inorgânicos em adultos nos USA, <i>apud</i> Yong et al., (1996).....	37
Tabela 2.11 - Os doze elementos químicos mais comuns na crosta terrestre (adaptada de SCHULZE, 1989)	39
Tabela 2.12 - Composição da solução de alguns solos (FASSBENDER e BORNEMISZA, 1994 <i>apud</i> LUCHESE et al., 2004)	40
Tabela 2.13 - Características das cargas de alguns minerais de argila (YONG et al. 1996)	42
Tabela 2.14 - Principais grupos funcionais de superfície que geram cargas dependentes de pH,(MCBRIDE, 1994 <i>apud</i> MEURER et al., 2004) ..	43
Tabela 2.15 - Reações mais comuns nos solos lateríticos e os minerais resultantes	49
Tabela 2.16 - Composições químicas dos minerais mais comuns nos solos lateríticos	49

Lista de tabelas

Tabela 2.16 - Traços metálicos normalmente encontrados co-precipitados comminerais secundários do solo (SPOSITO, 1983 <i>apud</i> ALLOWAY, 1995)	59
Tabela 2.17 - Ponto de Carga Zero – PCZ de alguns minerais que ocorrem em solos (SPARKS, 1995) e a matéria orgânica	61
Tabela 2.18 - Área superficial específica (ASE) e capacidade de troca de cátions (CTC) da matéria orgânica, de alguns argilominerais e de óxidos encontrados em solo (MCBRIDE, 1994 e SPARKS, 1995 <i>apud</i> MEURER, et al., 2004)	67
Tabela 2.19 – Capacidade de troca de cátions total, da matéria orgânica e fração da CTC devido à matéria de amostras superficiais de alguns Argissolos e Latossolos do Estado de São Paulo (RAIJ, 1960 <i>apud</i> MEURER et al., 2004)	69
Tabela 2.20 – Alguns argilo-minerais e sua CTC (GOMES, 1984)	71
Tabela 2.21 – Seletividade de adsorção de metais pesados em diferentes solos (YONG et al., 1992).....	80
Tabela 2.22 – Descrição das etapas do Protocolo simplificado criado pelo BCR	89
Tabela 2.23 – Intervalos de teores de metais pesados (mg kg^{-1}) em solos agrícolas da Europa (Alloway, 1993) e do Paraná e em latossolos da região de Londrina, segundo respectivamente Miyazawa et al. (1999) e MINEROPAR (2005)	91
Tabela 2.24 – Valores de referência para alguns metais	92
Tabela 3.1 - Coeficiente de permeabilidade (TEIXEIRA et al., 2006).....	114
Tabela 3.2 - Resultados das análises dos parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas (PM) e superficial da área do depósito de RSU de Londrina – coleta de julho de 2004 (LOPES et al., 2007)	116
Tabela 3.3 - Resultados das análises dos parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas (PM) e superficial da área do depósito de RSU de Londrina – coleta de novembro de 2004 (LOPES et al., 2007)	116
Tabela 3.4 - Resultados das análises de metias (Pb, Cu, Ni e Zn) das águas subterrâneas (PM) e superficial da área do depósito de RSU de Londrina – coleta de novembro de 2004 (LOPES et al., 2007)	117
Tabela 3.5 - Características do lixiviado bruto do depósito de RSU de Londrina (FERNANDES et al., 2006).	118
Tabela 3.6 – Concentração dos elementos metálicos e pH do lixiviado produzido pelo depósito de RSU de Londrina (LEONI, 1998 e Mangieri, 2008)	119

Lista de tabelas

Tabela 4.1 – Classificação pedológica, localização e nomenclatura das amostras de solo.....	125
Tabela 4.2 - Análises e normas da caracterização geotécnica do solo.....	126
Tabela 4.3 - Características das lâmpadas usadas nas determinações dos elementos por absorção atômica.....	146
Tabela 5.1 – Características físicas das amostras do solo	160
Tabela 5.2 – Características químicas do solo.....	163
Tabela 5.3 – Composição química das amostras de solo e rocha segundo resultados da fluorescência de raio X.....	164
Tabela 5.4 – Teores de Fe em E1, E2 e DT e seus respectivos valores de média, desvio padrão e coeficiente de variação	169
Tabela 5.5 – Teores de Mn em E1, E2 e DT e seus respectivos valores de média, desvio padrão e coeficiente de variação	171
Tabela 5.6 – Teores de Cu em E1, E2 e DT e seus respectivos valores de média, desvio padrão e coeficiente de variação	174
Tabela 5.7 – Teores de Zn em E1, E2 e DT e seus respectivos valores de média, desvio padrão e coeficiente de variação	177
Tabela 5.8 – Teores de Co em E1, E2 e DT e seus respectivos valores de média, desvio padrão e coeficiente de variação	180
Tabela 5.9 – Resultados dos teores de Fe livre e amorfo	183
Tabela 5.10 – Resultados de pH, condutividade elétrica e elementos maiores e traços da solução do solo.....	186
Tabela 5.11 – Resultado do pH e teor de metais no lixiviado	186
Tabela 6.1 – Matriz de correlação de Person (r a 0,05 de probabilidade).....	211
Tabela 6.1 – Continuação da Matriz de correlação de Person (r a 0,05 de probabilidade).....	212
Tabela 6.2 – Teor dos elementos metálicos obtidos da digestão total (HF, HNO ₃ e HCl)	214

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Objetivos	22
1.2	Organização da tese	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1	Poluição e contaminação por metais pesados	25
2.1.1	Contaminantes e suas fontes	26
2.1.2	Origem geoquímica dos metais pesados.....	27
2.1.3	Os depósitos de resíduos sólidos	30
	Tipo de Resíduo.....	31
2.1.4	Pedogênese e translocação de metais no solo	34
2.1.5	Efeitos de alguns resíduos perigosos e substâncias tóxicas	34
2.2	Solo meio físico-químico	38
2.2.1	Composição mineralógica do solo	38
2.2.2	Solução do solo	39
2.2.3	Origem das cargas elétricas superficiais do solo.....	41
2.2.4	A dupla camada difusa em solos argilosos.....	44
2.3	Solo laterítico.....	45
2.3.1	Agentes de alteração.....	46
2.3.2	Mineralogia e química dos solos lateríticos	48
2.3.3	Características dos solos lateríticos	50
2.4	Processos de interação entre contaminante - solo.....	52
2.4.1	Processos químicos.....	54
2.5	Fatores que afetam a disponibilidade do contaminante	59
2.5.1	Potencial redox e pH	59
2.5.2	Capacidade de troca catiônica.....	66
2.5.3	A CTC nos solos tropicais.....	69
2.5.4	Granulometria e Mineralogia.....	70
2.5.5	Matéria orgânica	71
2.6	Metais pesados no solo.....	72
2.6.1	Formas dos metais pesados.....	74
2.6.2	Adsorção seletiva entre os metais	76
2.7	Especiação.....	81
2.8	Metais no solo	91
3	O DEPÓSITO DE RSU DE LONDRINA/PR.....	101
3.1	Características física da área do depósito de RSU	101
3.2	Localização da pluma contaminante na área do depósito de RSU	105
3.3	O deslocamento da pluma contaminante	109

3.4	Características geotécnicas	113
3.5	Qualidade das águas subterrâneas e superficiais	115
3.6	Características do lixiviado	117
4	MÉTODOS	120
4.1	Investigação de campo	121
4.1.1	Escolha dos locais para coleta de amostra	121
4.1.2	Escolha das cotas para amostragem do solo	123
4.1.3	Amostragem indeformada e deformada de solo	124
4.1.4	Coleta de amostra de lixiviado	125
4.2	Ensaio de laboratório	126
4.2.1	Caracterização geotécnica	126
4.2.2	Caracterização química do solo	127
4.2.3	Fluorescência de raio-X	131
4.2.4	Difração de raio-X	132
4.2.5	Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica	133
4.2.6	Granulometria a laser	135
4.2.7	Avaliação dos metais pesados no solo	135
4.2.8	Avaliação dos metais pesados nos líquidos da área estudada	149
4.2.9	Micromorfologia: microscópio óptico, MEV e MET	150
4.3	Síntese da estratégia de pesquisa	155
5	RESULTADOS E ANÁLISES	156
5.1	Caracterização geotécnica e granulometria a laser	157
5.1.1	Caracterização geotécnica	157
5.1.2	Granulometria a laser	158
5.2	Caracterização química	162
5.3	Análise química por fluorescência de raio-X	164
5.4	Caracterização mineralógica por difração de raio-X, ATD e ATG	165
5.4.1	Mineralogia por difração de raio-X	165
5.4.2	Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (ATG)	167
5.5	Avaliação dos elementos metálicos	168
5.5.1	Ferro	168
5.5.2	Manganês	171
5.5.3	Cobre	174
5.5.4	Zinco	177
5.5.5	Cobalto	180
5.5.6	Ferro livre e amorfo	183
5.5.7	Qualidade das análises dos elementos metálicos	183
5.6	Características da solução do solo e do lixiviado	185
5.7	Macro e micro-análises	186
5.7.1	Microscopia óptica	187

5.7.2	Microscopia eletrônica de varredura	190
5.7.3	Microscopia eletrônica de transmissão	191
6	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	194
6.1	Características geotécnicas e químicas do solo	194
6.2	Características químicas e mineralógicas	197
6.3	Características geoquímicas dos elementos metálicos	197
6.3.1	Ferro	197
6.3.2	Manganês	198
6.3.4	Cobre	199
6.3.5	Zinco	200
6.3.3	Cobalto	200
6.4	O comportamento geral dos elementos metálicos	201
6.5	As diferentes formas do Ferro no solo	204
6.6	A solução do solo	205
6.7	As macro e micro-análises	206
6.8	Correlação entre os teores dos metais e a caracterização física e química- mineralógica	209
6.9	A migração dos metais pesados no perfil de solo	213
7	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	216
7.1	Conclusões	216
7.2	Sugestões	220
8	BIBLIOGRAFIA REFERENCIADA E CONSULTADA	221
	APÊNDICES	233

1 INTRODUÇÃO

O interesse pelo diagnóstico e a avaliação quantitativa e qualitativa das espécies metálicas presentes no solo e como elas se relacionam, tornou-se alvo de inúmeras pesquisas e interesse público, relatadas por vários pesquisadores, principalmente a partir da década de 1970, entre estes, Yong et al (1996), Alloway e Ayres (1997), Sígolo (1998) e Jucá et al (1999). Isto se deve aos problemas ambientais relacionados ao enriquecimento do solo por espécies metálicas. O mal causado em função dos altos teores de metais pesados pode ser desde a toxicidade em plantas, águas, animais e por fim o homem, fechando um ciclo.

O termo contaminação é usado em situações onde uma substância está presente no ambiente, mas esta presença não causa nenhum tipo de dano ou malefício, enquanto que a poluição é o termo designado em casos onde há efeitos prejudiciais. Mas, segundo Alloway e Ayres (1997), o que se define por contaminação pode ao longo do tempo se tornar, devido ao acúmulo desta, um caso de poluição, por isso esses autores fazem um alerta a respeito desta diferenciação na literatura.

A presença de metais em teores elevados no solo pode ser de origem da própria natureza e originado das alterações químicas e físicas, sofridas pela rocha e também pelo transporte de material alterado. O resultado dessas alterações é um material heterogêneo e estruturado, composto por minerais diversos, ar, solução aquosa e matéria orgânica. Mas os metais que não

fazem parte natural do solo são provenientes, em geral, da ação antrópica por meio, por exemplo, de depósitos de resíduos sólidos, efluentes de diversos tratamentos industriais e uso agrícola.

Os depósitos de resíduos sólidos, ou aterros sanitários, são obras projetadas para a disposição dos resíduos, que ainda hoje, no Brasil, é a forma mais comum de destino da produção de resíduos gerados pela sociedade. A caracterização e avaliação da contaminação dos solos, causada pela emissão de poluentes orgânicos e principalmente inorgânicos e gerada pelos resíduos depositados, são essenciais para o controle ambiental da área de implantação, pois geralmente esta fica próxima a áreas utilizadas para a agropecuária (HEITZMANN, 1999). É importante ressaltar que, em uma obra de disposição de resíduos, por mais rígidos que os critérios sejam, sempre haverá o risco da contaminação do solo e/ou água e/ou ar por meio da emissão de poluentes resultantes da degradação desses resíduos. Estes poluentes podem ser orgânicos e inorgânicos, entre os mais comuns estão: a matéria orgânica e os metais pesados (cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, zinco e ferro). Inúmeros pesquisadores, no mundo, relatam estudos a respeito da contaminação do solo na área de disposição de resíduos sólidos, entre eles Jucá et al (1993) Krishna e Govil (2004), Shukurov et al (2005), Yauqun et al (2005).

Estudos e pesquisas mostram que o solo possui capacidade natural de atenuação da contaminação, devido às interações que fixam ou retardam a percolação dos contaminantes, podendo reduzir a concentração de poluentes na solução do solo. O conhecimento dos processos responsáveis pelo movimento e relacionamento dos elementos poluentes da sua fonte para o solo, possibilitará a tomada de medidas que controlam e ou remediam a contaminação. Neste sentido, a compreensão da forma química ou especiação dos metais, no substrato rochoso, é essencial para discutir e interpretar sua toxicidade e sua biodisponibilidade (ALLOWAY, 1995; DAUGA, 2000).

Especiação é o termo que definia a forma química dos elementos em solução, atualmente é um termo mais abrangente e também define as formas químicas dos elementos ligados às fases sólidas minerais ou orgânicas, que podem resultar em interações entre espécies dissolvidas e entre solutos e superfícies reativas dos compostos da fase sólida do solo, formando complexos de superfície, precipitados isolados ou associados a uma superfície ou à metabolização em organismos vivos (ALLOWAY, 1995; MEURER, 2000).

Em regiões de clima tropical as intempéries ocorrem de maneira acentuada devido às elevadas temperaturas aliada à alta pluviosidade. Este fenômeno acelera a degradação e mudança dos compostos químicos, orgânicos e inorgânicos, podendo aumentar a disponibilidade do mesmo ao meio, com mais rapidez e em maior quantidade. Além disso, a reatividade de diversos minerais do solo, o grau de mobilidade dos elementos químicos, inclusive o poluente, e a capacidade de retenção e ou atenuação química do solo em condições climáticas tropicais, ainda não são bem conhecidos. Isto leva à não-utilização desses parâmetros como critério, por exemplo, na escolha do tipo de solo para implantação de um depósito de resíduos sólidos urbanos. Na área geotécnica a caracterização e avaliação do perfil do solo usado como material de cobertura e apoio de um aterro de resíduos sólidos permitem sua utilização racional. Sendo assim, vários pesquisadores têm dado ênfase na avaliação da contaminação dos meios naturais: solo, águas, ar, entre outros, em regiões de clima tropical (SÍGOLO, 1998).

A cidade de Londrina se situa no norte do Estado do Paraná, na região Sul do país. O substrato rochoso da região da cidade é o basalto, originado de derrame de lavas vulcânicas sem contribuição sedimentar, com relevo ondulado suave, em regiões de clima de verão quente e úmido e inverno frio e seco. Como fruto destas condições, os processos de intemperismo atuam até em grandes profundidades, originando camadas de solo laterizado e bastante espessas.

Em Londrina a área de disposição de resíduos sólidos, que ainda é utilizada, começou a receber resíduo sólido urbano em 1977 e foi escolhida sem critérios técnicos, sendo o resíduo simplesmente depositado no terreno até o ano de 1993 (FERNANDES et al., 1995). Após esta data o depósito passou a ser executado de maneira controlada, no sentido de melhorar a execução do aterro, passando de um simples lançamento a um depósito compactado e coberto diariamente. No entanto, o plano de monitoramento da água não foi cumprido, assim como algumas das medidas indicadas, como o tratamento dos líquidos percolados e o plano de ocupação das novas áreas em células.

Por isso, hoje o depósito de RSU de Londrina se caracteriza como fonte potencial de contaminação da área de sua ocupação e sua vizinhança, podendo levar à poluição, agravada pela sua disposição inicial inadequada.

Portanto, a proposta deste projeto vem ao encontro das necessidades atuais no sentido de dar continuidade às pesquisas realizadas até o momento, para que possibilite identificar as espécies e mobilidade de metais pesados, na área de disposição de RSU de Londrina, em função das características geotécnicas e geoquímicas do local, para que subsidie trabalhos de previsão do comprometimento de área estudada e de futuras áreas para este fim. O estudo particular para o solo laterítico de Londrina é importante para todo o estado do Paraná assim como para o Brasil, considerando que perfis similares ao latossolo estão em toda a Bacia do Paraná que por sua vez envolve muitos estados e os países vizinhos Paraguai e Argentina.

1.1 Objetivos

Geral

Caracterizar e avaliar o solo à jusante do depósito de RSU Municipal de Londrina/PR, em relação aos teores dos metais pesados na forma lábil, oxidável e residual dos elementos Co, Cu e Zn, além do Fe e Mn que apresentam em altos teores de fundo geoquímico.

Específicos

- a) Caracterização física e química, dos horizontes A e B, do perfil solo laterítico da área do depósito RSU de Londrina.
- b) Avaliação macro e micromorfológica do solo dos horizontes do solo estudado por meio de lâminas delgadas.
- c) Precisar a mineralogia do solo estudado.
- d) Avaliação dos teores lábil, redutível e total dos metais (Fe, Mn, Co, Cu e Zn) por meio, respectivamente de digestão total e esquema de extração seqüencial aplicados as amostras de solo.
- e) Caracterização da solução do solo e do lixiviado.
- f) Avaliar a influência das características geotécnicas e geoquímicas do solo no comportamento dos elementos metálicos em ambiente tropical.

1.2 Organização da tese

Texto da tese conta está organizado em 7 capítulos. O capítulo 1 faz a introdução ao tema proposto e apresenta os objetivos do trabalho.

A revisão bibliográfica no capítulo 2 é baseada nos conceitos necessários ao entendimento da dinâmica dos elementos metálicos no solo e também relatos de trabalhos técnicos publicados.

No capítulo 3 é apresentada a caracterização da área de estudo baseada em trabalhos científicos sobre a área com objetivo de descrever as condições físicas e de uso da área do depósito de resíduos sólidos de Londrina/PR

Os métodos aplicados em campo e laboratório para obtenção dos dados estão descritos no capítulo 4.

O capítulo 5 apresenta, na forma de tabelas e gráficos, os dados obtidos na fase experimental e uma breve análise dos resultados.

Uma discussão correlacionando o conjunto de resultados é realizada no capítulo 6 com a finalidade de caracterizar e avaliar a contaminação da área por metais pesados.

Finalizando a parte principal da tese o capítulo 7 conta com as conclusões e sugestões para pesquisas futuras.

As bibliografias referenciadas ao longo da tese e também as consultadas durante trabalho e os apêndices, que apresentam planilhas e figuras com informações mais detalhadas de alguns ensaios de campo e laboratório, finalizam o trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poluição e contaminação por metais pesados

Segundo a Norma Brasileira ABNT 10.703 (1989), contaminação é a introdução no meio ambiente (ar, água, solo) ou em alimentos, de organismos patogênicos, substâncias tóxicas ou radioativas, em concentrações nocivas ao homem, ou outros elementos que podem afetar a sua saúde.

Poluição, segundo a mesma Norma Brasileira citada acima, é a degradação da qualidade ambiental, resultante de atividades humanas que, direta ou indiretamente, prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população, criando condições adversas às atividades sociais e econômicas, ou afetem desfavoravelmente a biota, as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente, e lancem matérias ou energias em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

Alloway e Ayres (1997) discutem que o termo contaminação é aplicado em situações em que uma substância está presente no ambiente, mas não causa nenhum efeito nocivo evidente, enquanto o termo poluição é reservado para casos em que efeitos nocivos são aparentes. No entanto, há uma discussão em torno da definição exata de quando o ambiente está contaminado ou poluído e isto é decorrente do aperfeiçoamento dos métodos de análise e

diagnóstico, que podem diagnosticar o efeito nocivo de uma determinada substância, inicialmente descrito como contaminação, e mais tarde como poluição devido à alta precisão desses métodos.

2.1.1 Contaminantes e suas fontes

Serão abordados, devido ao interesse deste trabalho, os metais pesados como contaminantes e sua fonte, o depósito de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU).

Os metais pesados são elementos bons condutores de elétrica, têm alta toxicidade quando em concentrações elevadas, alta densidade cerca de 5 g/cm^3 ou possuem um número atômico superior a 20. Quando se utiliza esse valor de densidade são classificados como metais pesados elementos metálicos, semimetálicos e não-metálicos, como é o caso do selênio. A concentração desses elementos na litosfera é menor que 0,1%. Outros termos são empregados para denominar a classe como: metais tóxicos e elementos traços. Neste trabalho o termo metal pesado será usado para designar os elementos metálicos estudados.

Os tipos e teores dos contaminantes derivados de metais pesados que podem ser encontrados no solo são variáveis, pois as fontes que os disponibilizam são diversas e bastante heterogêneas. Somado a isto, as condições do ambiente local irão determinar a forma ou espécie em que se encontra determinado contaminante.

O fato dos metais pesados apresentarem propriedades químicas diversas tornam o seu emprego amplamente difundido em máquinas e artefatos eletrônicos bem como em equipamentos de alta tecnologia, os materiais agrícolas, a geração de eletricidade, as indústrias metalúrgicas, químicas e eletrônicas, entre outras.

Em consequência, os metais estão disponíveis no ambiente por meio de várias fontes e também através de processos geoquímicos naturais, uma vez que as rochas e solos são as fontes primárias de metais pesados.

2.1.2 Origem geoquímica dos metais pesados

Do total dos elementos constituintes da crosta terrestre 99% são os 10 elementos maiores: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti e P. Os outros elementos da tabela periódica são chamados de elemento traço e suas concentrações normalmente não ultrapassam a 1000 mg/kg, de fato a maioria tem em média concentração abaixo de 100 mg/kg.

Os elementos traços ocorrem como constituintes de minerais primários nas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Na Tabela 2.1 são dados os elementos traços mais comuns nas rochas.

Alloway (1995) relata que Kim e Thornton (1993) realizaram estudos em amostras de rocha de xistos escuros da cidade de Okchon, na Coreia do Sul, onde foram encontradas concentrações de 0,4-46 mg/kg Cd, 0,1-992 mg/kg Mo e < 0,1 – 41mg/kg Se. A concentração, dos mesmos elementos, em solos originados desse xisto escuro foi 0,3 –8,3mg/kg Cd, 0,1 – 275mg/kg Mo e < 0,1 – 24 mg/kg Se e o teor de urânio foi 2,7 – 91 mg/kg.

Tabela 2.1- Elementos traços mais comuns nas rochas (ALLOWAY, 1995)

Mineral	Traço constituinte	Sucetibilidade ao intemperismo
Olivina	Ni, Co, Mn, Li, Zn, Cu, Mo	Facilmente intemperizado
Hornblenda	Ni, Co, Mn, Sc, Li, V, Zn, Cu, Ga	
Augita	Ni, Co, Mn, Sc, Li, V, Zn, Pb, Cu, Ga	
Biotita	Rb, Ba, Ni, Co, Sc, Li, Mn, V, Zn Cu, Ga	
Apatita	Terras raras, Pb, Sr	
Anorthita	Sr, Cu, Ga, Mn	
Andesina	Sr, Cu, Ga, Mn	
Oligoclase	Cu, Ga	
Albita	Cu, Ga	
Garnet	Mn, Cr, Ga	Moderadamente estável
Othoclase	Rb, Ba, Sr, Cu, Ga	
Muscovita	F, Rb, Ba, Sr, Cu, Ga, V	
Titanita	Terras raras, V, Sn	
Ilmenita	Co, Ni, Cr, V	
Magnetita	Zn, Co, Ni, Cr, V	
Tourmalita	Li, F, Ga	
Zircone	Hf, U	
Quatzo	-	Muito resistente ao intemperismo

A Tabela 2.2 mostra o teor de metais pesados em rochas ígneas e sedimentares, e na crosta terrestre. A Tabela 2.3 dá a composição dos elementos maiores.

Tabela 2.2- Teores de metais pesados em rochas ígneas e sedimentares em mg/kg (ALLOWAY, 1995 adaptada KRAUSKOPF, 1967 e ROSE et al., 1979)

	Crosta	Rochas ígneas			Rochas sedimentares		
		Ultramáfica	Máfica	Granito	Calcáreo	Arenito	Folhelhos
Ag	0,07	0,06	0,1	0,04	0,12	0,25	0,07
As	1,5	1	1,5	1,5	1	1	13 (<900)
Au	0,004	0,003	0,003	0,002	0,002	0,003	0,0025
Cd	0,1	0,12	0,13	0,09	0,028	0,05	0,22 (<240)
Co	20	110	35	1	0,1	0,3	19
Cr	100	2980	200	4	11	35	90 (<500)
Cu	50	42	90	13	5,5	30	39 (<300)
Hg	0,05	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18
Mn	950	1040	1500	400	620	460	850
Mo	1,5	0,3	1	2	0,16	0,2	2,6 (<300)
Ni	80	2000	150	0,5	7	9	68 (<300)
Pb	14	14	3	24	5,7	10	23 (<400)
Sb	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,005	1,5
Se	0,05	0,3	0,05	0,05	0,03	0,01	0,5 (<675)
Sn	2,2	0,5	1,5	3,5	0,5	0,5	6
Ti	0,6	0,0005	0,08	1,1	0,14	0,36	1,2
U	2,4	0,03	0,43	4,4	2,2	0,45	3,7 (<1250)
V	160	40	425	72	45	20	130(<2000)
W	1	0,1	0,36	1,5	0,56	0,16	1,9
Zn	75	58	100	52	20	30	120 (<1000)

Tabela 2.3 - Composição dos elementos maiores de algumas rochas (LUCHESE et al., 2002 adaptada de FASSBENDER e BORNEMISZA, 1994),

Constituintes	Granito/Riolito (ácido) (%)	Diorito/Andesito (semibásico) (%)	Gabro/Basalto (básico) (%)	Peridotito (ultrabásica) (%)
SiO ₂	72,0	54,5	48,4	43,5
Al ₂ O ₃	13,9	16,4	16,8	4,0
Fe ₂ O ₃	0,9	3,3	2,6	2,5
FeO	1,7	5,2	7,9	9,8
TiO ₂	0,4	1,5	1,3	0,8
CaO	1,3	6,5	11,1	3,5
MgO	0,5	3,8	8,1	34,0
MnO	0,1	0,1	0,2	0,2
K ₂ O	3,5	3,2	0,6	0,2
Na ₂ O	3,1	4,2	2,3	0,6
P ₂ O ₅	0,2	0,3	0,2	0,05

2.1.3 Os depósitos de resíduos sólidos

O depósito de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) é o destino de resíduos sólidos de procedência doméstica, dos vários tipos de comércio, demolição de construção civil, hospitalares, sucatas, entre outros. Enfim, o conteúdo de um RSU pode variar quanto à quantidade e composição, significativamente. Esta variabilidade também é influenciada pelo clima, atitude social e características econômicas. A Tabela 2.4 apresenta a composição de RSU no Brasil e em outros países (HEITZMANN Jr. 1999).

Tabela 2.4 - Composição do lixo doméstico no Brasil (Guaratinguetá) e Alemanha por Zeller (1993) e na Turquia (Izmir) por Curi (1996). Sendo: kg/ha. = quantidade de lixo anual por habitante, n. d. = composição não determinada

Tipo de Resíduo	Brasil 1991 (Guaratinguetá)		Alemanha 1985 (antiga BRD)		Turquia 1992 (Izmir)	
	kg / ha	%	kg / ha	%	%	%
Matéria orgânica	62,3	58,45	69,4	29,3	7,6	74,0
Papel	15,4	14,49	32,2	13,9	44,4	-----
Cartão	3,0	2,8	9,3	1,0	n.d.	---- 6,5 ----- ----
Plástico	8,9	8,35	12,5	5,4	13,7	6,0
Tecido	4,1	3,83	4,6	2	3,7	0,5
Metal	4,6	4,31	7,6	3,3	6,9	2,1
Vidro	3	2,81	21,3	9,2	-----	9,7
Cerâmica	1,8	1,68	n.d.	n.d.	14,5 -----	n.d.
Absorventes	2	1,87	4,6	2	n.d.	n.d.
Madeira	0,8	0,79	n.d.	n.d.	2,8	n.d.
Outros	0,6	0,6	70,1	30,3	6,4	1,2
Total	106,5	100	231,6	100	100	100

No Brasil, a prática de utilização de depósitos RSU é ampla e vem sendo usada há mais de 30 anos. Os primeiros depósitos de RSU foram criados praticamente sem nenhuma preocupação em relação à proteção do solo e da água subterrânea e superficial do local. Nestes locais os resíduos eram simplesmente lançados sem que houvesse algum tipo de compactação, cobertura ou impermeabilização na base do solo que recebia os resíduos.

Os RSU depositados em aterros podem causar uma contaminação significativa no solo, na água e no ar, ao longo do tempo, e esta contaminação poderá ser identificada por meio de

análises com esse intuito (ALLOWAY, 1995). Geralmente, os contaminantes são produzidos pela dissolução ou volatilização dos componentes perigosos do resíduo.

A decomposição dos RSU origina um líquido de composição variável que contém substâncias solúveis, orgânicas, iônicas, não iônicas, bactérias e partículas coloidais, principalmente no meio aquoso. Neste trabalho, os líquidos gerados pela degradação dos resíduos será o lixiviado. Segundo Gomes et al. (2006), o efeito do intemperismo é muito marcado sobre os líquidos gerados pela degradação dos resíduos e, por isso, é mais adequado conceituá-lo como lixiviado.

A qualidade do lixiviado depende da composição dos resíduos, dos processos de dissolução e da combinação das atividades físicas, químicas e biológicas, da quantidade de água infiltrada, idade dos resíduos e pH do meio.

A percolação do lixiviado através do solo causa a contaminação deste e pode causar a das águas subterrâneas e superficiais. As Tabelas 2.5 e 2.6, retiradas de Yong et al. (1996), listam os parâmetros de caracterização do lixiviado analisados em águas subterrâneas segundo a Environmental Protection Agency – EPA (1997) e apresentam estas características para alguns exemplos típicos obtidos de diversos autores.

Vários são os tipos de metais pesados podem estar presentes na composição do lixiviado e, por isso, eles podem dispersar no solo e na água subterrânea e superficial como, por exemplo, o Cd, Cu, Pb, Sn e Zn, causando a contaminação desses meios. Segundo Alloway (1995), o lixiviado tem alta concentração de Cl^- , e muitos metais presentes no lixiviado podem formar complexos com os cloretos que têm mobilidade e, por isso, estão menos disponíveis a serem adsorvidos.

Tabela 2.5 - Parâmetros de caracterização do lixiviado

Físico	Químico		Biológico
	Orgânico	Inorgânico	
aparência pH potencial de oxi-redução Condutividade Turbidez Temperatura	Fenóis; Demanda química de oxigênio (DQO); Carbono orgânico total (COT); ácidos voláteis; Nitrogênio orgânico; Éter solúvel (óleos e graxas); Grupos funcionais orgânicos requerido;	Bicarbonato total; sólidos (TSS, TDS); sólidos voláteis; cloreto; fosfato; alcalinidade; e acidez; nitrito e nitrato; Na, K, Ca, Mg, amônia, dureza, metais pesados (Pb, Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Fe, Mn, Hg, As, Se, Ba, Ag); Cianeto; Fluoreto	Demanda bioquímica de oxigênio (DBO); coliformes (total, fecal e fecal streptococcus contagem padrão de lâminas

Tabela 2.6 - Características de alguns exemplos típicos de lixiviado, obtidos de diversos autores (YONG et al. 1996)

Constituinte	Ref b (mg/l)	Ref c (mg/l)	Ref d (mg/l)	Ref e (mg/l)
DBO ₅	9 - 54.610		7.500 - 10.000	
DQO	0 - 89.520	100 - 51.000	16.000 - 22.000	500 - 1.000
TDS	0 - 42.276		10.000 - 14.000	
TSS	6 - 2.685		100 - 700	
Total N	0 - 1.416	20 - 500		
pH	3,7 - 8,5	4,0 - 8,5	5,2 - 6,4	6,3 - 7,0
Elec. Cond. Micromho/cm			6.000 - 9.000	1.200 - 3.700
Alcal. Total a CaCO ₃	0 - 20.285		800 - 4.000	360 - 1.730
Dureza total a CaCO ₃	0 - 20.800	200 - 5.250	3.500 - 5000	390 - 800
Cd			0,4	
Ca	5 - 4.080		900 - 1.700	111 - 245
Cl	34 - 2.800	100 - 2.400	600 - 800	100 - 400
Cu	0 - 9,9		0,5	<0,04 - 0,11
Fe	0,2 - 5.500	200 - 1.700	210 - 325	20 - 60
Pb	0 - 5,0		1,6	
Mg	16,5 - 15.600		160 - 250	22 - 62
Mn	0,6 - 1.400		75 - 125	1,02 - 1,25
P	0 - 154	5 - 130		21 - 46
K	2,8 - 3.770		295 - 310	107 - 242
Na	0 - 7.700	100 - 3.800	450 - 500	106 - 357
SO ₄	1 - 1.826	25 - 500	400 - 650	13 - 84
Zn	0 - 1.000	1 - 135	10 - 30	<0,04 - 0,47
Ref (b): EPA, 1973; (c) Steiner et al, 1971; (d) Genetelli e Cirello, 1976; (e) Ham, 1975				

2.1.4 Pedogênese e translocação de metais no solo

O processo de formação do solo, a pedogênese, é responsável pelas camadas de solo, desenvolvidas a partir da transformação do material rochoso, que gradualmente aumenta a espessura da camada de solo e dá suporte às diferenciações ao longo do perfil do solo. Assim sendo, a pedologia compreende o solo como um perfil composto por várias camadas, que podem ser divididas em horizontes, que diferem entre si pela cor e ou textura e estrutura.

Esta transformação do solo é o resultado da ação conjunta do clima e da biosfera sobre a rocha matriz, em função do relevo e tempo, que está em permanente transformação, ou seja, o solo é um material de composição dinâmica.

Segundo Alloway (1995), o mais importante aspecto da pedogênese está relacionado ao comportamento de metais pesados no solo e que pode afetar:

- a) a liberação de metais da rocha matriz pelo intemperismo;
- b) a lixiviação ou translocação e acumulação de constituintes do solo que absorvem metais, tais como as argilas, óxidos e matéria orgânica.

2.1.5 Efeitos de alguns resíduos perigosos e substâncias tóxicas

Segundo a Norma Brasileira ABNT-NBR 10.004 (1987), a periculosidade de um resíduo é em função das características de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, que podem apresentar riscos potenciais à saúde pública e ao meio ambiente.

As Tabelas 2.7, 2.8, 2.9 e 2.10 listam os efeitos agudos e crônicos de alguns resíduos perigosos para a saúde humana, o efeito na saúde devido à deficiência ou excesso de ingestão de

algumas substâncias inorgânicas essenciais e a média diária de consumo de alguns inorgânicos de adultos americanos, respectivamente.

Tabela 2.7 - Efeitos agudos de alguns resíduos perigosos na saúde humana (YONG et al., 1996)

Tipo de resíduo	Sistema	Sistema	Sistema	Sistema	Pele	Morte
	Nervoso	Gástrico	Neuro	Respiratório		
Pesticida orgânico	H		H	H		H
Halogenado						
Metil Brometo			H			
Herbicida phenoxy					H	
Orgânico halogenado						
2-4-D	H					
Pesticida	H		H	H		H
Herbicida		H				H
Inseticida	H		H	H		H
Fungicida				H		
Fosfeto de Alumínio		H				
Cianeto	H		H	H		H
Orgânicos halogenados	H		H		H	
Orgânicos não halogenados			H	H		
Zn, Cu, Se, Cr, Ni		H		H	H	
Arsênio		H			H	H
Compostos Orgânicos de ligação	H	H	H			
Mercúrio	H	H	H			H
Cádmio		H		H		H
H, A= Efeitos estatísticos verificados em humanos e animais, respectivamente.						
Adaptado de: Governo's Office of Appropriate Technology, Toxics Waste Assessment Group, Calif, 1981						

Tabela 2.8 - Efeitos crônicos de alguns resíduos perigosos na saúde humana (YONG et al., 1996)

Tipo de resíduo	Cancerígeno	Mutagênico	Sistema	Danos no Sistema
				Reprodutivo
Pesticida orgânico	A	A	A	H
Halogenado				
Metil Brometo			H	
Herbicida phenoxy	A	A	A	A
Orgânico halogenado				
2-4-D				
Pesticida	A	A	A	
Herbicida	A	A	A	
Inseticida				
Fungicida				
Fosfeto de Alumínio				
Cianeto				
Orgânicos halogenados	H	H		
Orgânicos não halogenados	A	A		
Zn, Cu, Se, Cr, Ni	H			
Arsênio				
Compostos Orgânicos de ligação				
Mercúrio		H	H	
Cádmio	H			
H, A= Efeitos estatísticos verificados em humanos e animais, respectivamente.				
Adaptado de: Governo's Office of Appropriate Technology, Toxics Waste Assessment Group, Calif, 1981				

Tabela 2.9 - Efeitos na saúde devido a deficiência e/ou excesso de ingestão de alguns inorgânicos essenciais (YONG et al., 1996)

INORGÂNICO	DEFICIÊNCIA	EFEITOS TÓXICOS
Cromo	Arteriesclerose	Necrose tubular do rim
Cobre	Anemia, perda de pigmento,	Desordem no metabolismo
	redução no crescimento, perda	do cobre
	da elasticidade arterial	cirrose hepática
Fluoreto	Possibilidade de osteoporose	Fluorose dental, possibilidade
		de osteoporose
Ferro	Anemia	Irritação gastrointestinal
Magnésio	Desequilíbrio eletrolítico de	Fraquesa muscular
	cálcio e magnésio	
Fósforo	Fraquesa, dor nos ossos, raquitismo	Dano no rim/fígado
Potássio	Fraquesa no músculo	Diarréia
Zinco	Redução no apetite e crescimento	Irritabilidade, náusea

Tabela 2.10 - Média diária aceitável de alguns inorgânicos em adultos nos USA, apud Yong et al., (1996)

Constituinte	Consumo Diário	RSC %	RSC % alimento	Consumo Diária
	(mg/dia)	ingerindo água		Aceitável (ADI)
				mg/dia
Potássio	3750	<1	>99	5600
Cálcio	420	24	76	800
Sódio	5660	<1	>99	2200
Fósforo	1500	<1	>99	800
Cloreto	8440	3	>99	5450?
Magnésio	375	3	97	350
Zinco	13	3	97	15
Ferro	19,5	13	97	18
Cromo	0,115	~50	87	0,34
Fluoreto	3	12	~50	4,2
Cobre	1,7	57	88	1,3
Chumbo *	0,57	13	42	
Cádmio *	0,28		87	

RSC = fonte relativa de contribuição

* substâncias tóxicas, por esta razão não é apropriado qualquer aceitação de diária aceitável

Adaptado de Lappenbusch, 1988

2.2 Solo meio físico-químico

O solo é originado das alterações químicas e físicas sofridas pela rocha e também pelo transporte de material alterado ao longo do tempo. O resultado dessas alterações é um material heterogêneo e estruturado, composto por fases distintas como minerais diversos, ar, solução aquosa e matéria orgânica. Estas fases se interagem e têm as mais diversas composições químicas e propriedades diferentes. Portanto, o solo é um material de composição heterogênea e dependente da rocha matriz, clima, relevo, vegetação, por conseguinte trata-se de um sistema dinâmico e multifásico, em constantes transformações.

2.2.1 Composição mineralógica do solo

A composição mineralógica do solo é fruto do intemperismo químico e físico sofrido pela rocha matriz. A Tabela 2.11 Meurer et al. (2004) apresenta os elementos químicos mais comuns na crosta terrestre.

É variada a composição mineralógica do solo e os minerais são divididos em dois grupos: os minerais primários e os secundários. Os minerais primários são aqueles formados em temperaturas elevadas, em geral têm origem de rochas ígneas ou metamórficas e permanecem sem alteração estrutural, ou seja, como se encontravam na rocha. Os minerais primários mais comuns são o quartzo e os feldspatos, e os encontrados em menor quantidade são os piroxênios, micas, anfibólios e olivinas.

Os minerais secundários são originados da alteração dos minerais primários e formados em condições de temperaturas mais baixas. Estes minerais têm fração menor que 2 μm e os mais

comuns são os aluminossilicatos (argilos minerais) como a caulinita, a vermiculita, a esmectita e os óxidos, hidróxidos e oxidróxidos, sendo os mais comuns no solo os de Fe, Mn, Al e Ti.

Tabela 2.11 - Os doze elementos químicos mais comuns na crosta terrestre (adaptada de SCHULZE, 1989)

Elemento	Teor Médio	Raio iônico	Volume
	g Kg ⁻¹	nm	%
O ²⁻	466	0,14	89,84
Si ⁴⁺	277	0,039	2,37
Al ³⁺	81,3	0,051	1,24
Fe ²⁺	50	0,074	0,79
Mg ²⁺	20,9	0,066	0,6
Ca ²⁺	36,3	0,099	1,39
Na ⁺	28,3	0,097	1,84
K ⁺	25,9	0,133	1,84
Ti ⁴⁺	4,4	0,068	0,08
H ⁺	1,4	-	-
Mn ²⁺	0,9	0,06	0,01
p ⁵⁺	1	0,035	0,01

*O raio iônico e o volume do H⁺ são desprezíveis comparados com o O²⁻

2.2.2 Solução do solo

A solução do solo, ou fase líquida do solo, é constituída da água, que é o solvente de solutos, originados da dissolução de componentes da fração mineral e orgânica, e também do ar do solo. Esta composição da solução do solo geralmente é muito diluída, variável com o tempo e a localidade e depende do material de origem do solo, do pH, das condições de oxi-redução, do teor de matéria orgânica, da adição de produtos químicos e de seu manejo, Meurer et al. (2004).

A solução do solo é composta pelos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , H^+ , Al^{3+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, HCO_3^- , CO_3^{2-} , que são os que se apresentam em maiores quantidades. Os íons que têm menor participação são Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , SO_3^{3-} , Cl^- , MoO_4^{2-} .

O pH é o principal causador de mudanças na composição da solução do solo, segundo Luchese et al. (2004). A Tabela 2.12 mostra a composição da solução de solos ácidos e básicos, e também de um latossolo.

Tabela 2.12 - Composição da solução de alguns solos (FASSBENDER e BORNEMISZA, 1994 *apud* LUCHESE et al., 2004)

Elementos	Solos ácidos (mol L ⁻¹)	Solos básicos (mol L ⁻¹)	Latossolo (Br) (mol L ⁻¹)
Ca	0,34	1,4	0,002
Mg	0,19	0,7	0,001
K	0,07	0,1	0,003
Na	0,01	2,9	Nd
N	1,2	1,3	Nd
P	0,0007	0,003	0,0001
S	0,05	2,4	Nd
Cl	0,11	2,0	Nd

Em solos ácidos a concentração das bases (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+) está em torno de 10^{-2} mol/L. Os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ não são bases em termos absolutos, entretanto são chamados de bases nas reações do solo, porque geram ou formam bases. Nos solos tropicais brasileiros é comum ocorrer solos ácidos, por exemplo, os latossolos, nos quais ocorrem concentrações elevadas de Al^{3+} e H^+ , devido à perda de bases por meio dos processos de lixiviação.

2.2.3 Origem das cargas elétricas superficiais do solo

As cargas elétricas superficiais do solo são originadas de dois mecanismos principais: a substituição isomórfica de íons de diferentes valências na estrutura cristalina dos minerais, ditas cargas permanentes, e as reações dos grupos funcionais de superfície com íons na solução do solo, ditas cargas variáveis e dependentes das características do meio, segundo Alloway et al. (1995), Yong et al. (1996) e Meurer et al. (2004).

Quando ocorre nas substituições isomórficas a substituição de um íon de carga maior por um íon de carga menor, gera-se carga elétrica desbalanceada, havendo, nesse caso, um excesso de carga negativa, que se manifesta na superfície do mineral. Estas substituições ocorrem por meio de imperfeições na estrutura cristalina ou sítios vagos na superfície dos argilo-minerais. A Tabela 2.13 mostra características das cargas de alguns minerais de argila.

As cargas elétricas variáveis ocorrem devido à exposição na superfície de grupos ionizáveis, os quais podem dissociar (ganhar ou perder) íons H^+ e OH^- , através da interação com o meio ambiente, dependendo fundamentalmente do pH da solução do solo. Neste mecanismo, ocorre a quebra das moléculas da H_2O , em radicais H^+ e OH^- , formando superfícies hidroxiladas, sendo que a carga obtida dependerá do tipo de radical sorvido (H^+ e OH^-). Para valores de pH baixos (solução ácida) ocorre a protonização das hidroxilas, dando origem às cargas elétricas positivas, já em pH elevados (solução básica) ocorre o contrário. Os grupos dos óxidos e hidróxidos de Al, Fe, Mn, Si e Ti são os compostos onde estas reações são mais pronunciadas (SINGH e UEHARA, 1986 apud LEITE, 2001).

Quando os grupos funcionais de superfície se ligam a um íon ou molécula, pertencente a solução do solo, formam uma unidade molecular estável que é o complexo de superfície. Este complexo de superfície pode ser do tipo:

- Complexo de esfera interna (“inner-sphere”): que é a ligação entre um grupo funcional de superfície e um íon e ou molécula, sem a presença de moléculas de água;
- Complexo de esfera externa (“outer-sphere”): ligação entre um grupo funcional e um íon e ou molécula, com a presença de pelo menos uma molécula de água.

Tabela 2.13 - Características das cargas de alguns minerais de argila (YONG et al., 1996)

Argilo - mineral	Descrição da estrutura	CTC (cmol/Kg)	Superfície Específica (m ² /g)	Fonte da carga	Características das cargas da superfície
caulinita	1:1 – fortes pontes de hidrogênio	5 - 15	15	arestas quebradas	fixas e variáveis
ilita	2:1 – fortes ligações de K	25	80	substituição isomórfica arestas quebradas	predominância de cargas fixas
clorita	2:2 – fortes ligações	10 - 40	80	substituição isomórfica	predominância de cargas fixas
vermiculita	2:1 – ligações fracas de magnésio	100 – 150	700	substituição isomórfica	predominância de cargas fixas
montmorilonitas	2:1 – ligações muito fracas	80 - 100	800	substituição isomórfica e arestas	predominância de cargas fixas

A Tabela 2.14 apresenta os principais grupos funcionais de superfície que geram cargas dependentes de pH.

Tabela 2.14 - Principais grupos funcionais de superfície que geram cargas dependentes de pH,(MCBRIDE, 1994 apud MEURER et al., 2004)

Grupos funcionais	Localização
- COOH carboxílico	Matéria orgânica
-OH fenólico	Matéria orgânica
- OH alcóólico	Matéria orgânica
-NH ₂ amina	Matéria orgânica
Fe]-OH	Óxidos de ferro
Al]-OH	Óxidos de alumínio
Si]-OH	Silanol (bordas dos argilominerais)
Al]-OH	Aluminol (bordas dos argilominerais)

Em relação à matéria orgânica o carboxil (-COOH) é o principal grupo funcional e em relação aos inorgânicos o grupo de maior reatividade é o grupo hidroxil (OH), exposto nas superfícies externas dos argilominerais e nos óxidos, hidróxidos e oxidróxidos de Fe, Al, Mn, Si e Ti (MEURER et al., 2004 e ALLOWAY et al., 1995).

A matéria orgânica é a principal fonte de cargas elétricas negativas nos solos tropicais e subtropicais, onde o tipo de argilo mineral 1:1 é predominante, como a caulinita. Estas argilas têm cargas negativas baixas, mas com a presença da matéria orgânica - MO as cargas negativas aumentam, visto que a M.O tem facilidade de dissociar seus íons em pH baixo (em torno de 3,5), gerando com isso cargas negativas.

Em geral, nos solos, os óxidos e hidróxidos se encontram com os grupos funcionais ionizáveis superficiais protonados, apresentando capacidade de troca aniônica (CTA) na fração do solo.

2.2.4 A dupla camada difusa em solos argilosos

As partículas carregadas negativamente promovem a aproximação de cátions hidratados que serão atraídos e irão dispor-se sobre a superfície negativa para que ocorra um equilíbrio eletrostático. Esses íons que estão na superfície da partícula fazem parte de uma região definida como dupla camada elétrica.

Porém, à medida que o campo elétrico fica neutralizado pelas cargas positivas, o mecanismo de difusão molecular passa a ser efetivo e algumas cargas positivas são transportadas para distâncias maiores da superfície, constituindo a chamada dupla camada difusa. Nesta camada estão as cargas do trocador e as cargas do íon trocável.

A Figura 2.1 mostra um exemplo de formação de dupla camada elétrica e difusa, junto a uma partícula de argila carregada negativamente na superfície.

Segundo Luchese et al. (2002), a teoria da dupla camada difusa baseia-se em:

- as interações são eletrostáticas;
- a força de retenção diminui entre as cargas negativas do complexo e os cátions adsorvidos com a distância, estabelecendo duas zonas de atração definidas: cátions adsorvidos (“solução interna”), cátions e ânions em equilíbrio (“solução externa”).

Entre as duas estabelece-se um equilíbrio regido pela termodinâmica, o aumento de um fator numa das fases implica uma compensação na outra e vice-versa.

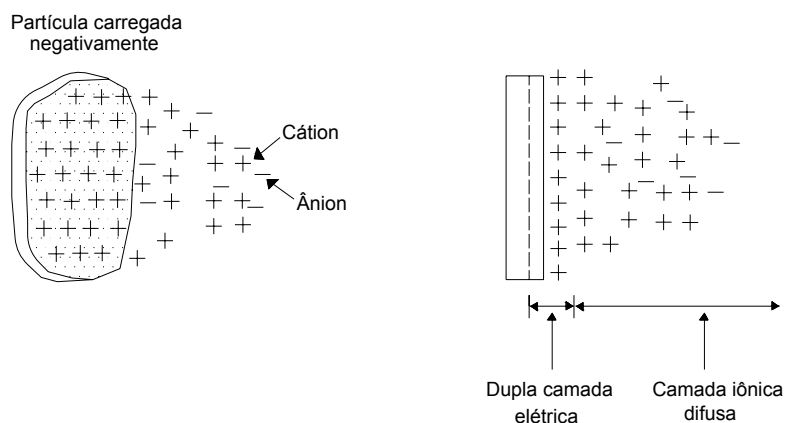


Figura 2.1- Formação de dupla camada elétrica e difusa, junto a uma partícula de argila carregada negativamente na superfície (LEITE, 1996)

2.3 Solo laterítico

Os solos formados sob condições climáticas tropicais e que passaram pelo processo de laterização são chamados de solos lateríticos pelos engenheiros e a pedologia os classificam geralmente como Latossolos, podendo ocorrer como Argissolos, nos quais o horizonte B é latossólico ou textural, bem desenvolvido e normalmente espesso (ver mapa de solos no Apêndice 1).

Os solos lateríticos são os mais importantes no Brasil e em parte da América do Sul, do ponto de vista da área de ocorrência. No Brasil estão presentes nas regiões sul e sudeste, no Paraguai na região sudeste, ao norte da Argentina e em grande parte da região ocidental do Uruguai, Clemente (2001).

Segundo Melfi (1994), no Seminário Internacional sobre Processos de Laterização, realizado em São Paulo no ano de 1982, Schellmann apresentou a definição moderna de laterita

“acumulações superficiais ou subsuperficiais de produtos provenientes do intenso intemperismo de rochas, desenvolvidos sob condições favoráveis a uma maior mobilidade dos elementos alcalinos, alcalinos terrosos e sílica e imobilização de ferro e alumínio”. Ainda segundo Melfi (1994) as condições climáticas das regiões tropicais, limitadas pelos paralelos 30°N e 30°S de latitude, favorecem o processo de laterização do solo.

2.3.1 Agentes de alteração

Precipitações abundantes e temperaturas elevadas com variações ao longo do ano, comuns em regiões de clima tropical e subtropical, fazem com que as reações químicas sejam mais pronunciadas e evidentes. Os processos químicos envolvidas são: ionização, adição de água e dióxido de carbono, hidrólise e oxidação, sendo os dois últimos os principais. Estas reações são consideradas simples diante da complexa composição dos minerais e misturas de minerais que estão sujeitas às reações de formação do solo ou climatização química segundo Krauskopf (1972).

A hidrólise e a oxidação são as principais reações ocorridas nos minerais silicatados, pelos processos de laterização que resultam, principalmente, na formação de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (goethita, hematita, gibbsita e materiais amorfos), argilos minerais do grupo da caulinita e também quartzo, que tem alta estabilidade na superfície e por isso representa o mineral residual do intemperismo. As altas temperaturas propiciam um perfil de solo mais evoluído, maduro e com horizontes mais espessos.

Também devido à temperatura elevada a matéria orgânica sofre rápida degradação, sendo totalmente mineralizada, originando água e CO₂. O CO₂ presente nas soluções de alteração

causa uma leve acidez representada por pH entre 5,5 a 6. Nestes valores de pH o alumínio e o ferro são praticamente insolúveis (KRAUSKOPF, 1972), resultando no acúmulo na forma de óxidos e ou hidróxidos. Enquanto o íon H^+ , resultado da ionização da água, entra na estrutura do mineral e desloca os elementos alcalinos (K^+ e Na^+) e alcalinos terrosos (Ca^{2+} e Mg^{2+}), que depois são totalmente lixiviados. A sílica é mobilizada, porém com baixa velocidade, possibilitando a recombinação de parte desta sílica com o alumínio, originando os argilos minerais. O mecanismo responsável por esta alteração é a hidrólise.

Os diferentes tipos de hidrólise, caracterizados pela eliminação dos elementos são:

a) Hidrólise total: são eliminadas toda a sílica e bases com conseqüente elevação da concentração de alumínio e ferro. Todos os elementos envolvidos na reação de alteração aparecem sob a forma de hidróxidos independentes, dissociados ou não. Harrassowitz (1926), *apud* Melfi (1994), chamou de alitilização a hidrólise total.

b) Hidrólise parcial: neste caso parte dos elementos resultantes da alteração aparecem sob a forma de hidróxidos. A outra parte dos elementos reage com o alumínio, formando os argilosminerais. Harrassowitz (1926) chamou de sialitização a hidrólise parcial e Pedro et al. (1970) chamou de monossialitização quando o resultado da hidrólise parcial é a caulinita(1:1) e bissialitização quando o mineral for um argilomineral do tipo 2:1, a esmectita por exemplo, *apud* Melfi (1994).

Os elementos na forma de oxi-hidróxidos são aqueles originados da oxidação de elementos liberados pelo processo de hidrólise total e parcial. Um exemplo é o Fe^{2+} , presente nos minerais ferromagnesianos (biotita, anfibólios, piroxênios e olivinas), quando liberado em solo oxida-se a Fe^{3+} precipitando como um novo mineral de óxido de ferro hidratado que é a goethita. Este por sua vez quando desidratado transforma-se em hematita, que é um óxido de ferro.

2.3.2 Mineralogia e química dos solos lateríticos

A laterização promove a formação de materiais desprovidos de minerais primários, exceto o quartzo, predominando os minerais secundários, em quantidades diferentes de caulinita, hidróxidos de ferro e alumínio (goethita e gibbsita), chamados de sesquióxidos, e também de óxidos de ferro, a hematita sendo o principal.

O estudo da alteração de rochas e também pedológicos e mineralógicos de perfis de alteração, principalmente os desenvolvidos sobre rochas vulcânicas básicas, teve início na década de 60. Neste contexto, as regiões onde ocorreram os derrames básicos da Bacia do Paraná (São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande Sul) por possuírem atividade agrícola intensa e desenvolvida tiveram inúmeras pesquisas e estudos em pedologia, caracterização (mineralógica, física e química), gênese e relações com a paisagem desses solos, segundo Clemente (2001).

Estes estudos mostram que alteração mineralógica do basalto ocorre na seguinte ordem: Plagioclásio cálcico →Smectita(2:1) →Caulinita (1:1) →Gibbsita (hidróxido de alumínio) →Ferro amorfo →Goethita e Hematita (hidróxidos e óxidos de ferro).

A Tabela 2.15 resume as reações mais comuns, nos solos lateríticos, e os minerais resultantes (Gabas, 2005 e Meurer et al., 2004). As composições químicas descritas em Sposito (1989) e Gabas (2005) desses minerais estão na Tabela 2.16.

Tabela 2.15 - Reações mais comuns nos solos lateríticos e os minerais resultantes

Agente de alteração	Minerais alterados	Reações	Mineral resultante
Hidrólise parcial	Minerais primários (feldspato potássico)	$2KAlSi_3O_8 + 11H_2O \rightarrow Si_2Al_2O_5(OH)_4 + 4H_4SiO_4 + 2K^+ + 2OH^-$	Caulinita
Hidrólise total	Feldspato, esmectita e caulinita	$KAlSi_3O_8 + 8H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H_4SiO_4 + K^+ + OH^-$	Gibbsita (Hidróxido de alumínio)
Oxidação	Ferro-magnesianos (biotita, anfibólios, piroxênios e olivina)	$2FeSiO_3 + 5H_2O + 0,5O_2 \rightarrow 2FeOOH + 2H_4SiO_4$	Goethita (hidróxido de ferro)
Desidratação	Goethita	$2FeOOH \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O$	Hematita (Óxido de Ferro)

Tabela 2.16 - Composições químicas dos minerais mais comuns nos solos lateríticos

Caulinita			
Fórmula simplificada	Elemento	Óxidos	Peso molecular
$Si_2Al_2O_5(OH)_4$	Al - 20,90%	Al_2O_3 - 39,50%	258,16g
	Si - 21,76%	SiO_2 - 6,55%	
	H - 1,56%	H_2O - 13,96%	
	O - 55,78%		
Gibbsita			
Fórmula simplificada	Elemento	Óxidos	Peso molecular
$Al(OH)_3$	Al - 34,59%	Al_2O_3 - 65,36%	78,00g
	H - 3,88%	H_2O - 34,64%	
	O - 61,53%		
Goethita			
Fórmula simplificada	Elemento	Óxidos	Peso molecular
FeOOH	Fe - 62,85%	Fe_2O_3 - 89,86%	88,85g
	H - 1,13%	H_2O - 10,14%	
	O - 36,01%		
Hematita			
Fórmula simplificada	Elemento	Óxidos	Peso molecular
Fe_2O_3	Fe - 69,94%	Fe_2O_3 - 100%	159,69g
	O - 30,06%		

Pierangeli et al. (2001) observaram que em 17 latossolos brasileiros, de origens diferentes, a mineralogia era composta por caulinita, gibbsita, goethita e hematita em várias proporções e a seguinte ordem de predominância foi descrita: caulinita > gibbsita > hematita > goethita.

Em solos de regiões mais quentes e secas, localizadas ao norte do Sul e Suldeste do Brasil, os óxidos gibbsita e goethita podem predominar em relação a caulinita (MEURER et al., 2004). Nos latossolos em geral a concentração de matéria orgânica não é suficiente para formar horizontes A orgânicos. Trata-se de horizontes minerais com matéria orgânica.

Gutierrez (2005) a partir de resultados de difração de raio-X realizados em amostras de solo do horizonte B, da região de Maringá/PR, observou uma mineralogia composta por caulinita e óxidos de Fe e Al. Na parte superior dos perfis de latossolos investigados Gutierrez (2005) observou a presença de gibbsita e ausência da goethita, atribuída pela pesquisadora à transformação de parte da caulinita pelo intemperismo de caráter laterítico.

Na região do Município de Londrina, o solo laterítico tem sua composição mineralógica composta em sua maioria por óxidos e hidróxidos de ferro, seguida por argilominerais do tipo caulinita, confirmando o teor elevado de ferro no material de origem e o alto grau de alteração dos solos Rocha et al. (1991).

2.3.3 Características dos solos lateríticos

São solos com horizonte B espessos (mais ou menos 2,5 m), apresentando pouca variação textural, permeáveis no estado natural, porosos, com cores variando desde amarelas, bruno-acinzentadas até vermelho-escuro-acinzentadas. O quartzo é o principal mineral primário

presente e a fração argila é constituída por minerais argílicos do grupo caulinita e por óxidos de ferro e alumínio.

A capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos lateríticos é considerada baixa em comparação aos valores dos solos de clima temperado e dependente das cargas variáveis e do pH (item 2.2.3). Valores de CTC a pH 7,0, entre 18,1 e 4,1 cmol_c/kg , foram medidos por Pierangeli et al. (2001) em estudo realizados com latossolos brasileiros de várias regiões. Rocha et al. (1991) encontram valores de CTC, em solo de Londrina, no valor de 10,4 cmol_c/kg no horizonte A mineral com elevado teor de matéria orgânica e de 7,5 cmol_c/kg no horizonte B.

O K_i ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) é um indicativo de estágio de intemperização que, em solos predominantemente cauliniticos, tem valores mais altos, em torno de 2,0 e em solos oxídicos o K_i é extremamente baixo. Solos cauliniticos são aqueles que têm relação molecular K_r ($\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$) maior que 0,75 e os oxídicos K_r é igual ou menor que 0,75 (EMBRAPA, 1999).

Pierangeli et al (2001) estudando a composição química dos latossolos brasileiros mostram que estes solos apresentam relações moleculares de K_i entre 0,7 e 1,9 e K_r entre 0,5 e 1,2. Quando Pierangeli et al. (2001) analisaram o efeito da concentração salina da solução do solo na adsorção e desorção de metais, em latossolos brasileiros, e mostraram uma tabela com resultados obtidos por Silva et al. (1996), onde os índices k_i ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) e k_r ($\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$) para um latossolo vermelho escuro distrófico, textura argilosa, fase floresta subtropical, coletado em Londrina. Os resultados para os índices, obtidos por extração com ácido sulfúrico, são $k_i = 1.6$ e $k_r = 0.8$, classificando o solo como caulinitico pertecente ao horizonte B latossólico segundo EMBRAPA (1999). Também Ghidin et al. (2006) caracterizando topossequências de latossolos, originados de rochas basálticas no planalto do Paraná, encontrou

valores de k_i e k_r baixos, menores que uma unidade, nos horizontes B, indicando avançado estágio de intemperismo dos solos.

Geralmente os latossolos são fortemente ácidos, com baixa saturação por bases, $V = (\text{cátions básicos}/\text{CTC}) \times 100\%$, menor que 50 % a pH 7,0 e classificados como distróficos ou álicos. Porém podem ocorrer solos lateríticos com média e até alta saturação de bases formadas em zonas com estação seca pronunciada, semi-áridas ou não e também em solos originados a partir de rochas básicas (EMBRAPA, 1999). Valores de saturação de bases de 41 e 39, no horizonte A orgânico e 14, no horizonte B, em latossolo distrófico de Londrina foram relatados por Rocha et al. (1991).

2.4 Processos de interação entre contaminante e o solo

A partir do momento em que ocorre o transporte e contato de uma solução com o solo, haverá interações químicas e físicas entre as substâncias componentes da solução e as fases do solo (minerais, orgânica, líquida e gasosa). Destas interações poderá ocorrer, ao longo do tempo, o acúmulo de uma ou outra substância resultando em poluição do solo (YONG et al, 1996).

Devido à sua heterogeneidade natural, quando o solo está exposto a substâncias externas a sua origem, ocorrem processos de interação físicos e químicos dos mais diversos, relacionados com a perda ou ganho de massa do contaminante para o solo, e que também são regulados por diversas variáveis como: pH, concentração das substâncias, granulometria dos minerais, composição dos minerais, matéria orgânica, permeabilidade, entre outras (ALLOWAY, 1995).

O fluido presente nos vazios do solo, quase sempre a água, é o agente transportador dos contaminantes. A fase líquida do sistema solo-água é composta por água e substâncias adsorvidas como sais, solutos, colóides e ou solutos orgânicos. Para Yong et al. (1996) os principais constituintes a serem considerados nas interações solução-solo são:

- solutos: íons, moléculas, substâncias na fase fluida dos poros do solo;
- fase aquosa: fase fluida considerada o solvente;
- superfícies sólidas: minerais, material amorfo, matéria orgânica, etc.

Nos processos físicos estão envolvidos fenômenos de advecção e de dispersão hidrodinâmica. A advecção é o processo responsável pela migração do contaminante em função da velocidade de transporte do fluido. A dispersão hidrodinâmica é responsável pelo espalhamento da solução contaminante, expressa em termos de dispersão molecular e dispersão mecânica. A determinação dos parâmetros que avaliam os processos físicos não será tratada neste trabalho. Para saber mais consultar Robson e Stokes (1965), Freeze e Cherry (1979), citados em Elbachá (1989), Leite (1996), Leite (2001), entre outros.

É consenso que estes processos ocorrem geralmente em conjunto e a maior ou menor participação de um ou outro processo vai depender da química local do ambiente, por isso, não é tarefa fácil separar os processos químicos e físicos ocorridos entre a interação solo e contaminante.

2.4.1 Processos químicos

Os processos químicos que podem ocorrer entre o solo e o contaminante são reações do tipo: adsorção-desorção, ácido-base, dissolução-precipitação, oxidação-redução, processos biológicos e complexação. A transferência real de contaminantes da fase líquida para a fase sólida acontece nas reações de adsorção-desorção e precipitação-dissolução. Os outros processos químicos afetam a disponibilidade dos contaminantes e ou alteram a forma do poluente aumentando ou diminuindo seus efeitos de contaminação (ELBACHÁ, 1989 e MACHADO et al., 2003).

Em relação à retenção de metais pesados no solo, a precipitação é o fenômeno mais importante, segundo considerações de Yong et al. (1996).

a) Adsorção

Sposito (1989) define a adsorção como um processo que leva ao acúmulo de matéria na interface entre uma fase sólida e líquida. A superfície sólida é o adsorvente e o adsorvível é a molécula ou íon da solução que pode ser adsorvido. A matéria acumulada na interface, o adsorvato, forma um arranjo molecular bi-dimensional.

A adsorção e desorção de íons metálicos da fase líquida do solo pela fase sólida são dependentes do pH, potencial redox, força iônica, íons competidores e constituição do solo. Esta dependência é relativa para os diferentes metais e também para as condições físicas e químicas do sistema solo-solução. As condições em que ocorrem a adsorção ou precipitação de íons metálicos resultam na queda da mobilidade.

A adsorção pode ser representada por processos físicos de adsorção (troca de íons e de forças de Van der Waals) que são ligações eletrostáticas consideradas fracas e podem ser

reversíveis – complexos de esfera externa, e processos químicos de adsorção (ligações entre os íons da fase aquosa e do mineral do solo) que são ligações iônicas e covalentes consideradas muito fortes e geralmente irreversíveis – complexos de esfera interna segundo Yong et al. (1996).

A Figura 2.2 representa os mecanismos de adsorção de cátions em superfície mineral do solo, que ocorrem por reações de complexos de esfera, interna e externa, e por aglomeração de íons difusos. Neste caso, não ocorre a formação de um complexo com um grupo funcional de superfície, mas a neutralização de cargas elétricas de superfície pelo íon solvatado (íon em solução resultante da dissociação de um composto, ligado a moléculas polares do solvente), posicionando-se levemente afastado. A aglomeração de íons difusos envolve principalmente ligação eletrostática, portanto, um complexo de esfera externa.

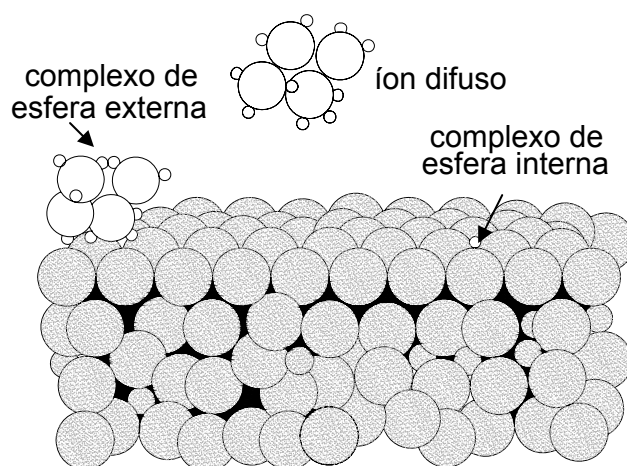


Figura 2.2- Os três mecanismos de adsorção de cátions em uma superfície mineral, no caso a montmorilonita (SPOSITO, 1989)

Os argilominerais têm maior contribuição na complexação de esfera externa de cátions, quando comparada com a pouca contribuição na complexação de esfera interna para cátions e

ânions (MEURER et al., 2004). A CTC é um exemplo da atração eletrostática como processo de troca de íons, isto é, a complexação de superfície de esfera externa, demonstrada na Figura 2.3. Os íons metálicos presentes ou incorporados aos solos como complexos de esfera interna com os grupos funcionais de superfície dos minerais do solo e da matéria orgânica, por sua vez, têm sua mobilidade reduzida, pois estão fortemente adsorvidos. Em geral os óxidos de ferro, alumínio e manganês contribuem no processo de complexação de esfera interna tanto de cátions como de ânions.

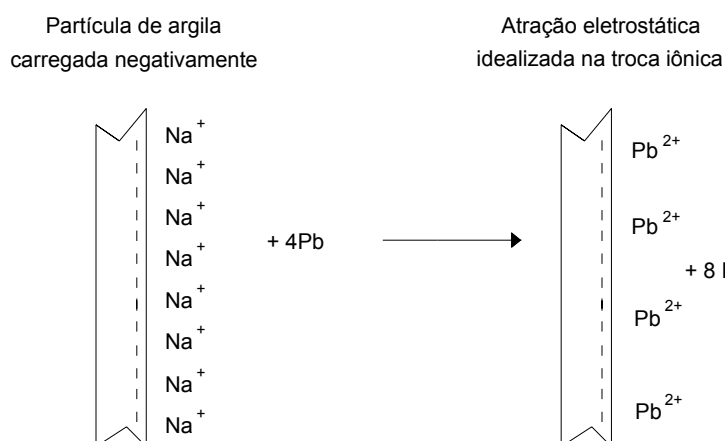


Figura 2.3- Demonstração da atração eletrostática como processo de troca de íons – exemplo de CTC (Yong et al., 1996)

A adsorção de cátions metálicos pelos óxidos ocorre por meio de ligações covalentes com o OH e ou O dispostos na superfície dos óxidos segundo a reação (1) apresentada em Meurer et al. (2004). Por isso, em solos tropicais, onde geralmente a CTC é menor quando comparada com solos de clima temperado, os óxidos são importantes na biodisponibilidade dos metais pesados. Os íons que se seguem são fortemente adsorvidos pelos óxidos metálicos e, por isso, podem apresentar baixa mobilidade no solo, são eles: Ag(I), As(V), Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Se(VI) e Zn(II). Já o Mo(V) e Sr(II) são adsorvidos com menor intensidade pelos

óxidos metálicos, tendo mobilidade média (Meurer et al 2004). Mas, ainda não é bem conhecida a estrutura dos complexos de superfície, entre os grupos funcionais dos óxidos e os metais pesados.



A complexação também é um fenômeno de adsorção e ocorre quando um cátion metálico (normalmente de transição e metais alcalinos) reage com um ânion (OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_3^{3-} , entre outros) que é o ligante inorgânico por compartilhamento de elétrons, ou seja, uma ligação covalente (YONG et al., 1996).

A complexação de cátions metálicos pode ocorrer também pela matéria orgânica que é responsável por cerca de 30 a 65 % da CTC dos solos (MEURER et al., 2004). A complexação de cátions pela matéria orgânica pode ocorrer na forma de complexos de esfera externa, por exemplo, com o Ca^{2+} , e de esfera interna, com os metais de transição como o Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} e Co^{2+} . A estabilidade do complexo depende do número de ligações entre a matéria orgânica e o íon metálico, quanto maior for este número, mais estável é o complexo.

O complexo formado é chamado de quelato quando o átomo de metal central é ligado a dois ou mais átomos de uma ou mais moléculas ou íons do ligante. Muitos desses complexos estáveis são solúveis, o que pode aumentar o transporte de metais tóxicos no perfil do solo, podendo ocorrer a contaminação de águas subterrâneas (MEURER et al., 2004).

b) Precipitação

O processo de precipitação acontece quando há transferência de soluto da fase aquosa (solução) para a interface dos sólidos do solo, formando novos compostos com retículos

crystalinos tridimensionais insolúveis. Este processo é o inverso da dissolução e ocorre em dois estágios: de nucleação e de crescimento da partícula segundo Yong et al. (1996).

Luchese et al. (2004) observa que o princípio da eletroneutralidade diz “Num sistema químico em equilíbrio o número de mol L^{-1} de cargas positivas é igual ao número de mol L^{-1} de cargas negativas”. Então, se houver uma diminuição ou excesso de carga positiva o sistema vai reagir para compensar a falta ou o excesso de cargas, liberando ou precipitando íons com as respectivas cargas. Sendo assim, a precipitação de um íon acontece com a finalidade de manter a eletroneutralidade de um sistema em que o produto de solubilidade (K_{ps}) deste íon é superado, devido a sua elevada concentração ou saturação.

No solo, a precipitação de íons metálicos pode ocorrer na superfície dos sólidos e também na água dos poros. A Figura 2.4 representa a precipitação de Pb junto a superfície de um argilo mineral acarretando a formação de um novo composto o hidróxido de chumbo – $Pb(OH)_2$.

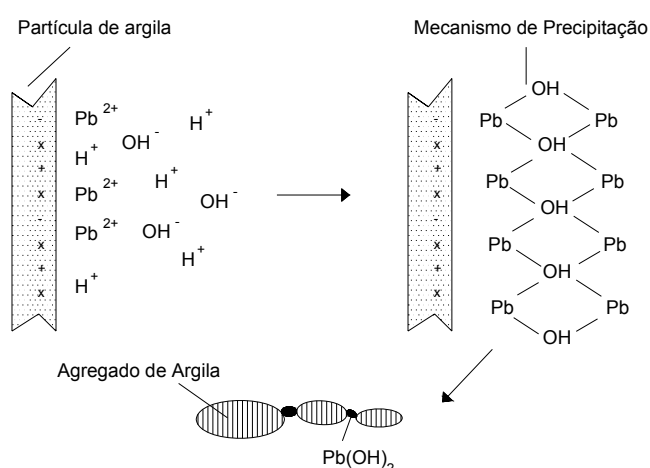


Figura 2.4- Possível arranjo estrutural da precipitação do chumbo (Pb) no solo (YONG et al., 1996)

Alloway (1995) chama de co-precipitação a precipitação simultânea de um íon metálico com minerais secundários do solo como os argilo-minerais, hidróxidos de Fe e Mn e a calcita, por substituição isomórfica. A Tabela 2.16 mostra os metais traços e os minerais secundários do solo que normalmente formam co-precipitados.

Tabela 2.16 - Traços metálicos normalmente encontrados co-precipitados com minerais secundários do solo (SPOSITO, 1983 *apud* ALLOWAY, 1995)

Mineral	Traços metálicos co-precipitados
Fe óxidos	V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo
Mn óxidos	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
Ca carbonatos	V, Mn, Fe, Co, Cd
Argilos minerais	V, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb, Ti, Mn, Fe

2.5 Fatores que afetam a disponibilidade do contaminante

O tipo de solo, o contaminante e o meio ambiente são as variáveis que podem alterar as interações químicas e físicas no processo de migração de um contaminante. Em geral a adsorção é o fenômeno de maior importância na retenção de substâncias químicas no solo, segundo Yong et al. (1996). Em determinadas condições alguns fenômenos sobressaem em relação a outros, por exemplo, a precipitação em condições ácidas é menos importante que a adsorção dos íons da solução, segundo Elliot et al. (1986).

2.5.1 Potencial redox e pH

O pH é um parâmetro que tem influência direta nos mecanismos de interação solo-contaminante, podendo aumentar ou diminuir a disponibilidade de uma substância no meio, principalmente no caso dos elementos metálicos.

Para valores altos de pH, a solução tem íons OH^- disponíveis em alta concentração, podendo resultar numa maior densidade de cargas de superfícies negativas. O contrário ocorre quando a solução tem uma grande quantidade de íons H^+ , para pH baixos, porque o resultado será uma maior densidade de cargas de superfície positivas. Estas cargas elétricas são denominadas de cargas dependentes do pH, pois resultam da variação do pH no solo.

Geralmente os solos tropicais e subtropicais apresentam pH menor que 5 resultando em predominância de cargas positivas que, em consequência, atraem ânions. Por outro lado, a principal fonte de cargas negativas nos solos tropicais e subtropicais é a M.O, pois ela dissocia seus íons com maior facilidade em pH baixos, em torno de 3,5, e isto, somado a maior área superficial específica, contribui para aumentar a CTC desses solos.

Existe um valor de pH, no solo, chamado de ponto de carga zero – PCZ, em que o valor de carga elétrica negativa é igual ao valor de carga elétrica positiva, que é função da composição mineralógica e, por isso, é característico de cada solo. O predomínio de carga elétrica positiva ou negativa varia entre valores de pH abaixo e acima de PCZ, respectivamente. A Tabela 2.17 retirada de Meurer et al. (2004) apresenta os valores PCZ de alguns minerais. Desta tabela observa-se que os óxidos possuem os maiores valores de PCZ, já a sílicagel apresenta o menor valor de PCZ.

O pH dos solos de regiões tropicais geralmente é baixo, portanto solos ácidos, e os minerais principais em sua constituição são os óxidos. Na sua grande maioria, os minerais de óxidos dos solos tropicais são de ferro e alumínio, que por sua vez têm elevado valor de PCZ, resultando em superfícies carregadas positivamente, tendo como consequência a atração de ânions.

Tabela 2.17 - Ponto de Carga Zero – PCZ de alguns minerais que ocorrem em solos (SPARKS, 1995) e a matéria orgânica

Minerais	PCZ
Silicagel	2
Quartzo	2,5 – 3,7
Montmorilonita	2,5
Caulinita	4,6
Magnetita	6,5
Hematita	9,5
Goethita	7,8 – 8,9
Gibbsita	7,8 – 9,5
Matéria orgânica	2 - 4

O ΔpH é um índice que expressa a diferença entre o pH (em solução de 1 mol L⁻¹ KCl) e o pH (em H₂O), e através dele pode-se estimar se predominam cargas positivas ou negativas em solos que apresentam cargas elétricas dependentes de pH. Valores de ΔpH positivo indicam que a carga líquida na superfície das partículas é positiva, por outro lado, quando o ΔpH for negativo indica que a carga líquida na superfície das partículas será negativa. O pH medido em KCl é menor que o medido em água, isto ocorre porque os íons H⁺, que estão adsorvidos na superfície das partículas carregadas negativamente, são substituídos pelos íons K⁺. Então, os íons H⁺ são deslocados para a solução do solo, aumentando a concentração de H⁺ e baixando o pH. Já em solos que têm elevados teores de óxidos, o valor de ΔpH poderá ser positivo, porque nestes solos, os íons Cl⁻ substituem as OH⁻ ligadas aos óxidos. Agora as OH⁻ são deslocadas para a solução elevando o pH (MEURER, 2004).

Segundo Dunn (1983), *apud* Elbachá (1989), as alterações nos valores de pH podem interferir na:

- dissolução de alguns sólidos do solo.

- adsorção e precipitação de compostos.
- mobilização de alguns contaminantes, principalmente nos metais pesados.
- substituição de íons no balanço de trocas.
- alteração da carga de superfície de hidróxidos de Fe, Al e óxidos de magnésio

A influência do pH na CTC, em geral, é diretamente proporcional, quando aumenta o pH do fluido dos poros do solo também aumenta a CTC. O aumento da carga líquida negativa na superfície das partículas das argilas é consequência do aumento da dissociação de hidroxilas das extremidades e das superfícies das argilas. A CTC é consideravelmente maior em pH acima de 8, enquanto a CTA é significativa em pH igual a 4. Figura 2.5.

Nos solos ácidos onde predomina o óxido de Fe, as cargas na superfície são positivas, por isso a adsorção de metais é baixa. Os óxidos de Mn têm carga negativa na sua superfície, em pH ácido, adsorvendo fortemente os metais pesados, exemplificado na Figura 2.5.

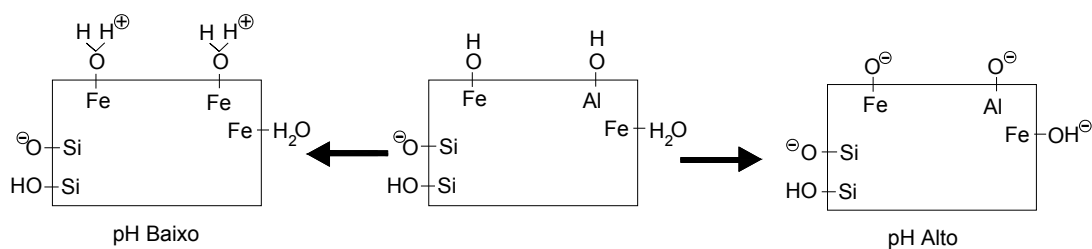


Figura 2.5- Cargas variáveis em óxidos (NAIDU et al., 1998)

O pH também tem forte influência nas reações de precipitação dos metais. Em pH baixo o íon hidrogênio (H^+) propicia as reações de neutralização, com os carbonatos ou outros minerais básicos presentes no solo, diminuindo a concentração de H^+ , enquanto as concentrações do

carbonato (CO_3^{-2}) e das hidroxilas (OH^-) aumentam e tendem a reagir com os cátions metálicos solúveis, presentes nos contaminantes ácidos (ELBACHÁ, 1989). O resultado dessas reações cria componentes, em geral, de baixa solubilidade tendendo a precipitar (SHEPARD e CHERRY, 1980; YONG et al., 1992; ELBACHÁ, 1989).

A Figura 2.6 mostra a região de precipitação e solubilização, de espécies de hidróxidos metálicos em função do pH.

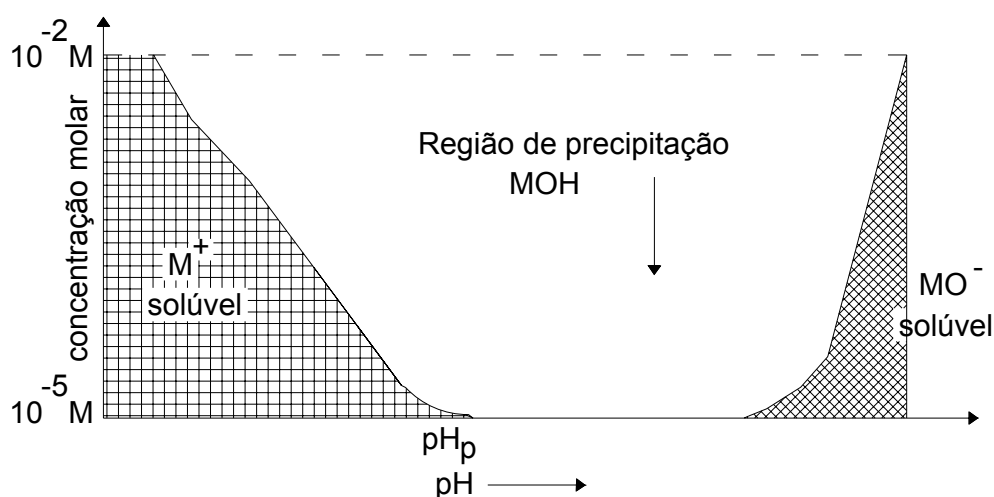


Figura 2.6- Solubilidade de um composto hidróxido metálico em relação ao pH. M indica íon metálico (YONG et al., 1996)

Também os mesmos autores relatam os resultados obtidos através de experimentos da adsorção e retenção de Pb em solos argilosos, realizados por Galvez (1989) e apresentados na Figura 2.7. Estes resultados mostram os intervalos de adsorção, precipitação e solubilização do chumbo com relação a variação do pH, onde pH_0 é referente ao pH do ponto de carga zero e pH_p é o valor de pH de precipitação. Observa-se que se a concentração de chumbo ultrapassar a

capacidade de adsorção do solo os íons metálico poderá permanecer em solução como Pb^{2+} , $PbOH^+$, $PbCl^+$, etc.

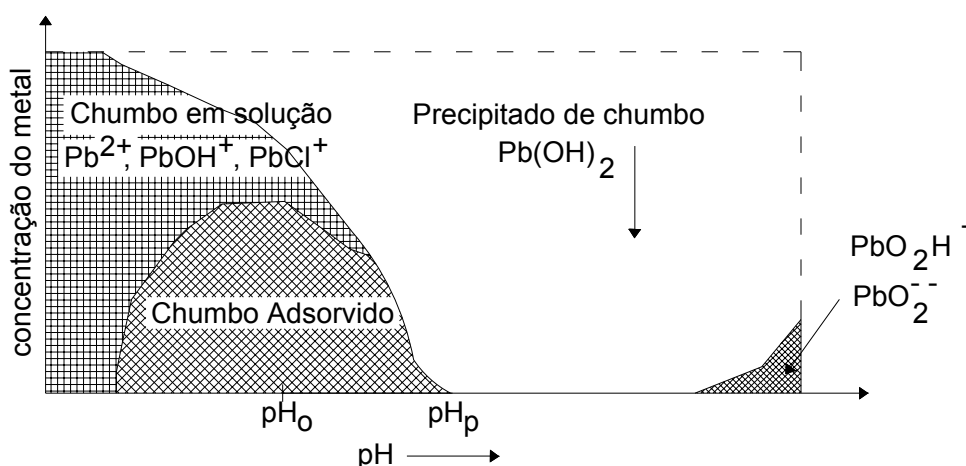


Figura 2.7- Formas do Pb no solo em função da variação o pH (GALVEZ, 1989 *apud* YONG et al., 1996)

Em resumo, o teor de metais pesados retidos no solo depende do pH da solução do solo que, por sua vez, está relacionado à capacidade de tamponamento, que é a resistência de mudança do pH. No momento em que ocorrer mudanças de pH de uma solução, também mudanças do mecanismo de retenção dos metais pesados no solo ocorrerão. O mecanismo de retenção por meio da precipitação é dominante em valores elevados de pH. Se o pH diminuir, o mecanismo de dissolução predomina, a precipitação torna-se menos importante e a troca de cátions passa a dominar; mas se a capacidade de tamponamento do solo for alta o suficiente para resistir a mudanças no pH, altas quantidades de metais pesados podem ser retidos.

Os solos argilosos que têm a illita e a montmorilonita como componentes argilo-minerais, pH inicial e capacidade de tamponamento maiores do que os da caulinita, retêm maiores quantidades de metais pesados (YONG et al., 1996).

A transferência de elétrons entre os reagentes ocorre por meio da perda de elétrons por uma espécie química (oxidação) e conseqüente ganho de elétrons por outra substância (redução).

O potencial redox indica a atividade eletrônica de um meio através da medida do coeficiente Eh. Os valores de Eh podem ser positivos ou negativos, sendo que os valores altos são encontrados em meios que favorecem a existência de espécies químicas oxidadas, pobres em elétrons, ou seja, de pouca atividade eletrônica. O contrário acontece em valores de Eh baixos, que indicam a existência de espécies químicas reduzidas, ganhos de elétrons, e alta atividade eletrônica. A Figura 2.8 mostra um diagrama Eh versus pH, em que são identificados os limites usuais encontrados na superfície da crosta terrestre.

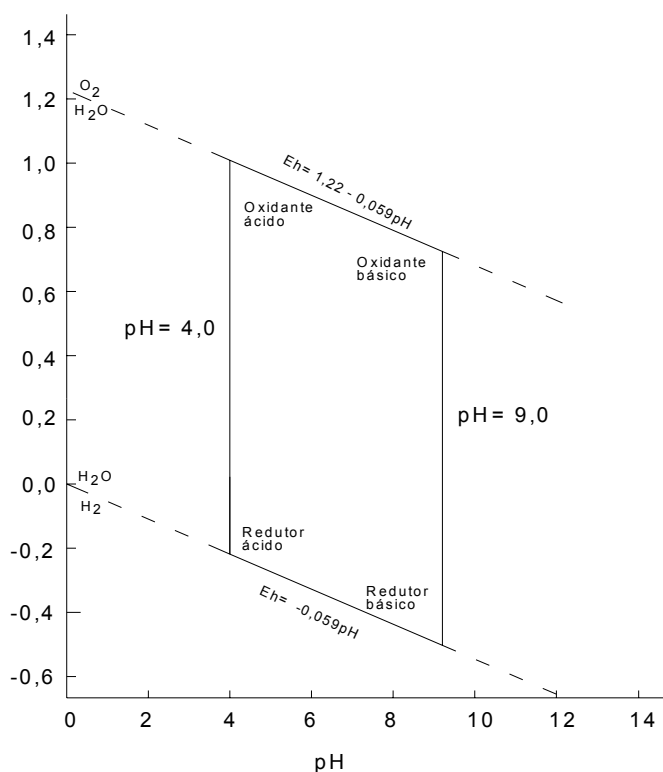


Figura 2.8- Modelo de diagrama Eh-pH: paralelogramo inscrito representa os limites usuais encontrados na superfície da crosta terrestre (LEITE, 2001)

2.5.2 Capacidade de troca catiônica

Os íons adsorvidos às partículas do solo não especificamente, ou seja, a interação com a superfície mineralógica ocorre por meio de atração/repulsão eletrostática, sem que haja qualquer tipo de interação química ou estabelecimento de ligações químicas, fazem parte do chamado complexo de íons trocáveis, uma vez que podem ser prontamente substituídos por outros íons do eletrólito – solução (SPOSITO, 1989).

O Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} são alguns exemplos de cátions que se comportam como íons trocáveis e para os ânions cita-se o Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Br^- e HClO_4^- , ISSA (1996), citado por Hemi (2001).

A capacidade de troca catiônica - CTC refere-se à capacidade de adsorver cátions trocáveis em uma superfície que possui carga elétrica negativa. No caso contrário é a capacidade de troca aniônica - CTA.

Os íons adsorvidos têm o objetivo de balancear a carga elétrica da superfície da partícula e a capacidade de troca iônica corresponde à máxima adsorção de íons prontamente trocáveis, na nuvem difusa de íons ou na adsorção superficial sem contato direto, ou seja, em adsorção não-específica ou complexo de esfera externa.

Na troca de íons as reações são rápidas, reversíveis, porque podem ocorrer da superfície da partícula para a solução do solo ou o inverso; estequiométricas, porque ocorre o deslocamento de íons em quantidades equivalentes, em termos de carga, e em muitos casos seletiva, porque há preferência de um íon a outro na superfície carregada (item 2.6.2).

Vários são os fatores que afetam a CTC do solo, entre eles, a área superficial específica, o pH da solução do solo, adsorção específica de íons e teor de matéria orgânica.

Em avaliações ambientais a CTC é de grande interesse, pois ela é uma característica importante no solo no que diz respeito ao comportamento de retenção de íons metálicos.

A Tabela 2.18 mostra a relação entre a área superficial específica e a CTC para vários tipos de partículas minerais e a matéria orgânica.

Tabela 2.18 - Área superficial específica (ASE) e capacidade de troca de cátions (CTC) da matéria orgânica, de alguns argilominerais e de óxidos encontrados em solo (MCBRIDE, 1994 e SPARKS, 1995 *apud* MEURER et al., 2004)

Partícula	ASE ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	CTC ($\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$)
Caulinita	7-30	0 – 1
Óxidos	-	2 – 4
Micas	40 – 150	10 – 40
Vermiculita	500 – 800	100 – 150
Montmorilonita	600 – 800	80 – 150
Matéria orgânica	800 - 900	200 – 300

Uma vez que o pH da solução do solo pode variar a carga elétrica da superfície deste último, conclui-se que a CTC e a CTA tem relação direta com o pH da solução do meio.

Segundo Sposito (1989) os solos de clima temperado apresentam pH básico, ou seja, mais elevado, o que resulta geralmente em CTC, em que os principais cátions trocáveis são Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ em ordem decrescente de importância. Estes cátions são os principais elementos da chamada soma de bases trocáveis do solo. Em solos tropicais, onde o pH é geralmente baixo, meio ácido, podem apresentar tanto CTC ou CTA, dependendo das condições de pH. Neste caso, os principais cátions trocáveis são o Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} e no caso de ânions trocáveis é em geral o Cl^- .

Dependendo da adsorção específica de um íon, a CTC pode aumentar como é o caso da adsorção específica dos ânions de fosfato, silicato e sulfato, que podem aumentar a carga líquida negativa.

O efeito da interação da matéria orgânica com os argilos minerais e os óxidos do solo resulta na diminuição das cargas positivas, tendo como consequência direta o aumento da CTC.

A Figura 2.9 mostra a relação entre o teor de carbono orgânico total e Ponto de Carga Zero - PCZ. O PCZ diminui com o aumento do teor de carbono orgânico total em solo de carga variável, sendo que a diminuição de pH do PCZ resulta no aumento da CTC.

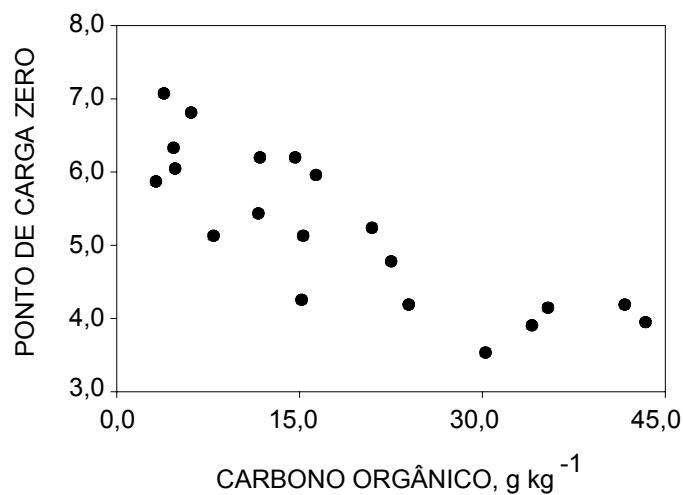


Figura 2.9 - Relação entre o teor de carbono e o ponto de carga zero de Latossolos (MEURER et al. 2004)

2.5.3 A CTC nos solos tropicais

Os solos formados e desenvolvidos sob condições climáticas tropicais e subtropicais são muito intemperizados, e ocorrem em quase 60% nos solos de cobertura no Brasil. Nestes solos os minerais predominantes são as argilas do tipo 1:1 (caulinita) e os óxidos de ferro e alumínio em elevados teores, minerais estes de baixa CTC.

A Tabela 2.19 indica valores de CTC de alguns solos tropicais do Brasil. Pode-se observar a contribuição da matéria orgânica no aumento da CTC desses solos intemperizados.

Tabela 2.19 – Capacidade de troca de cátions total, da matéria orgânica e fração da CTC de amostras superficiais de alguns Argissolos e Latossolos do Estado de São Paulo (RAIJ, 1960 apud MEURER et al., 2004)

Solos	Teor no solo		CTC		
	Argila	MO	Total	MO	Fração devido à MO
	-----(g Kg^{-1})----		---($\text{cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$)---		(%)
Argissolo	50	7,8	3,2	2,2	69
Argissolo	60	6,0	3,3	2,1	64
Argissolo	120	25,2	10,0	8,2	82
Argissolo	190	24,0	7,4	6,0	81
Argissolo	130	14,0	3,7	2,7	73
Latossolo	640	45,1	24,4	15	61
Latossolo	560	44,6	35,8	32,2	90
Latossolo	590	45,1	28,9	16,1	56
Latossolo	240	121	3,9	2,9	74

2.5.4 Granulometria e Mineralogia

De fato o tamanho dos grãos do solo interfere diretamente na interação solo-componentes da solução.

Em partículas de diâmetros maiores que 2 μm a atividade superficial é muito baixa, sendo considerada inerte. As partículas de diâmetros menores que 2 μm , que fazem parte da fração argilosa (argilo-minerais e oxihidróxidos) e apresentam alta atividade em superfície, devido à alta superfície específica onde as reações ocorrem, apresentam comportamento coloidal. Este comportamento coloidal afeta de tal forma o comportamento de um solo que basta a presença de pequenas quantidades da fração argila, para ocorrer mudanças nas propriedades físicas ou físico-químicas do solo. Estas mudanças podem ser na deformabilidade, resistência, permeabilidade, capacidade de retenção de água, como também no pH, CTC, reações de superfície, entre outras.

As argilas estão divididas em grupos, em função do principal mineral argílico, sendo os minerais do tipo caulinita e montmorilonita que determinam os extremos das propriedades desses solos em função da sua superfície específica. O tipo de argilo mineral interfere na retenção dos metais pesados. As caulinitas têm a capacidade de retenção menor que as ilitas, que por sua vez é menor que as montmorilonitas - esmectitas. Os vários tipos de argilos minerais e sua superfície específica estão mostrados na Tabela 2.20.

Tabela 2.20 – Alguns argilo-minerais e sua CTC (GOMES, 1984)

Argilo - mineral	CTC (cmol/Kg)
Caulinita	3 - 15
Haloesito 2H ₂ O	10 - 40
Ilita	10 - 50
Clorita	10 - 50
Vermiculita	100 - 200
Montmorilonita	80 - 100
Sepilita-atapulgita	20 - 35

2.5.5 Matéria orgânica

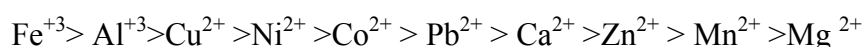
Na maioria dos solos ocorrem menos de 5 % de matéria orgânica que está presente nos horizontes superficiais, atingindo profundidades de 1m a 1,5 m. Mas, mesmo para este baixo valor na composição dos solos, a matéria orgânica exerce papel fundamental na química destes, pois ela apresenta uma alta capacidade de interagir com os outros componentes do solo (MEURER et al., 2004). A matéria orgânica é composta principalmente de carbono (52 a 58 %), oxigênio (34 a 39 %), nitrogênio (3,7 a 4,15 %) e hidrogênio (3,3 a 4,8 %).

A reatividade da matéria orgânica nos solos é muito alta quando comparada com os minerais e sua principal fonte é a alta área superficial específica, que pode ser de 800-900m²/g e também a alta carga de superfície, que varia entre 400-800 cmolc/kg (MEURER et al., 2004). As cargas de superfície da matéria orgânica são dependentes do pH, sendo que na faixa de pH 4 a 7 as cargas predominantes são negativas. Pelo fato da matéria orgânica apresentar alta carga de superfície e carga negativa dependente do pH, esta pode apresentar em alguns casos incremento da CTC, isto porque a matéria orgânica tem facilidade de dissociar seus íons em pH baixo (em

torno de 3,5), gerando cargas negativas. Mas a matéria orgânica tem a característica de apresentar alto poder tampão, ou seja, alta capacidade de resistir a mudanças de pH.

A matéria orgânica pode formar complexos metálicos, com os íons Cd, Pb, Cr, Ni e outros, conhecidos como quelatos. Esta complexação de íons metálicos pode reduzir a atividade desses elementos na solução, diminuindo sua toxicidade para as plantas ou a possibilidade de contaminação de águas intersticiais e subterrâneas. Por outro lado, os complexos estáveis formados com as substâncias húmicas podem ser solúveis e por isso serem transportados, incrementando sua disponibilidade para as águas subterrâneas.

A estabilidade dos complexos formados pela fração húmica da matéria orgânica e íons metálicos pode ser descrita assim, segundo Meurer et al. (2004):



2.6 Metais pesados no solo

Os metais pesados fazem parte da constituição mineral das rochas e dos solos, onde geralmente suas concentrações são baixas, exceto em áreas anômalas, por exemplo, as jazidas, não representando riscos à saúde humana, vegetal e animal.

Uma das formas que podem levar ao incremento do teor de metais pesados é a disposição e descarte de resíduos sólidos dos tipos: residenciais, industriais, mineração, entre outros, e podem resultar em contaminação seguida de poluição do meio ambiente, acarretando danos aos seres vivos e plantas. Os tipos de metais produzidos podem ser: Arsênio (As), Cádmio (Cd), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Chumbo (Pb), Mercúrio (Hg), Níquel (Ni) e Zinco (Zn), Bário

(Ba), entre outros. A toxicidade dos metais pesados é variável e segundo Yong et al. (1996) em ordem decrescente podemos escrever: $Hg > Cd > Ni > Pb > Cr > Li$. Mas a toxicidade de um determinado metal pode variar em função do seu estado de oxidação como é o caso, já conhecido, do cromo Cr^{6+} , apresentando mobilidade porque é pouco adsorvido. Havendo redução para cromo Cr^{3+} este passa a ser adsorvido pelo solo e precipitado, diminuindo sua mobilidade. O fato dos metais pesados não serem biodegradáveis, aliado a sua toxicidade ser controlada pela suas propriedades físicas e químicas, faz com que estes se distinguem de outros elementos tóxicos.

A concentração de metais pesados pode ser de 0 a 100 mg/kg em resíduos sólidos urbanos e de 100 a 10.000 mg/kg em resíduos de mineração, lodos de esgotos e outros tipos de resíduos industriais.

A utilização do solo como meio de descarte ou disposição de resíduos poluentes pode ser viável, desde que o solo possua algumas características favoráveis a este uso. Citam-se algumas destas características, principalmente a presença de matéria orgânica e de óxidos de ferro e alumínio e manganês, que podem complexar e reter vários tipos de metais pesados, diminuindo sua percolação no perfil do solo, ou seja, diminuindo sua biodisponibilidade.

São características comuns dos metais pesados a sua tendência de retenção e acumulação em solos com pH alto, acima de 5, e a sua permanência em camadas superficiais do solo. A presença de metais pesados na solução do solo ocorre em formas de complexos orgânicos metálicos e, na fase sólida, na forma de precipitados (YONG et al, 1996).

2.6.1 Formas dos metais pesados

Os metais pesados podem ser encontrados sob diversas formas químicas, também chamadas de espécies, no solo (ALLOWAY et al., 1995). O termo espécie refere-se à forma em que uma molécula ou íon ocorre em uma solução, isto é, se estão como íons livres ou ligados a outros íons, formando diferentes compostos ou complexos. A Figura 2.10 apresenta as principais formas químicas em que os metais pesados se encontram no solo e os compartimentos em que podem estar presentes estes metais a partir do momento que são adicionados ao solo e podem ficar retidos em solução (dissolvidos), fixados no solo (adsorção, complexação e precipitação) ou serem absorvidos pelas plantas (incorporados às cadeias tróficas), passar para atmosfera (volatilização) ou serem transportados para as águas superficiais ou subterrâneas.

Segundo Alloway (1985), Yong et al. (1996) e Meurer et al. (2004), nos solos os metais pesados podem ser encontrados sob as seguintes formas químicas, em resumo:

- a) Solúveis: como íons livres, complexos solúveis como ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos, e estão prontamente a serem adsorvidos pelas plantas e ou lixiviados no solo.
- b) Trocáveis: em sítios carregados negativamente na matéria orgânica ou em minerais (complexo de esfera externa).
- c) Adsorvidos especificamente: nos sítios específicos da matéria orgânica ou dos minerais do solo. A reação envolve energia de ligação alta (complexo de esfera interna).
- d) Ligados a materiais orgânicos insolúveis: os metais estão complexados pela matéria orgânica ou presentes em células recentemente mortas (organismos).

e) Precipitados: podem estar como precipitados (carbonatos, sulfatos, fosfatos) e também co-precipitados a componentes pouco solúveis de Ca e óxidos e hidróxidos de Mg, Fe e Al.

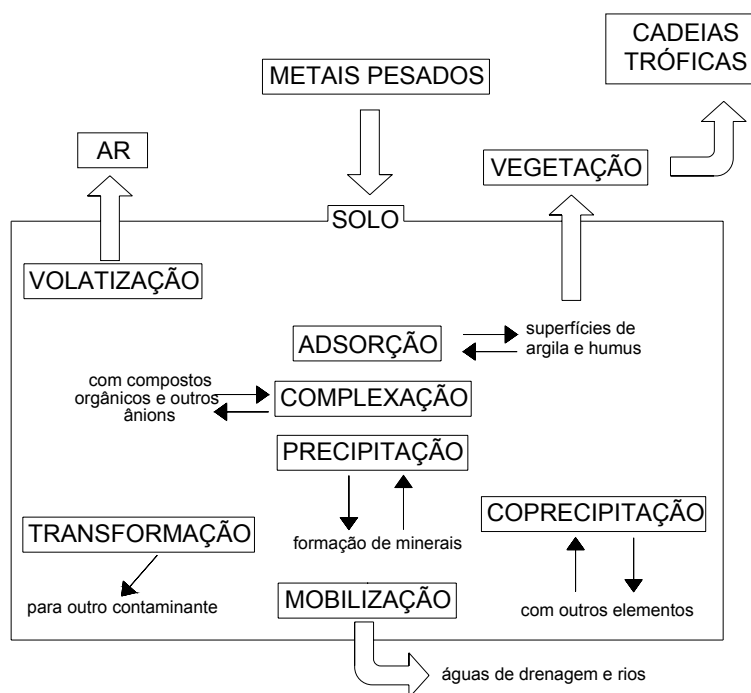


Figura 2.10 - Dinâmica dos metais pesados presentes em solos (ANTA, 1996 *apud* MUÑOZ, 2002)

No solo, as formas químicas dos metais pesados mais adsorvidas ou imobilizadas são as solúveis e trocáveis, por isso, são consideradas as formas principais, pois elas irão regular o equilíbrio entre o solo e a sua solução (DAUGA, 2000). Os metais precipitados com carbonatos, retidos em óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al ou complexados pela matéria orgânica na forma de complexos de esfera interna são pouco disponíveis (MEURER et al., 2004).

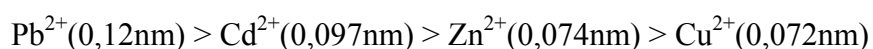
2.6.2 Adsorção seletiva entre os metais

A adsorção seletiva ou afinidade de metais pesados é a preferência de um metal pesado, em determinada situação em detrimento a outros metais pesados, na adsorção por um solo.

De maneira geral será preferencialmente adsorvido o cátion mais eletronegativo, sendo assim, para cátions divalentes, a ordem de preferência em função da eletronegatividade, pode ser:



Se o cátion for considerado como uma carga pontual (modelo de Gouy-Chapman, descrito em literatura especializada), a sua adsorção deve estar relacionada à sua valência, ao raio não hidratado (cristalino) e ao raio hidratado (solvatado). Sendo assim, pode-se esperar que os cátions com a menor dimensão hidratados e maior dimensão não hidratados sejam preferidos. Portanto, a facilidade de troca ou força pela qual os cátions de mesma carga são retidos na superfície das partículas sólidas é diretamente proporcional ao raio não hidratado, e está descrita segundo Yong et al. (1996):

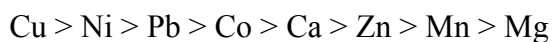


Em minerais de carga permanente, como a montmorilonita, a retenção de cátions se dá por adsorção não específica – complexos de esfera externa, sendo os processos de troca iônica (CTC e CTA) responsáveis pela seletividade. A seletividade da CTC pode ocorrer em função do raio de hidratação para os elementos de mesma valência, assim, elementos de menor raio de hidratação são preferidos, por exemplo: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{H}^+$ (MEURER et al., 2004).

Se a valência do íon é diferente, serão preferidos os elementos de maior carga, por exemplo: $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ = \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$.

Em minerais de carga variável, como os aluminossilicatos não cristalinos, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, a adsorção específica de metais – complexos de esfera interna é favorecida. Os óxidos de Fe, goethita e hematita podem adsorver especificamente metais pesados na seguinte ordem: $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Mn}$, relatado em Meurer et al. (2004).

A matéria orgânica forma complexos com os metais pesados, em pH igual a 5, segundo a preferência apresentada por McBride (1994), citado em Meurer et al. (2004).



O teor de metais pesados em um solo varia em função da composição da solução que está em contato com o solo, ou seja, se a solução é composta por diferentes metais pesados ou por apenas um tipo de espécie. Segundo Forbes et al. (1979), citado por Leite (1996), as diferenças na adsorção seletiva são causadas pelas diferenças na solução do solo e nas propriedades dos metais pesados.

Phadungchewit (1990), citado por Yong et al. (1996), realizou ensaios em solos de illita e montmorilonita, aplicando soluções individuais de metais Pb, Cu, Zn e Cd, numa concentração de 10^{-3} mol/l, para diferentes pH. As Figuras 2.11 e 2.12 mostram os resultados destes estudos e revelam diferentes padrões de retenções para os metais estudados, que por sua vez são diferentes para os dois tipos de solos. Ou seja, a seletividade na adsorção das espécies metálicas não é a mesma para os dois solos. No solo com illita a ordem de seletividade de retenção foi: $\text{Pb} > \text{Cu} \gg \text{Zn} \sim \text{Cd}$. No solo com montmorilonita, dois padrões de seletividade diferentes, em função do pH, foram observados: em $\text{pH} < 3$, $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu}$ e para $\text{pH} > 3$, $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$.

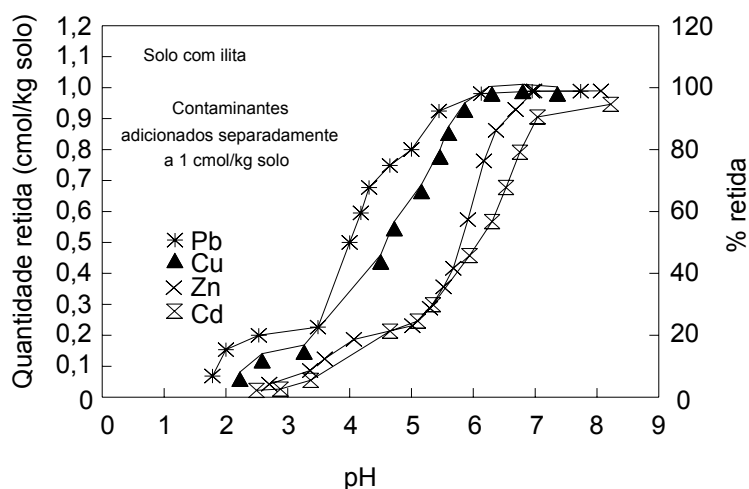


Figura 2.11 - Quantidades de Pb, Cu, Zn e Cd retidas no solo com ilita, com solução individual de metais (YONG et al., 1996)

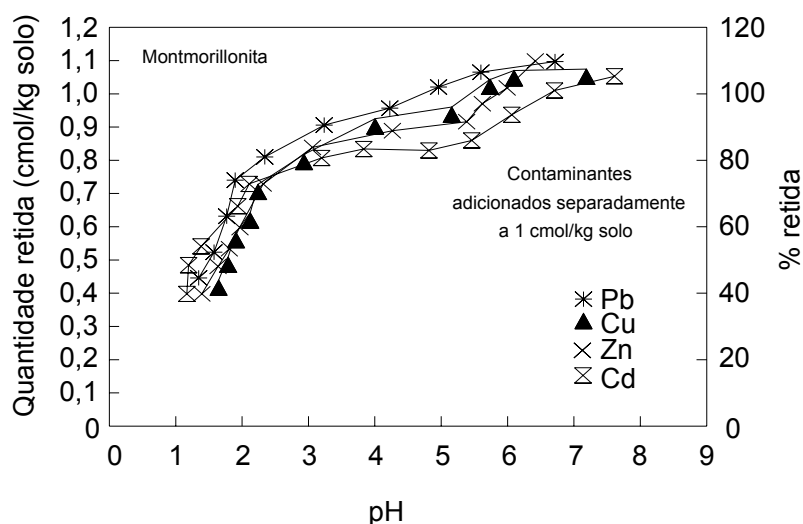


Figura 2.12 - Quantidades de Pb, Cu, Zn e Cd retidas no solo com montmorillonita, com solução combinada de metais (YONG et al., 1996)

Os mesmos autores realizaram ensaios com soluções com mais de um tipo de metal (Pb, Cu, Zn e Cd), nas mesmas proporções e concentração igual aos ensaios anteriores, para avaliar a competição entre os íons metálicos, para os dois tipos de solo. As Figuras 2.13 e 2.14 mostram os resultados dos ensaios, que foram analisados da seguinte forma: a ordem da seletividade permanece similar para os dois tipos de solos, mas as quantidades retidas e a influência do pH na retenção parecem ser afetadas pela presença de outros íons metálicos na solução. Estas figuras

indicam que a ordem de afinidade é mais acentuada para o solo de montmorilonita, quando o pH alcança valores altos.

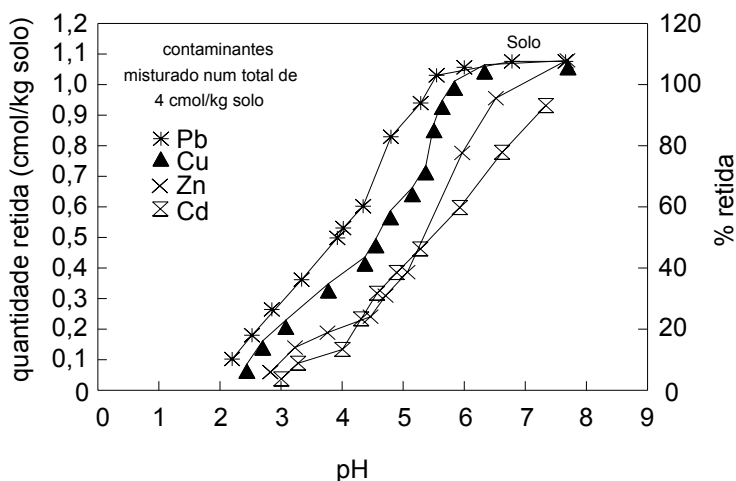


Figura 2.13 - Quantidades de Pb, Cu, Zn e Cd retidas em função do pH no solo com illita, com solução com mais de um tipo de metal (YONG et al., 1996)

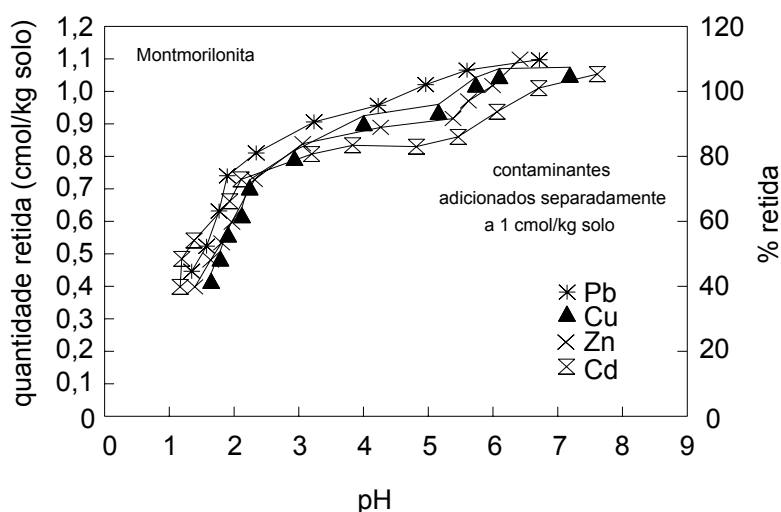


Figura 2.14 - Quantidades de Pb, Cu, Zn e Cd retidas em função do pH no solo com montmorilonita, com solução com mais de um tipo de metal (YONG et al., 1996)

A Tabela 2.21 apresenta a ordem de seletividade dos metais pesados em diferentes solos e diferentes condições.

Tabela 2.21 – Seletividade de adsorção de metais pesados em diferentes solos (YONG et al., 1992)

Material	Ordem de Seletividade	Referências
Argila caulinitica (pH 3, 5-6)	Pb > Ca > Cu > Mg > Zn > Cd	Farrah & Pickering (1977)
Argila caulinitica (pH 5, 5-7,5)	Cd > Zn > Ni	Puls & Bohn (1988)
Argila ilítica (pH 3,5-6)	Pb > Cu > Zn > Ca > Cd > Mg	Farrah & Pickering (1977)
Argila montmorilonítica (pH 3, 5-6)	Ca > Pb > Cu > Mg > Cd > Zn	Farrah & Pickering (1977)
Argila montmorilonítica (pH 5,5 – 7,5)	Cd = Zn > Ni	Puls & Bohn (1988)
Óxidos de alumínio (amorfo)	Cu > Pb > Zn > Cd	Kinninburg <i>et al.</i> (1976)
Óxidos de manganês (amorfos)	Cu > Zn	Murray (1975)
Óxido de ferro (amorfos)	Pd > Cu > Zn > Cd	Benjamin & Leckie (1981)
Goethita	Cu > Pd > Zn > Cd	Forbes <i>et al</i> (1974)
Ácido fúlvico (pH 5,0)	Cu > Pb > Zn	Schnitzer & Skinner (1967)
Ácido húmico (pH 4-6)	Cu > Pb > Cd > Zn	Stevenson (1977)
Japanês dominado por material de origem vulcânica	Pb > Cu > Zn > Cd > Ni	Biddappa <i>et al</i> (1981)
Solos minerais, sem matéria orgânica (pH 5,0)	Pb > Cu > Zn > Cd	Elliot <i>et al</i> (1986)
Solos minerais (contendo 20 a 40 g/Kg de matéria orgânica)	Pb > Cu > Cd > Zn	Elliot <i>et al</i> (1986)
Ilita, montmorilonita e solos naturais (pH 4,0 – 5,0)	Pb > Cu > Zn > Cd	Yong & Padhungchewit (1993)
Caulinita, montmorilonita (pH <4)	Pb > Cd > Zn > Cu	Yong & Padhungchewit (1993)

2.7 Especiação

A espécie dos metais pesados na matriz do solo controla a sua mobilidade e por este motivo é primordial descrever as diferentes formas químicas e mineralógicas sob as quais estes metais estão presentes, para o entendimento do seu comportamento no ambiente tropical estudado.

Como os metais pesados podem ser retidos no solo, sob formas de óxidos, hidróxidos, carbonatos, cátions trocáveis e ou ligados à matéria orgânica, as condições ambientais locais e os tipos de constituintes do solo, presentes no sistema água-solo, influenciam nos processos de retenção desenvolvidos.

É de grande utilidade a determinação ou avaliação da forma, ou espécie, como os metais pesados estão retidos no solo, uma vez que este conhecimento pode promover a melhor maneira de extração dos contaminantes.

A especiação é o processo pelo qual se determina as formas de uma substância, espécie ou elemento, que estão presentes em uma amostra de solo, em função das interações existentes com os outros componentes da solução.

Uma das formas de especiação é a extração das várias formas dos metais pesados, por meios seletivos, usando reagentes apropriados (TESSIER et al., 1979). As extrações seqüenciais são as mais usadas na avaliação da biodisponibilidade ou solubilidade. Vários tipos de extratores como a água, sais, ácidos, bases, entre outros, são usados na extração seqüencial que tem por objetivo fornecer indicações sobre a proporção do metal que é solubilizada por um extrator específico.

O processo de extração é baseado na reação de uma amostra de solo com soluções químicas de força crescente. Primeiro um extrator mais fraco é usado, normalmente a água ou soluções salinas, para na seqüência serem usados extratores mais fortes, como os ácidos fracos, agentes quelantes e soluções oxidantes a cada extração, pois a mobilidade dos metais é menor em relação à ordem da seqüência de extração.

Contudo, não se pode afirmar se ocorre também alguma dissolução e ou degradação dos componentes sólidos, próprios do solo, derivados da severidade dos processos de extração (YONG et al., 1996). Meurer et al. (2004) apontam possíveis limitações às extrações sequenciais, entre elas: as condições experimentais, a readsorção dos metais extraídos pelo resíduo remanescente, a não seletividade da extração, como demonstrado teórica e experimentalmente (TESSIER et al., 1979), a dependência das quantidades extraídas, por determinado extrator, em relação à natureza da amostra (LÃ et al., 2003). Além disso, se ocorrer uso de um extrator em ordem imprópria ou sob condições inadequadas poderá ocorrer uma super ou subestimativa das frações extraídas.

As formas pelas quais estão retidos os metais no solo e como estes podem ser extraídos podem ser divididas em cinco grupos, comumente descritas por vários pesquisadores e discutidas segundo Yong et al. (1996):

- 1) Trocáveis: Os sais neutros do tipo $MgCl_2$, $CaCl_2$ e $NaNO_3$ promovem a liberação de íons metálicos ligados fisicamente por atração elétrica devido à carga negativa na superfície da partícula sólida. Na prática, fortes concentrações de 1 M são amplamente usadas, embora concentrações fracas sejam algumas vezes convenientes se as condições naturais dos lixiviados quiserem ser simuladas. São poucas as evidências de ocorrência de dissolução de partículas sólidas em contato com sais neutros. Uma dissolução baixa de carbonatos é esperada quando se

utiliza uma solução de sal neutra com pH neutro, já a dissolução de óxidos de Fe e Mn não é esperada.

2) Associados com carbonatos: metais precipitados ou co-precipitados a carbonatos naturais podem ser liberados pela aplicação de um ácido, geralmente o acetato. Uma solução de 1M HOAc-NaOAc (pH₅) revela ser eficiente na dissolução de calcita e dolomita, liberando os metais ligados, sem dissolver a matéria orgânica, óxidos ou minerais argilas. Aplicando esta técnica em amostras sedimentares não tóxicas, atenção especial deve ser dada para a dissolução de carbonatos de Fe⁺² e Mn⁺² e fosfatos, visto que a mudança de condição não tóxica para tóxica possa produzir variação substancial no resultado obtido.

3) Associados com óxidos metálicos: neste grupo estão os íons metálicos ligados aos óxidos de Fe, Al e Mn, que são materiais amorfos ou pobremente cristalizados. Os oxihidróxidos ferromagnesianos amorfos podem ser dissolvidos sob efeito de gradientes redox em sedimentos marcados pelo aumento de metais na água intersticial. Conseqüentemente, isto se torna importante na escolha do método de extração capaz de diferenciar óxidos amorfos e cristalinos. O extrator selecionado para oxihidróxidos não deverá atacar os minerais de silicatos e também a matéria orgânica. Chester e Hugles (1967) usaram um extrator que combina um ácido redutor (1M hidróxidos) com 25 % (v/v) de ácido acético para extração de óxidos ferromagnesianos. Confirmações de que esta técnica não é adequada para reduzir o carbono orgânico natural em amostras de sedimentos foram relatadas por TESSIER et al. (1979). No entanto, foi observado que esta redução ácida fez liberar Al e Si, se uma digestão quente é usada como parte da técnica de extração. A primeira preocupação com o agente redutor é garantir que o Fe ou Mn não precipitem quando liberados na solução.

4) Associado à matéria orgânica: os metais estão associados à matéria orgânica por mecanismos de complexação, adsorção e quelação. Aproximadamente um terço do total da

capacidade de retenção dos ácidos húmicos marinhos, por exemplo, é devido à CTC e ao restante complexado. Geralmente a técnica usada para liberar os metais pesados retidos na matéria orgânica é a oxidação da própria matéria orgânica. Os oxidantes usados estão em níveis abaixo da solubilização da matéria orgânica.

5) Fração residual: é a fração que está ligada especificamente aos minerais de silicato e podem tornar-se disponíveis somente depois de digestão com ácidos fortes em elevadas temperaturas. A fração residual é composta de silicatos e outros materiais resistentes, e a determinação do metal associado a esta fração é importante para completar o balanço de massa.

ALLOWAY (1995) mostra um diagrama que ilustra a habilidade de diferentes extratores. Este diagrama encontra-se na Figura 2.13.

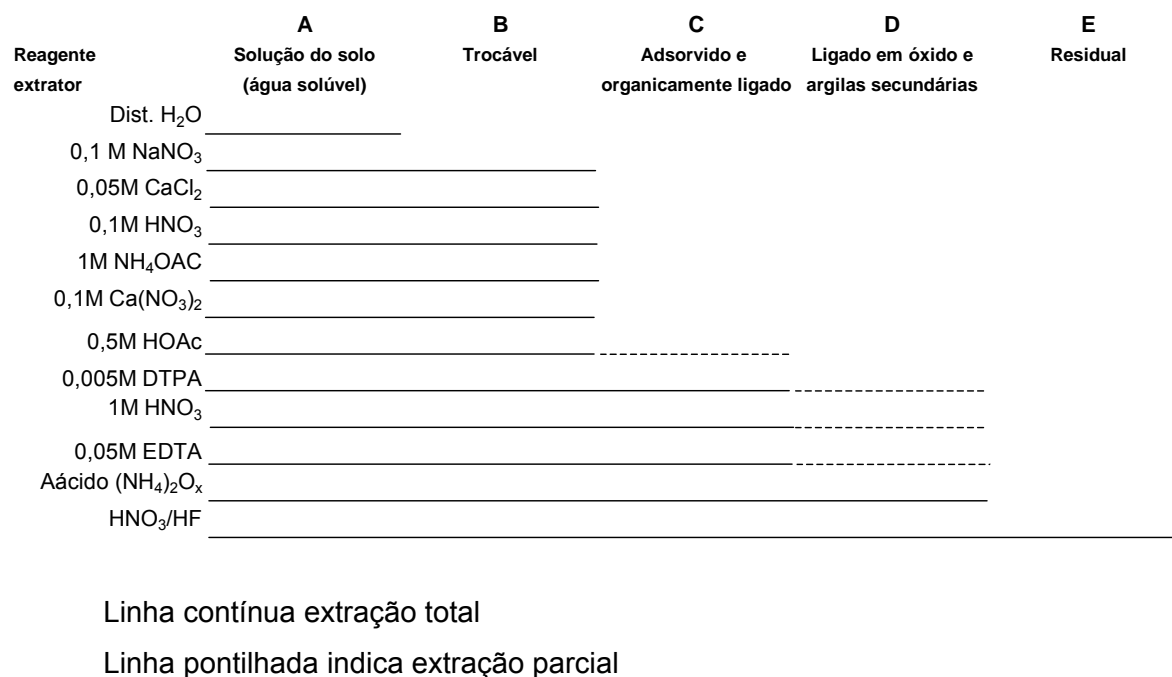


Figura 2.13 - Diagrama ilustrativo da habilidade de diferentes extratores (ALLOWAY, 1995)

Meurer et al. (2004) relatam estudos em que a mobilidade e a solubilidade de metais foram mais bem entendidas a partir das extrações. Entre estes estudos estão os de Gaivizzo (2001) e Gomes et al. (1997), em que o primeiro autor estuda a mobilidade e as formas químicas dos metais Cu, Pb, Ni, Zn e Cd no solo, provenientes da aplicação de lodo industriais. Deste estudo, os autores obtiveram a seguinte ordem de mobilidade $Zn \approx Cd > Ni > Cu > Pb$ e das extrações seqüenciais: observaram maiores quantidades de Cu e Pb nas frações orgânica e residual, o Ni e o Zn ocorreram principalmente na fração mineral e o Cd distribuiu-se eqüitativamente entre as frações mineral, orgânica e trocável. Gomes (1996) indicou, por meio da extração seqüencial de metais pesados, a importância dos óxidos de Fe e Al na retenção de metais por adsorção específica e ou co-precipitação.

Na seqüência de extrações, estudada por Yong et al. (1992), foi usado KNO_3 como o primeiro extrator de metais pesados que se encontravam como cátions trocáveis no solo. O segundo extrator usado foi $NaOAc.HOAc$, para liberar os metais pesados precipitados com os carbonatos no solo. Em seguida foi usado como extrator o hidroxilamina para obter os metais retidos por precipitação com os hidróxidos e ou adsorvidos nos óxidos ou hidróxidos amorfos do solo. Na seqüência, o H_2O_2 foi usado para os metais pesados ligados à matéria orgânica. No final do processo de extração foi incluída uma digestão do solo com ácido forte em que foram obtidos os metais residuais que estão retidos por mecanismos ou constituintes não identificados nos grupos mencionados acima. Estes autores ressaltam que a eficiência da extração depende dos vários agentes usados para aglomerar as fases e serem destruídos para permitir os reagentes libertar os metais pesados.

As Figuras 2.16, 2.17, 2.18 e 2.19 mostram os resultados obtidos nos estudos de Yong et al. (1992), através das quais podemos observar o comportamento de retenção do chumbo no solo que é típico dos metais pesados e dependentes do pH.

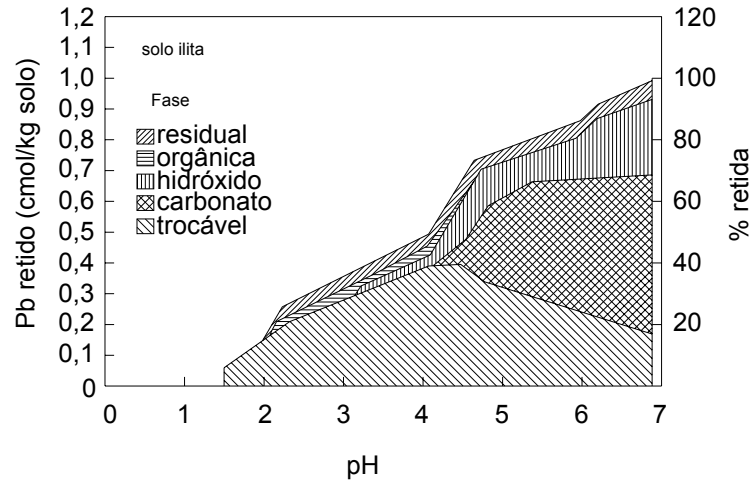


Figura 2.16 - Quantidades de Pb retido por vários constituintes e mecanismos, em função do pH, em solo com ilita (YONG et al., 1996)

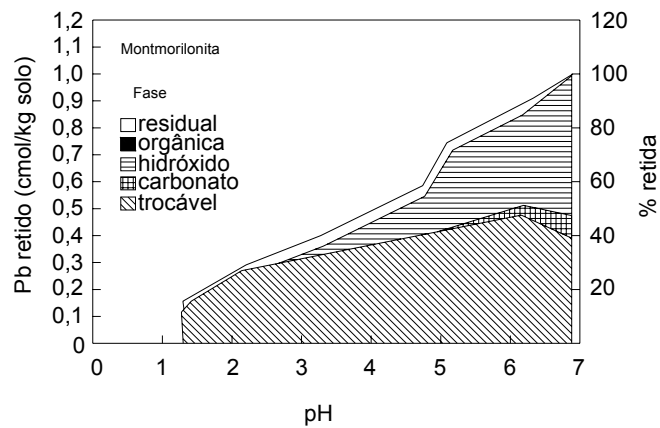


Figura 2.17 - Quantidades de Pb retido por vários constituintes e mecanismos, em função do pH, em solo com montmorilonita (YONG et al., 1996)

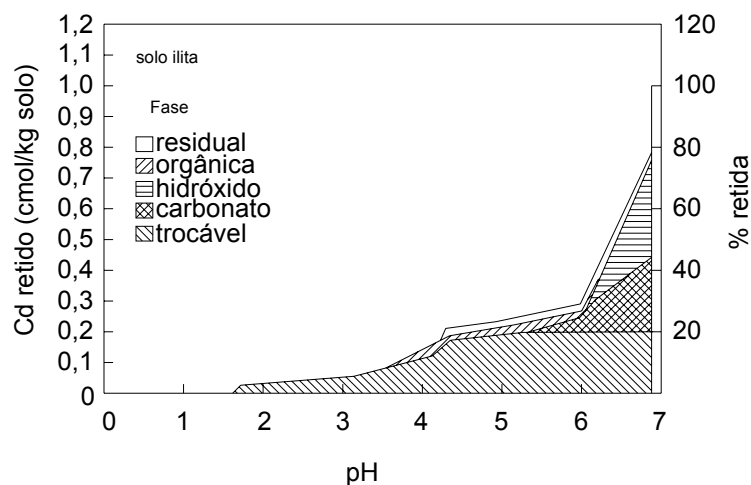


Figura 2.18 - Quantidades de Cd retido por vários constituintes e mecanismos, em função do pH, em solo com ilita (YONG et al., 1996)

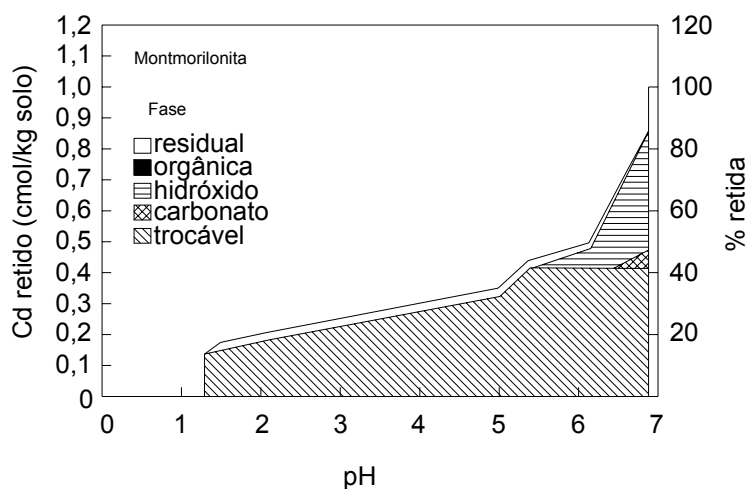


Figura 2.19 - Quantidades de Cd retido por vários constituintes e mecanismos, em função do pH, em solo com montmorilonita (YONG et al., 1996)

Na Figura 2.16 foi observado que para pH até 4, o chumbo ficou retido nos argilominerais ilitas principalmente como cátions trocáveis, mas para valores de pH maiores que 4, o teor de chumbo retido nos hidróxidos e carbonatos aumentam, enquanto os trocáveis diminuem. Este comportamento do chumbo também foi observado em solos de montmorilonita e

argilas naturais. O comportamento de retenção de metais pesados em montmorilonitas pode ser explicado pela retenção do chumbo neste solo, que está representada na Figura 2.17. Para valores de pH abaixo de 4 (abaixo do pH de precipitação dos metais), o mecanismo de retenção dominante é a troca de cátions, no entanto para pH maiores que 4, a retenção de metais ocorre por troca de cátions e associados a hidróxidos. Quando o pH alcança valores próximos de 4 metais pesados nas espécies precipitados e hidróxidos, irão formar especialmente no caso de Pb e Cd, PbOH^+ , Pb(OH)_2^0 , CdOH^+ , Cd(OH)_2^0 . A retenção de Pb na forma de hidróxidos começa quando o $\text{pH} > 3$. Cálculos realizados pelo Minteq (programa geoquímico) mostram que o Pb começa a formar espécies de hidróxidos para $\text{pH} \approx 6$.

Mas as espécies de metais pesados formam hidróxidos em diferentes valores de pH dependendo do tipo de metal. Por exemplo, cálculos de programas de geoquímica indicam que espécies de hidróxidos de Pb e Cu começam a formar em $\text{pH} \sim 5$ e para o Zn e Cd em $\text{pH} \sim 7$. Para o Cd por exemplo (Figuras 2.18 e 2.19) espécies de hidróxidos começam a formar em elevados valores de pH e uma pequena precipitação ocorre para $\text{pH} \sim 8$.

Na Figura 2.16 os autores concluíram que a presença de carbonatos no solo é um fator positivo na retenção de metais pesados, pois com o aumento de teor de carbonato melhorou a quantidade de chumbo retido. Mas esta melhora depende do pH, pois quando este é menor que 4, a retenção de chumbo causada pela presença de carbonatos nas argilas cessa, devido à tendência de dissolução de carbonatos para baixos valores de pH.

Tessier et al. (1979) propõem uma extração sequencial que ainda hoje é uma das mais usadas. Este método propõe extrair as formas ou espécies metálicas da seguinte forma: primeiro, a fração solúvel e trocável usando MgCl_2 a pH neutro como extrator; segundo, extrair a fração ligada aos carbonatos por meio do extrator NaOAc/HOAc a pH_5 ; ligados a óxidos de Fe e Mn extraídos com $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ em 25% de ácido acético a pH_2 ; na fração orgânica extraídos com

H₂O₂/HNO₃ a pH₂ e em seguida com NH₄OAc e por fim a espécie residual extraída com HF/HClO₄.

O Comitê Europeu de Referências (Bureau of Community Reference - BCR) elaborou em 2001 um método simplificado de extração seqüencial a partir de uma avaliação dos métodos de extração simples e seqüencial, de solo e sedimento respectivamente. O protocolo do BCR conta com três etapas, segundo as frações: trocável, reduzível e oxidável, apresentadas na Tabela 2.22.

A fração trocável é obtida a partir do tratamento da mostra com uma solução de ácido acético com intuito de determinar os metais solúveis em água e ácidos fracos. Os metais obtidos nesta etapa estão fracamente retidos na superfície dos sólidos por meio de fraca interação eletrostática e ou foram co-precipitados em carbonatos. Os metais ligadas aos óxidos de Fe e Mn e instáveis em condições redutoras são os elementos extraídos na segunda etapa, que utiliza como solução extratora o cloreto de hidroxilamina a pH 2. A terceira etapa objetiva extrair os metais ligados a matéria orgânica, sob condições oxidantes, tratando a amostra com peróxido de hidrogênio seguido da solução de acetato de amônia.

Tabela 2.22 – Descrição das etapas do Protocolo simplificado criado pelo BCR

Protocolo Simplificado do Comitê Europeu de Referências - BCR		
Etapa	Extrator	Fração
1 - Lável	Ácido acético (HAc 0,11 mol/l)	trocável + carbonatos
2 - Redutível	Cloridrato de hidroxilamina (NH ₂ OH.HCl 0,1 mol/l pH 2)	óxidos de Fe e Mn
3 - Oxidável	Peróxido de hidrogênio e Acetato de Amônia (H ₂ O ₂ mol/l a pH 2; NH ₄ OAc 1 mol/l, pH 5)	matéria orgânica + sulfetos

O protocolo criado pelo BCR vem sendo muito utilizado recentemente por ser um procedimento considerado mais apropriado devido ao número reduzido de etapas, com isso

diminuindo os erros e as interferências como reprodutibilidade, falta de seletividade ou eficiência dos reagentes, possibilidade de readsorção do metal extraído, dissolução de fases minerais não desejadas entre outros inconvenientes dos fracionamentos de espécies metálicas.

Mester et al. (1998) concluíram que o protocolo do BCR é mais indicado nos casos em que se deseja quantificar o metal segundo sua mobilidade e disponibilidade, quando comparado aos procedimentos de extração com um maior número de etapas. Os autores ressaltam que o protocolo não é recomendado se o desejado é a quantificação da fração do metal ligado à matéria orgânica.

Os pesquisadores Lã et al. (2003) realizaram uma avaliação dos métodos de extração de Tessier, Keller e Miller, extraíndo Fe de três tipos de solo (orgânico, brunizem e latossolo) e chegaram as seguintes conclusões: o método de Miller parece ser o menos apropriado, pois ele extraiu a menor quantidade de ferro associada a fração solúvel e também apontaram como um problema o reagente extrator usado especificamente para a fração dos óxidos de ferro, que não foi suficiente no ataque desta fração. No método de Tessier os autores identificaram que pode ter havido redistribuição e readsorção com maior intensidade na fração relacionada aos óxidos de Fe e manganês, quando foi utilizada hidroxilamina. No método de Miller a readsorção e redistribuição não teve uma importância relevante e a desvantagem do método, apontada, foi o elevado número de frações extraídas, que segundo os autores, acabaram reduzindo a seletividade dos extratores posteriores potencialmente mais específicos.

Yong et al. (1996) lembram que seqüências diferentes são sugeridas por vários pesquisadores, ou seja, não há um padrão na metodologia de extração e Meurer et al. (2004) acrescentam que a não-padronização de metodologia pode dificultar e limitar as comparações dos resultados.

2.8 Metais no solo

Mundialmente os níveis de metais no solo são variados e isto se deve a dois principais fatores: a diversidade ambiental e as diferentes técnicas analíticas empregadas na medida dos teores dos metais.

Os metais têm seu emprego amplamente difundido em máquinas e artefatos eletrônicos, bem como em aparelhos de alta tecnologia devido ao fato de apresentarem diversas propriedades químicas. Em consequência, eles são dispostos no ambiente por vários materiais e também por meio de processos geoquímicos naturais.

A Tabela 2.23 apresenta teores de metais pesados em solos agrícolas da Europa e do estado do Paraná, obtida de Miyazawa et al. (1999) e em latossolo da região de Londrina segundo a MINEROPAR (2005).

Tabela 2.23 – Intervalos de teores de metais pesados (mg kg^{-1}) em solos agrícolas da Europa (Alloway, 1993) e do Paraná e em latossolos da região de Londrina, segundo respectivamente Miyazawa et al. (1999) e MINEROPAR (2005)

Local	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Referência
Europa	1-40	5-1.500	2-250	2-1.000	2-300	10-300	Alloway (1993)
Paraná	6,4-69	4,4-145,5	10,2-466	8-89	13,9-94	5,4-194	Souza et al (1996)
Latossolo Londrina	38	139	247	48	22	100	Mineropar (2005)

A Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental – CETESB elaborou uma tabela de valores orientadores de metal no solo, com objetivo de produzir faixas de teores de referência

para o Estado de São Paulo. A Tabela 2.24 mostra valores de referência de metais pesados em solos, do estado de São Paulo, segundo a CETESB (2005).

Será feita neste item uma breve descrição dos metais pesados estudados neste trabalho, em função de suas características físicas e químicas. Os elementos ferro e manganês também serão abordados, visto que estes elementos encontram-se em alta concentração em ambientes tropicais onde o substrato é constituído de rochas ígneas, como é o caso do local estudado. Informações adicionais poderão ser obtidas em Alloway (1995), Yong et al (1996) e Sígolo (1998).

Tabela 2.24 – Valores de referência para alguns metais

Valores orientadores da para solo no estado de São Paulo CETESB (2005)					
Substância (mg/kg)	Referência	Prevenção	Intervenção		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Antimônio	<0,5	2	5	10	25
Arsênio	3,5	15	35	55	150
Bário	75	150	300	500	750
Cádmio	<0,5	1,3	3	8	20
Chumbo	17	72	180	300	900
Cobalto	13	25	35	65	90
Cobre	35	60	200	400	600
Cromo	40	75	150	300	400
Mecúrio	0,05	0,5	12	36	70
Molibdênio	<4	30	50	100	120
Níquel	13	30	70	100	130
Prata	0,25	2	25	50	100
Zinco	60	300	450	1000	2000

FERRO

Suas fontes são minerais escuros (máficos) portadores de Fe: magnetita, biotita, pirita, piroxênios, anfibólios. Podem ser encontrados como óxidos, do tipo hematita, magnetita, entre outros; como sulfatos do tipo pirita, pirotita, marcassita, entre outros; e também como hidróxidos, carbonatos, sulfatos e fosfatos. O teor de Fe nas rochas ígneas básicas e ultrabásicas estão em torno de 9,4% e de 4,7% em rochas sedimentares. Em rochas quartzosas e carbonáticas a presença do ferro é pobre (SÍGOLO, 1998).

Em solos a concentração de Fe varia de 0,7 a 4,2 %, mas em solos tropicais, classificados como lateríticos e latossolos, a concentração do ferro é bem elevada com valores de 14 a 56 % de Fe_2O_3 .

O pH e Eh são os fatores principais que controlam a concentração e dispersão do ferro no solo. Quando o ferro é oxidado (Fe^{3+}), dando origem ao hidróxido férrico e permanece em meio ácido ou alcalino, ele fica relativamente móvel. Se as condições forem ácido-redutoras, em ambiente pouco drenado e contendo solo rico em matéria orgânica, o ferro reduzido (Fe^{2+}) tem alta solubilidade e pode ser lixiviado.

Em virtude de afinidades geoquímicas, o Fe quase sempre é acompanhado pelo Manganês. Por isso pode ter disponibilidade reduzida em solos que têm grande presença de Mn, pois este pode provocar a excessiva oxidação do ferro, afetando sua disponibilidade.

MANGANÊS

O Mn^{2+} é semelhante quimicamente ao Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} e Ca^{2+} em minerais dos grupos dos silicatados e óxidos. É um elemento que acompanha o ferro em virtude de seu comportamento geoquímico. O manganês ocupa o espaço do Fe^{2+} , nos minerais formadores de

rochas, substituindo na estrutura cristalinos silicatos ferromagnesianos. Segundo Adriano (1986), é rara a existência de um mineral de Mn isolado em rochas ígneas. Mas pode ser encontrado em cerca de 100 fases minerais e em mais de 200, como elemento acessório em diversos minerais. O dióxido pirolusita e o óxido manganita são os representantes principais de minério de manganês.

Segundo Alloway (1995), o teor de Mn em rochas ígneas ácidas (granitos e riolitos, por exemplo) e rochas metamórficas varia entre 200 e 1000 mg/kg. Em rochas sedimentares a concentração de Mn está entre 400 e 600 mg/kg em calcários, mas em granitos esta concentração é mais baixa, entre 20 e 500 mg/kg.

Os maiores teores de manganês no solo estão presentes naqueles formados a partir da decomposição das rochas ígneas ácidas e metamórficas. Estes teores variam de 80 a 150 mg/kg. O Mn, como o ferro, é sensível às variações de pH e Eh. O pH e o Eh são os fatores que mais interferem na química do manganês no solo, assim como é para o ferro. Em solos tropicais, bem drenados, com extrema capacidade de oxidação, o Mn é mobilizado por meio da precipitação que ocorre como hidróxido de manganês, como vernadita, birnessita e outras manganitas, resultando em acumulações com elevadas concentrações de manganês que podem variar de 0,5 % a 2 % (ALLOWAY, 1995).

Devido à superfície eletronegativa, para uma grande faixa de variação de pH, dos óxidos e hidróxidos de Mn, ocorre a associação com diferentes metais como o Co, Cu, Ni, Zn, Mo, Fe e Al, por adsorção ou incorporação.

No solo o Mn pode estar presente como cátion adsorvido, quando apresentar na valência 2^+ ou na solução do solo; como trióxido de manganês, valência 3^+ , sendo este bastante reativo e

como dióxido de manganês, de valência 4^+ . O Mn^{+2} e o Mn^{+4} ocorrem em condições oxidantes e pH elevado e o Mn^{+2} , em condições redutoras e pH baixo.

As principais formas de ocorrência de manganês no solo são: associado à estrutura dos minerais, principalmente pirolusita ou óxidos hidratados; em complexos com matéria orgânica, solúveis ou insolúveis, podendo ser deslocado por Fe, Cu e Zn, os quais possuem constantes de estabilidade maiores que a do Mn e como íons trocáveis em solução.

A disponibilidade do Mn é afetada pelo pH no solo, a ponto da elevação de uma unidade do pH causar uma diminuição em 100 vezes do teor de manganês bivalente em solução.

Em ambientes onde as condições redutoras são mantidas, os óxidos de Mn não irão precipitar, podendo desta forma manterem-se solúveis como íons Mn^{+2} e serem lixiviados do solo ou do horizonte de alteração das rochas em que se encontram.

O teor normal de manganês no solo está entre 0,01 % e 0,4 %, mas em alterações de rochas máficas, em solos ricos em ferro e ou matéria orgânica, elevados valores de Mn são encontrados. A distribuição ao longo do perfil do solo de Mn é homogênea e diferentes padrões são relatados para o Mn em diversos perfis de alteração (LEEPER, 1947)

Em solos ácidos podem ocorrer teores tóxicos de Mn que também podem apresentar uma deficiência em ferro (ALLOWAY, 1995).

As indústrias químicas e de fusão de metais e de refino metalúrgico, a queima de combustíveis fósseis, incineradores de lixo, e o uso agrícola na forma de micronutrientes são algumas das diversas fontes de contaminação e poluição do solo por Mn.

COBALTO

Sua maior concentração ocorre em rochas ígneas ultramáficas em teores de 100 a 200 mg/kg. Em rochas básicas, como o basalto e a andesina, o teor de cobalto está em torno de 30 a 45 mg/kg, e as rochas ácidas, como granito e riolitos, contêm somente 5 a 10 mg/kg de cobalto. Constitui apenas 0,001 % da crosta terrestre, onde se apresenta em pequenas quantidades ou associado a outros elementos, em minerais como a cobaltita, $AsSCo$; eritrina, $(AsO_4)_2Co_3 \cdot 8H_2O$; e esmaltita, As_2Co .

No solo o teor de Co é muito variável, de 0,05 a 300 mg/kg, apresentando teor médio, normalmente, próximo de 10 a 15 mg/kg. O Co no solo, geralmente, está concentrado no horizonte rico em matéria orgânica e argila. Os óxidos, hidróxidos e carbonatos de Co são muito insolúveis e em condições alcalinas são imóveis. Em condições ácidas, por outro lado, a dissolução e lixiviação do Co ocorrem ao longo do perfil de solo (ALLOWAY, 1995).

O cloreto, nitrato e sulfato de cobalto (II) formam-se através da interação do metal, óxido, hidróxido e o carbonato com o ácido correspondente. Existem três óxidos principais de cobalto: o cobaltoso, CoO ; o cobáltico, Co_2O_3 , e o cobaltósico, Co_3O_4 , o óxido estável e também associado a cobre e níquel nos sulfetos e arsenetos.

O pH do solo é o fator mais importante na disponibilidade de Co. Estudos evidenciaram que o Co disponível aumenta com a diminuição do pH. Taylor e McKenzie (1966), citados em Alloway (1995), estudaram a associação de alguns elementos traços com os óxidos de Mn em solos da Austrália. Os minerais de óxidos foram extraídos com H_2O_2 . Os resultados desses estudos mostram a forte associação do Co com o Mn. Vários outros pesquisadores observaram também a associação do Co com o Mn, como Taylor (1968), Adms et al. (1969) e Javis (1984), citados em Alloway (1995).

O cobalto é importante componente de ligas metálicas. É usado em aços inoxidáveis e em ligas resistentes à oxidação em altas temperaturas, para hélices de turbinas e ferramentas de corte. São largamente usados quer em laboratório quer na indústria como catalisadores; por exemplo, o molibdato de cobalto é um catalisador muito utilizado na indústria petrolífera. O cobalto 60 é empregado na esterilização a frio de várias substâncias alimentares, método este que se desenvolve atualmente nos E.U.A., Austrália, Inglaterra, França e Rússia. Além das aplicações anteriores, os derivados do cobalto têm emprego em cerâmica, vidraria, fabrico de esmaltes (sua mais antiga aplicação), no fabrico de numerosas ligas, de aços especiais, na preparação de sais para a agricultura e na cobaltagem. Em cerâmica e pintura, os derivados do cobalto têm muitas aplicações para preparação de pigmentos corados. Os compostos de cobalto têm ainda aplicação no fabrico de uma "tinta simpática".

Quando inalado em grandes quantidades, o cobalto pode provocar asma e pneumonia. Quando o cobalto acumula-se em plantas, e estas são ingeridas por humanos, os efeitos podem ser: vômitos e náuseas, problemas de visão e coração, e danos na tireóide. Também podem causar danos à saúde através da radiação de isótopos radioativos como esterilidade, vômitos, sangramentos, diarreia e até levar à morte.

COBRE

Não pertence ao grupo dos minerais silicatados e pode ser encontrado como sulfeto, do tipo bornita e calcopirita, como elemento nativo, em combinação com outros metais, principalmente com o ouro e a prata, e em associações com óxidos, do tipo cuprita, e carbonatos do tipo azurita e malaquita. O Cu ocorre na natureza com estado de oxidação I e II e substitui o

Zn^{2+} , Fe^{2+} e Mg^{2+} limitado pela estrutura do silicato em que um desses metais é substituído (SIEGEL, 1979; ADRIANO, 1986, citado por SÍGOLO, 1998).

Em rochas básicas e ultrabásicas a concentração de Cu é alta, em torno de 30 a 160 mg/kg, em rochas ácidas sua concentração fica entre 3 e 30 mg/kg e nas rochas sedimentares é muito baixa, principalmente nos carbonatos (ALLOWAY, 1995).

O cobre tem uso difundido em várias áreas devido às suas características de conductibilidade elétrica e maleabilidade. Ele é usado na indústria eletroeletrônica, como liga com outros elementos metálicos (Sn, Pb, Zn, Ni, Al, e Mn), nas indústrias metalúrgica e elétrica e na agroindústria como fonte de micronutrientes e defensivos agrícolas.

É baixa a mobilidade do cobre, pois ele pode ser retido pela matéria orgânica, por óxidos de ferro, alumínio e manganês, por argilos minerais.

No solo o Cu pode ser encontrado nas seguintes formas: na solução do solo, como íons cúpricos, quando complexado, podendo o grau de complexação atingir 99,8 %; adsorvido a sítios de troca iônica, sítios normais ou específicos; na matéria orgânica e em organismos vivos, em óxidos, na rede estrutural de minerais primários e secundários.

O pH e a matéria orgânica são os fatores que afetam a mobilidade do Cu. Segundo Lindsay (1972), a elevação do pH em uma unidade diminui em 100 vezes a concentração de íons cúpricos e os ácidos húmicos podem ser os condicionantes para a sua ligação à matéria orgânica. Em ambientes ácidos os minerais primários de Cu são transformados rapidamente.

A solubilidade, concentração e dispersão do Cu no solo é função da quantidade de matéria orgânica, pH, potencial redox e de sua interação com os outros metais, por exemplo, da

competitividade com o Zn na ocupação de valência em compostos minerais secundários e em alguns tipos de argilas.

A contaminação do solo por cobre ocorre em áreas onde a exposição desse elemento é feita em grande escala através do uso de fertilizantes, micronutrientes, fungicidas e bactericidas, disposição de rejeitos industriais secundários de recuperação de cobre a partir de sucatas e também pela disposição de rejeitos urbanos. A ingestão de altas doses pelo homem pode acarretar irritação e corrosão da mucosa, problemas hepáticos, renais, irritação do sistema nervoso e depressão.

ZINCO

Os principais minerais de zinco são os sulfetos, como a esfalerita e também o hidrossilicato calamina.

A concentração de zinco em rochas ígneas ácidas como o granito é de 50 mg/kg, que é menor que em rochas ígneas básicas como o basalto com 130 mg/kg de Zn (SIEGEL, 1979). Em rochas sedimentares a concentração de Zn é mais baixa nas quartzosas e carbonáticas e mais alta em rochas ígneas, e estes valores variam entre 16 e 95 mg/kg. Em folhelhos ricos em matéria orgânica os valores de Zn podem ser maiores que 100 mg/kg.

Nos depósitos de bauxita a concentração de Zn apresenta-se entre 150 e 300 mg/kg. Este valor alto pode ser devido ao fato do Zn ser adsorvido por óxidos hidróxidos de Fe, Mn e Al, que são abundantes nesses depósitos. Por ser encontrado na natureza com valência Zn^{+2} , o zinco pode ser substituído por Fe^{+2} e Mg^{+2} , devido ao tamanho do seu raio atômico. Esta

substituição ocorre em diferentes minerais de rocha, principalmente no grupo dos silicatos e dos óxidos.

Os fatores que determinam o teor de Zn no solo são: a rocha matriz, o teor de matéria orgânica, a granulometria e o pH (ALLOWAY, 1995).

A partir do intemperismo dos minerais primários, íons de zinco +2 são liberados e estes podem se tornar móveis e detectáveis em ambientes ácidos, o que ocorre comumente, e também em ambientes oxidantes com tendência de formar $ZnCO_3$, relativamente insolúvel (Sígolo, 1998). Por outro lado o Zn pode ser adsorvido fortemente se o solo for constituído por argilominerais, hidróxidos de Fe e Mn e de matéria orgânica.

Atividades minerais, uso agrícola do Zn como micronutriente, pesticidas agrícolas e disposição de rejeitos inadequada, queima de combustíveis fósseis, fabricação de ligas metálicas, resíduos de estação de tratamento de esgoto, são as fontes mais conhecidas de contaminação e possível poluição do solo por zinco (ALLOWAY, 1995).

3 O DEPÓSITO DE RSU DE LONDRINA/PR

Inicialmente, com objetivo de caracterizar o meio físico, foi realizado um levantamento dos dados e informações existentes sobre a área como: caracterização física da área, localização e direção da pluma contaminante, características geotécnicas, qualidade da água subterrânea e superficial e caracterização do lixiviado.

3.1 Características física da área do depósito de RSU

O local de disposição de resíduos tem 194.000 m², se encontra em baixa vertente, situado na região sudeste da cidade, aproximadamente a 7 km do centro e está entre as coordenadas latitude sul (23°20'46'', 23°20'15'') e longitude oeste (51°06'31'', 51°06'07''). A área em estudo abrange o depósito de resíduos sólidos do município de Londrina e suas adjacentes. A Figura 3.1 mostra a localização do Município de Londrina no estado do Paraná.

Atualmente, a cidade de Londrina com aproximadamente 500.000 habitantes produz, em média, 348 t/dia de resíduos domiciliares e mais 68 t/dia de resíduos industrial e comercial, ou classe 2 e 3 segundo a ABNT e uma média de 890 kg/dia de resíduos hospitalares, fazendo um total de 417 t/dia.

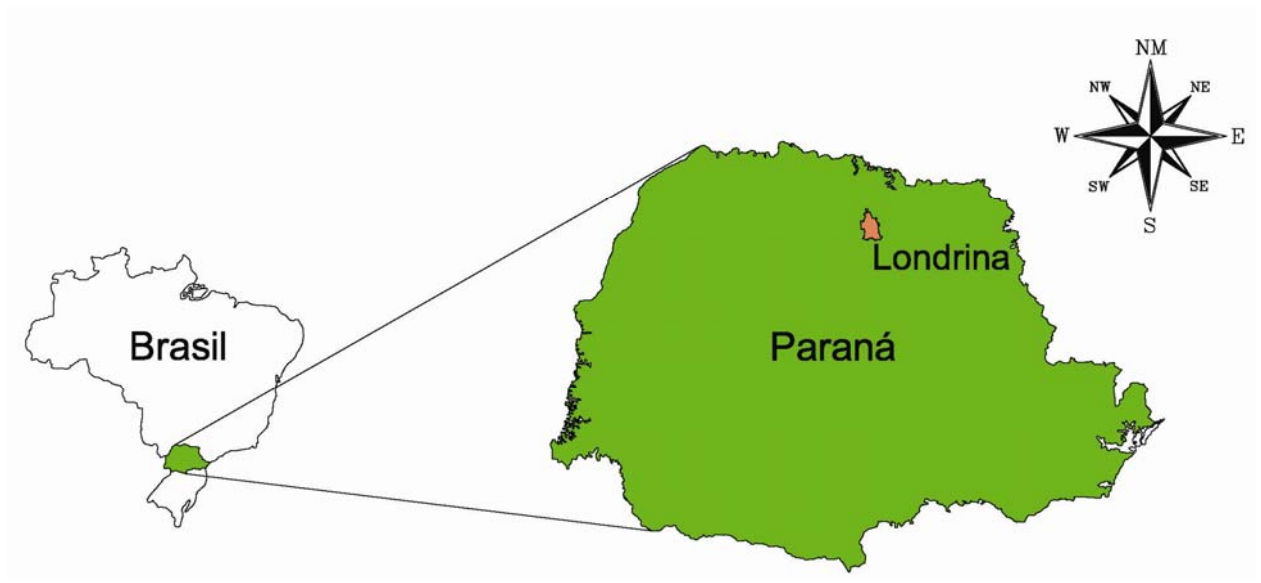


Figura 3.1- Mapa do Estado do Paraná com a localização do município de Londrina

O depósito de RSU do Município da cidade de Londrina começou a receber resíduos, a partir da década de 70, na forma de lançamento e sem nenhum preparo do local e projeto para sua execução como: impermeabilização de fundo, compactação, cobertura dos resíduos e captação e tratamento dos líquidos produzidos pela decomposição dos resíduos, o lixiviado.

A partir dos anos 90 teve início uma intervenção na área com objetivo de implantar coletores, sistemas de captação e tratamento de parte do lixiviado e melhorias no processo de depósito dos resíduos sólidos, realizando a compactação dos resíduos lançados diariamente e a cobertura com solo aumentando a sua capacidade de estocagem. As Figuras 3.2, 3.3.a e 3.3.b mostram respectivamente a localização e a vista geral da área do depósito de RSU.

A jusante da área encontra-se à nascente do Córrego Periquitos que pertence a sub-bacia hidrográfica do Ribeirão Três Bocas, que por sua vez integra a bacia hidrográfica do Rio Tibagi. A vegetação é composta por pastagem, alguns cultivos, como milho e bananeira, e também

possui uma área de mata. O clima da região é subtropical úmido, com verões quentes e úmidos e os invernos, frios e secos e a temperatura média anual é de 22,5°C.

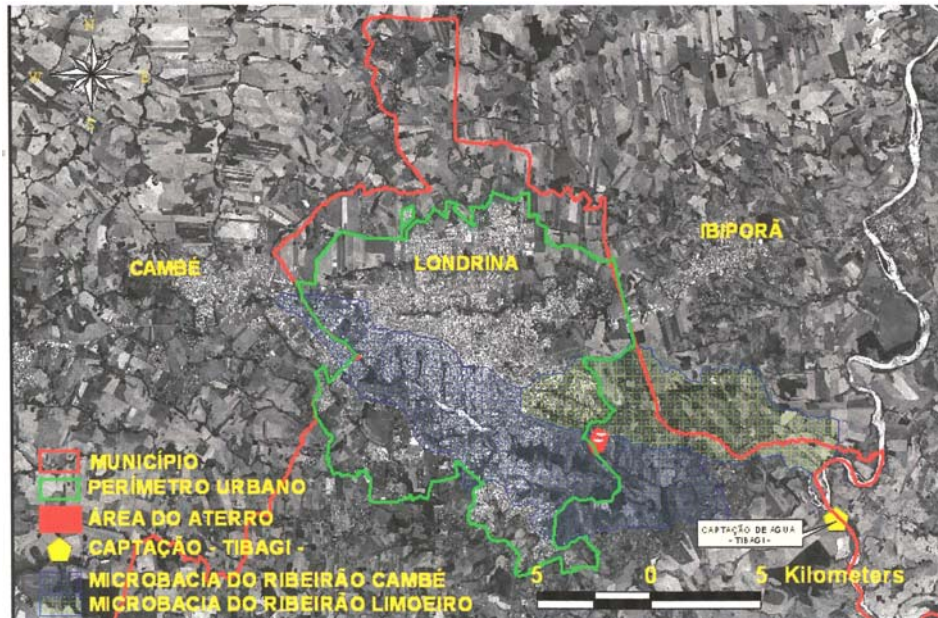


Figura 3.2 - Localização do depósito de RSU na área urbana de Londrina



Figura 3.3.a - Vista geral do depósito de RSU de Londrina



Figura 3.3.b - Vista geral do depósito de RSU de Londrina

No município de Londrina a geologia predominante é a Formação Serra Geral – JKsg, pertencente à Bacia Sedimentar do Paraná, cuja litologia principal é a rocha vulcânica básica com intrusões alcalinas e pequenas lentes de arenito. Os perfis de solo originados, nestas condições segundo a pedologia (Figura 3.4), são o Latossolo e Nitossolos (Terra Roxa) em sua grande maioria (ROCHA et al., 1991).

Em geral, o intemperismo sofrido pelo basalto, resulta em um solo classificado na geotecnia como laterítico, bem drenado, com alto teor de argila, elevado volume de vazios, baixo peso específico aparente, elevados peso específico dos sólidos e permeabilidade. Este solo possui predominantemente, na sua composição mineralógica argila do tipo caulinita (1:1) e óxidos de Fe – hematita e goethita, (ROCHA et al., 1991). Abaixo do estrato de solo laterítico encontra-se a alterita, ou solo residual, que guarda a estrutura reliquiar do basalto.

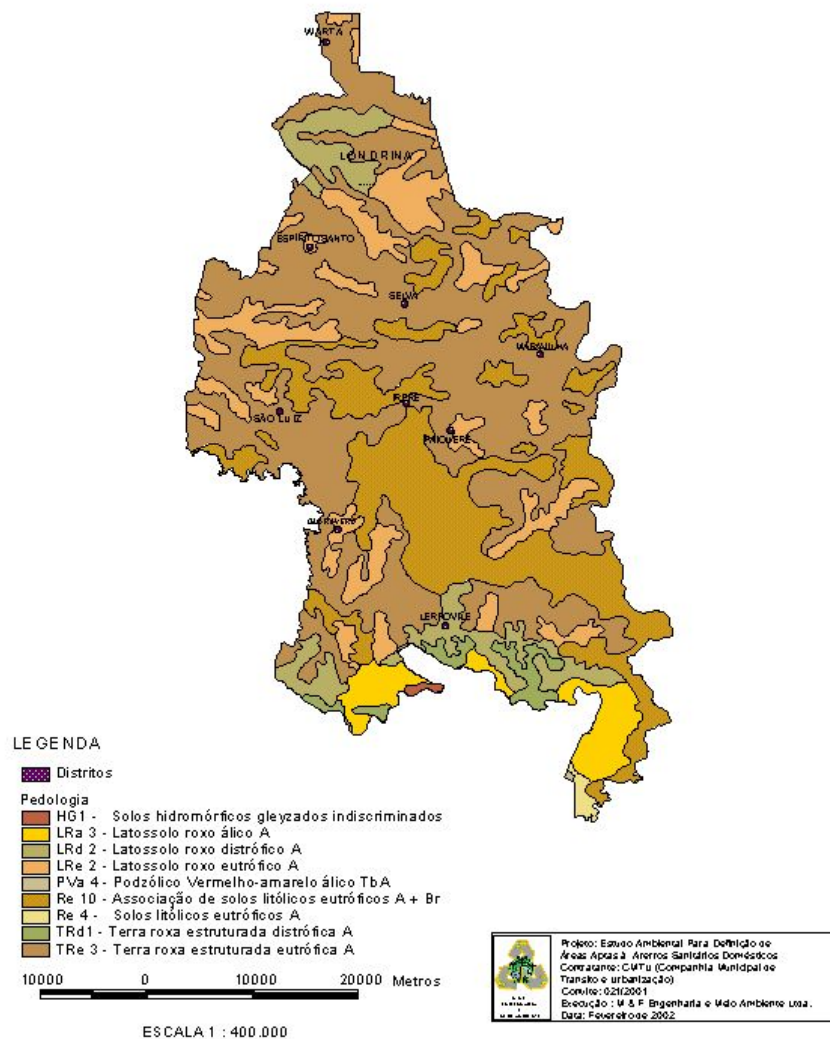


Figura 3.4 – Mapa pedológico do município de Londrina

3.2 Localização da pluma contaminante na área do depósito de RSU

Em 2003 teve início um monitoramento da área do depósito de RSU e adjacentes, realizado por uma equipe multidisciplinar de pesquisadores participantes de um projeto financiado pelo CNPq, através do Edital CT – Hidro 01/2001/ chamada Conservação da água no Meio Urbano. O projeto foi proposto pela Universidade Estadual de Londrina, com o tema: Conservação dos recursos hídricos subterrâneos através da definição de metodologia para a

avaliação da poluição causada pela má disposição de resíduos sólidos urbanos, processo 550097/2002-3.

Deste monitoramento resultaram: o levantamento topográfico, o mapa de resistividade de superfície, a locação das sondagens à percussão de simples reconhecimento de solo e poços de monitoramento, análises das águas subterrâneas e superficiais e caracterização do lixiviado.

Foi apresentado por Gallas et al. (2005) o mapa de resistividade de superfície da área de disposição de RSU de Londrina que teve como objetivo detectar anomalias ou assinaturas geofísicas relativas à pluma de contaminação no solo, originadas pelo lixiviado. As investigações efetuadas pelo caminhamento de resistividade, por meio uma prospecção indireta usando a técnica de geofísica de superfície – método da eletroresistividade, abrangeram a área ao longo da jusante do aterro até a nascente do Córrego Periquitos.

A Figura 3.5 apresenta a planta topográfica e o mapa de resistividade da área do depósito de RSU de Londrina está na Figura 3.6.

O mapa de resistividade contém os dados de resistividade do nível 2 (cerca de 14m de profundidade, estimado como proposto por Edwards, 1977) das pseudo-seções de resistividade aparente (Gallas et al., 2005). Os levantamentos de eletroresistividade executados consistiram de seis linhas, A a F, utilizando o arranjo dipolo-dipolo com aberturas $AB=MN=20m$, e cinco níveis teóricos de investigação ($n_1= 20m$; $n_2= 30m$; $n_3= 40$; $n_4= 50m$ e $n_5= 60m$). Posteriormente foram obtidas seções moduladas por processos de inversão de dados utilizando o programa RES2DINV da ABEM Instruments.

Os valores mais baixos de resistividade originam-se a montante da área estudada, abrangendo grande parte da linha A, situada mais próxima do aterro, e prolongam-se até a linha mais a jusante – linha F, estreitando-se nesta direção. A linha F está situada na porção da

drenagem onde há água aflorante, a nascente do Córrego Piriquitos. Por meio do mapa (Figura 3.6) observa-se em planta, a extensão da região interpretada como atingida pelo lixiviado, uma vez que a maior condução elétrica em condições naturais dá-se principalmente através de íons, nos quais o lixiviado é bastante rico, interpretou-se uma correlação entre os valores medidos de resistividades mais baixas e as possíveis contaminações.

Os limites da área interpretada como contaminada pelo lixiviado foram assinalados com uma linha tracejada vermelha. Além disso, foi assinalado um polígono com linha tracejada em azul na área geometricamente delimitada pelos dados de resistividades submetidos aos processos de inversão. Constata-se que, a interpretação qualitativa visual e a fornecida pela inversão dos dados apresentam uma excelente correlação.

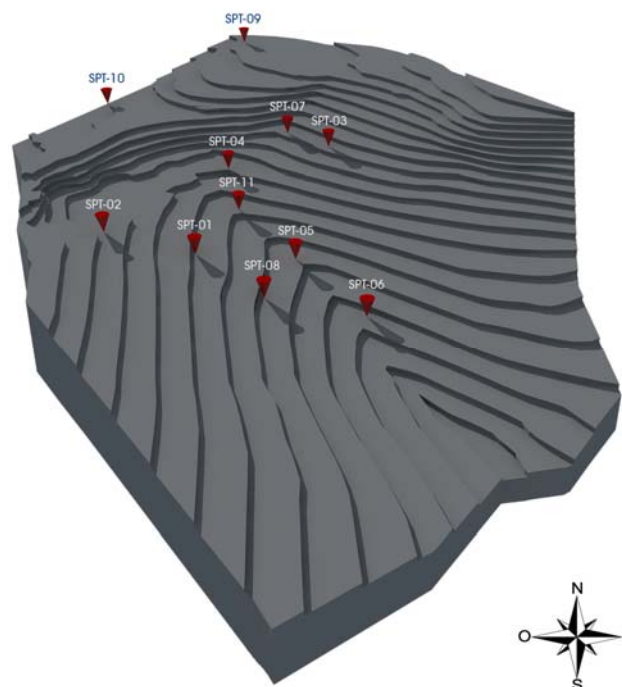


Figura 3.5 - Planta topográfica da área do depósito Municipal de RSU de Londrina

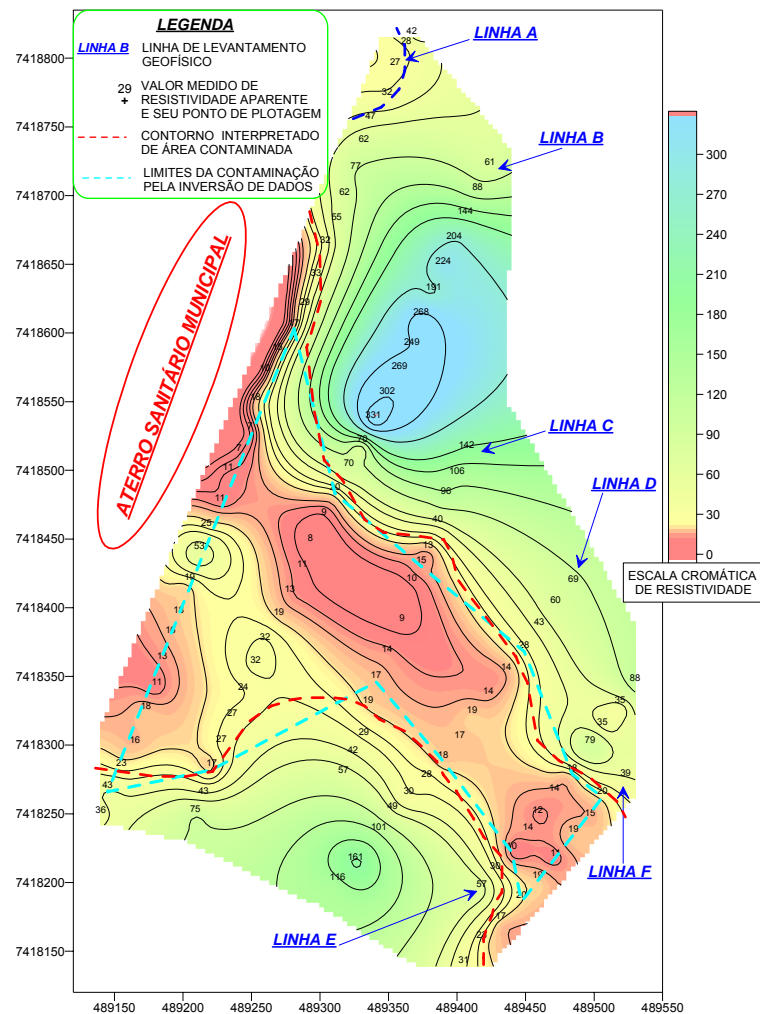


Figura 3.6 - Mapa de resistividade da área do depósito Municipal de RSU de Londrina

A planta topográfica e o mapa de resistividade orientaram a sondagens de simples reconhecimento com realização de ensaio de penetração do SPT (Standard Penetration Test) e medida de N , e dos poços de monitoramento da água subterrânea (PM). A Figura 3.7 mostra a locação conjunta das sondagens do solo (SPT) e dos poços de monitoramento de água subterrânea. No total foram perfurados doze poços de monitoramento de água subterrânea e onze sondagens de solo. Observa-se que são duas sondagens (SPT10 e SPT9) a montante e os demais a jusante da área de depósito. Também para os PMs existe o PM1 a montante e os demais a jusante do depósito de RSU.

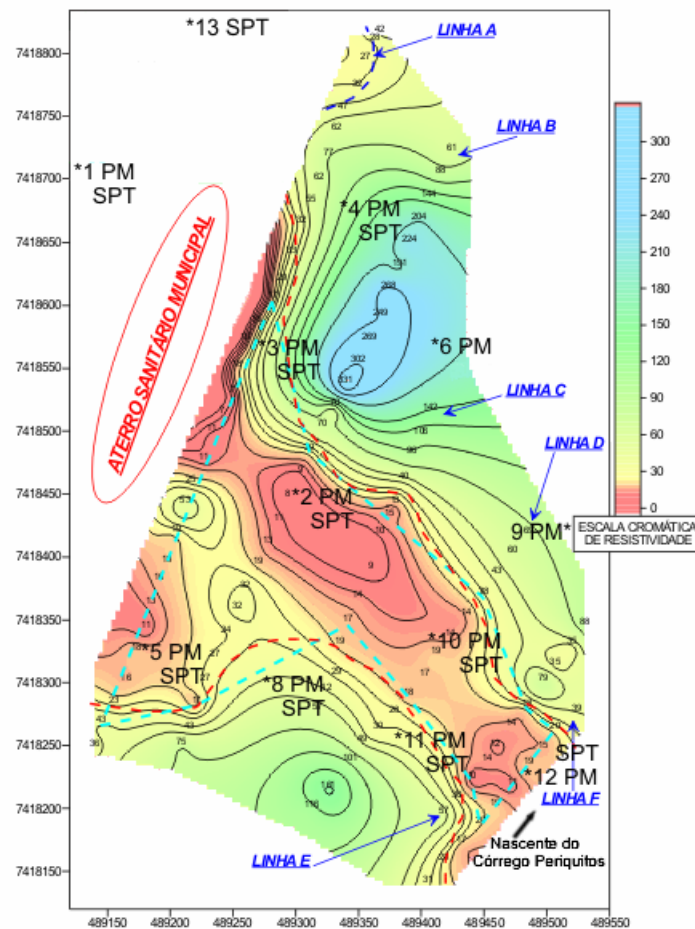


Figura 3.7 - Localização sondagens de solo (SPT) e dos poços de monitoramento de água subterrânea (PM)

3.3 O deslocamento da pluma contaminante

Dos Poços de Monitoramento (PM) foi possível observar a ocorrência das águas subterrâneas locais e determinar a superfície freática. Para isso, foram realizados ensaios do tipo *slug test*, em todos os PM. O *slug test* é uma das técnicas utilizadas em hidrogeologia para determinar a condutividade hidráulica (k) dos aquíferos. O método de Hvorslev (1951) foi utilizado no estudo para interpretar os dados obtidos do *slug test* e calcular a condutividade hidráulica. Mais detalhes sobre o assunto consultar Hvorslev (1951), Freeze e Cherry (1979)

Celligoi e Duarte (1994) e Celligoi et al. (2001).

De posse dos resultados de k determinados por meio dos ensaios de Slug Test nos PMs, foi elaborado um mapa da superfície potenciométrica da água subterrânea, que elucida a real orientação da água subterrânea nas adjacências da área estudada. O mapa potenciométrico demonstra que a superfície freática concorda, mesmo que de uma maneira preliminar, com a superfície topográfica do terreno. A direção de fluxo da água subterrânea segue da parte mais alta para a mais baixa do terreno, onde se localiza a nascente do Córrego dos Periquitos. A Figura 3.8 mostra o mapa potenciométrico da área do depósito de RSU, com as linhas de fluxo e direção da água subterrânea.

Um bloco diagrama da superfície potenciométrica da água subterrânea ilustra seu fluxo, conforme Figura 3.9.

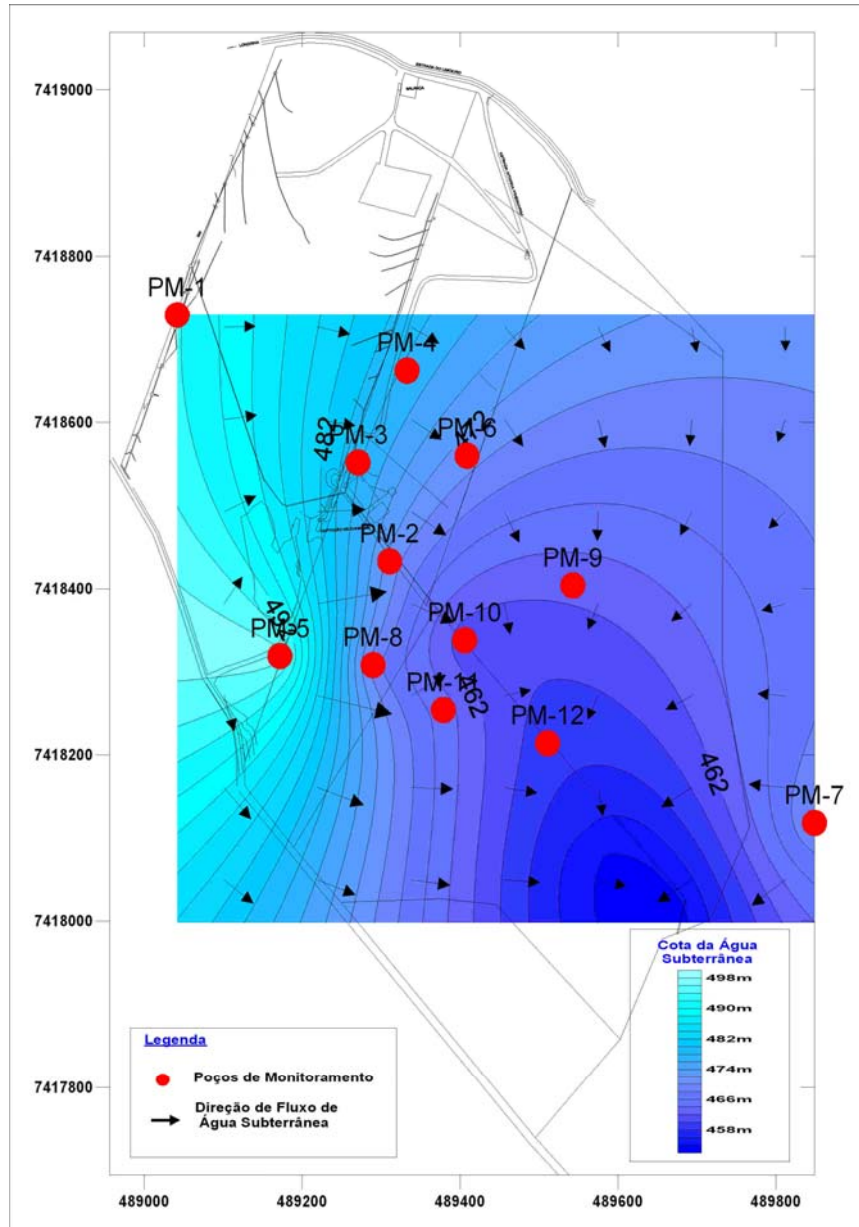


Figura 3.8 - Mapa da superfície potenciométrica da água subterrânea com a localização dos poços de monitoramento (PM) da água subterrânea e a nascente do Córrego dos Periquitos na área do depósito RSU de Londrina

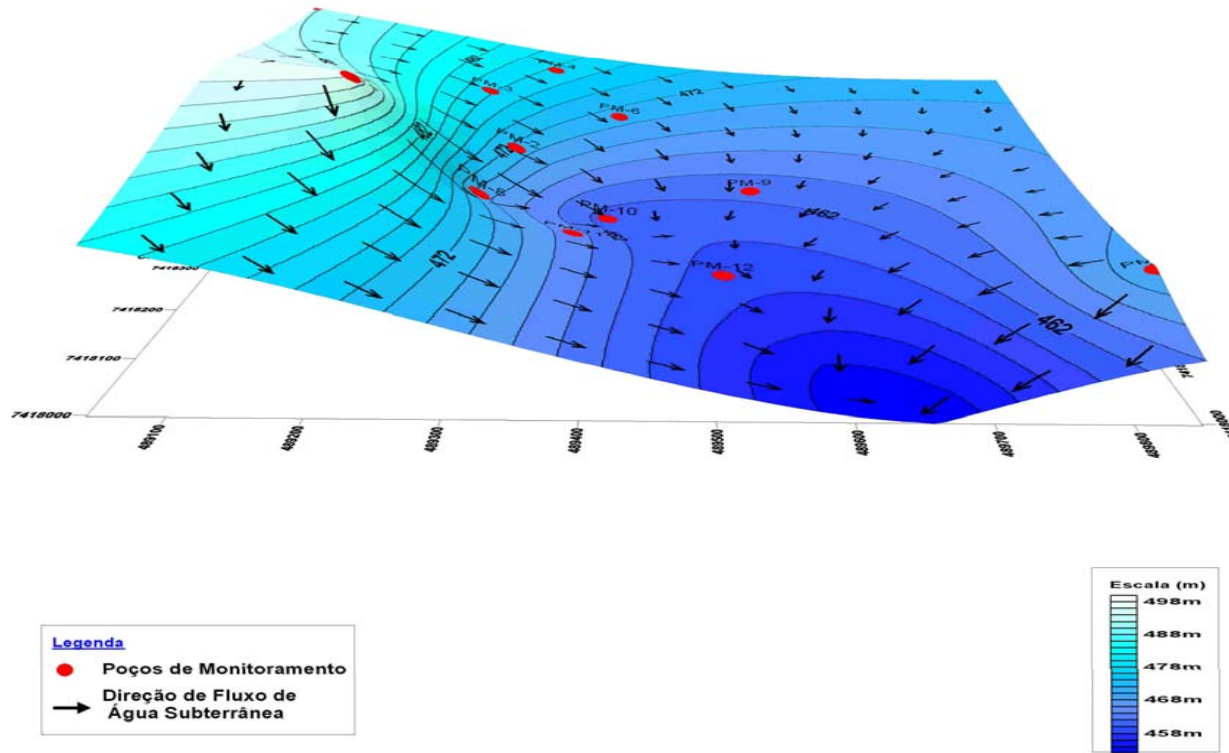


Figura 3.9 - Bloco Diagrama da superfície potenciométrica da água subterrânea do depósito de RSU de Londrina

3.4 Características geotécnicas

Com base nos SPT (Standard Penetration Test) Teixeira et al. (2006) descrevem o perfil de solo da área do depósito RSU constituído, simplificada, de um estrato de solo evoluído (horizonte B) seguido por um estrato inferior de solo residual (horizonte C).

O estrato de argila siltosa porosa, horizonte B, mole à média, vermelho escuro, possui 7 m de espessura, sendo que na meia vertente à direita e no fundo de vale o mesmo possui de 4 a 6 m espessura. Em seguida, a parte residual, horizonte C, é constituída por um estrato de 3 a 5 m de argila siltosa residual, média a rija, variegada e subjacente, um estrato composto por silte argiloso, rijo a duro, variegado, em torno de 2,5 a 5,5m.

O perfil, ao longo da área a jusante do aterro, pode ser representado pela Figura 3.10 a partir das sondagens SP2, SP5 e SP4 segundo Martinho et al. (2004).

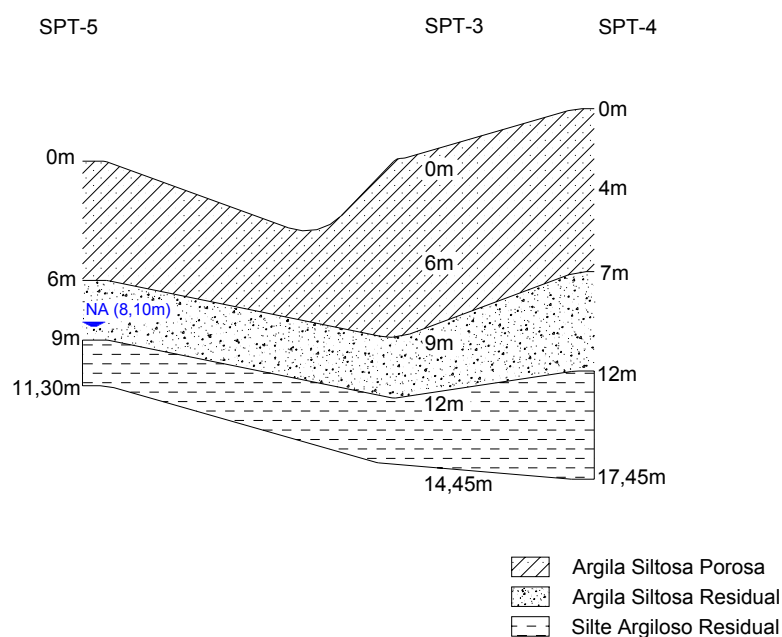


Figura 3.10 - Perfil de solo da área a jusante ao depósito de RSU (MARTINHO et al., 2004)

Em Teixeira et al. (2006) encontra-se a condutividade hidráulica, os parâmetros de compactação segundo Proctor Normal, o teor de umidade de campo e os limites de consistência da área do depósito de RSU.

A condutividade hidráulica do solo *in situ* foi avaliada a partir da execução de cinco Ensaio de Permeabilidade, segundo o Boletim no. 4 – ABGE a profundidades de 4 a 5 m. Nas sondagens SPT2 e SPT10 foi realizado o ensaio de rebaixamento, pois nestes locais a vazão era maior. Enquanto nas sondagens SPT 5 e 3, onde a vazão era menor, foi realizado o ensaio de infiltração. Através da norma Boletim 04 da ABGE “Ensaio de Permeabilidades em Solos – Orientações para sua Execução no Campo” foram determinados os coeficientes de permeabilidade da Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Coeficiente de permeabilidade (TEIXEIRA et al., 2006)

Sondagem	k (cm/s)
SPT2	$1,59.10^{-5}$
SPT4	$5,12.10^{-4}$
SPT5	$4,49.10^{-6}$
SPT7	$3,04.10^{-5}$
SPT11	$1,37.10^{-5}$

No ensaio de Proctor Normal foi determinada a massa específica máxima do solo seco e o teor de umidade de cada ponto de sondagem. O solo da área possui o teor de umidade ótimo em torno de 32 % e massa específica aparente máxima seca de $14,5 \text{ kN/m}^3$.

Para os perfis de solos foram obtidos os teores de umidade de campo, na época da retirada das amostras, entre 23,5 % (SPT2) a 54,6 % (SPT8), sendo a maioria entre 30 a 40 %. Os limites de consistência, plasticidade e liquidez, foram realizados e a média dos limites de

plasticidade é da ordem de 40 % e os dos limites de liquidez da área, varia em torno de 50 a 68 %.

3.5 Qualidade das águas subterrâneas e superficiais

As Tabelas 3.2 e 3.3 foram apresentadas por Lopes et al. (2007) e mostram resultados dos parâmetros físico-químicos das amostras de água subterrânea (PM 2, 5, 8, 10, 11 e 12) e superficial (Córrego PiriQUITOS) para as coletas de julho e novembro de 2004. As concentrações de metais para as amostras de água obtidas na coleta de novembro de 2004 estão na Tabela 3.4 (LOPES et al., 2007).

Segundo os autores acima, os valores de $DBO_{5,20}$ são baixos quando comparados aos limites estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05 para rios de Classes 2 ($5 \text{ mgO}_2.L^{-1}$) e 3 ($10 \text{ mg O}_2.L^{-1}$), indicando que a parcela de matéria orgânica facilmente biodegradável já tinha sido consumida no percurso até atingir o aquífero freático. Em coleta realizada nos PM 2 e 5 e no rio, em novembro de 2003, apresentada em Teixeira et al. (2007) os valores de $DBO_{5,20}$ estão acima dos estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05, ou seja 15, 14 e 11 $\text{mgO}_2.L^{-1}$ para o PM2, PM5 e rio respectivamente. Nessa mesma coleta as concentrações de COT (carbono orgânico total) na água subterrânea, especialmente no PM2, que foi de 14 mg.L^{-1} , estão acima dos valores esperados para águas naturais.

Lopes et al. (2007) também observaram que as concentrações de DQO apresentaram valores elevados, indicando a presença de matéria orgânica não biodegradável, remanescente da contaminação do solo pelo lixiviado.

Da série de nitrogênio foi determinada apenas o NKT (N-orgânico + N-amoniaco), cujos resultados foram menores que 5 mg. L^{-1} nos PM 10 e 12 mg. L^{-1} na coleta de julho, e

nos PM 10, 12, 8 e 11 na coleta de novembro. Os teores de cloreto foram baixos e a condutividade elétrica foi elevada no PM2, na coleta de julho, e nos PM 2, 10 e 12, na coleta de novembro.

Tabela 3.2 - Resultados das análises dos parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas (PM) e superficial da área do depósito de RSU de Londrina – coleta de julho de 2004 (LOPES et al., 2007)

Parâmetros	Poços de monitoramento						Rio	CONAMA 357/05 Rio Classe 2
	2	10	12	5	8	11		
Alcal. total (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	353,3	238,7	212,5	170,9	46,2	29	95,5	
pH	6,2	6,0	6,2	6,2	6,5	5,7	7,4	6,0-9,0
Coliformes fecais (NMP)	0	0	4	1	0	0	305	
Coliformes totais (NMP)	364	15	75	85	1616	2613	16740	
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	958	286	255	397	55	35	115	
Cor (UC)	20	20	30	80	30	40	60	
DBO (mg O ₂ .L ⁻¹)	< 2	< 2	< 2	< 2	2	< 2	< 2	5 (10) ⁽¹⁾
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	20	67	63	12	24	43	31	
NKT (mgNH ₃ .L ⁻¹)	9	0	2	11	5	5	7	
Turbidez (NTU)	8,9	0,0	1,7	11,2	5,2	5,2	6,9	100

⁽¹⁾ entre parenteses valores para Rio Classe 3.

Tabela 3.3 - Resultados das análises dos parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas (PM) e superficial da área do depósito de RSU de Londrina – coleta de novembro de 2004 (LOPES et al., 2007)

Parâmetros	Poços de monitoramento						Rio
	2	10	12	P 5	8	11	
Alcal. total (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	377,3	296,1	238,8	146,3	26,18	46,2	114
pH	6,6	6,1	6,5	6,2	5,8	5,8	7,3
Coliformes fecais (NMP)	52	0	0	0	0	0	470
Coliformes totais (NMP)	19863	547	1986	9	8704	36540	120330
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	1113	1503	970	397	117	377	458
Cor (UC)	5	5	10	20	< 5	< 5	20
DBO (mg O ₂ .L ⁻¹)	4	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	3
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	51	75	67	16	78	24	39
NKT (mgNH ₃ .L ⁻¹)	8	1	3	8	1	0	8
Turbidez (NTU)	8,8	1,2	3,35	15,1	2,7	5,2	4,7

Tabela 3.4 - Resultados das análises de metais (Pb, Cu, Ni e Zn) das águas subterrâneas (PM) e superficial da área do depósito de RSU de Londrina – coleta de novembro de 2004 (LOPES et al., 2007)

Parâmetros	Poços de monitoramento						Rio	Pad Potab. (Port. 517/04 - MS)	CONAM A 357/05 rio Classe 2	LD µg metal . L ⁻¹
	2	10	12	5	8	11				
Chumbo total mgPb.L ⁻¹	0,00 1	nd	0,00 1	0,11 9	0,02 0	0,00 1	nd	0,01 ⁽¹⁾	0,033	1,0
Cobre total mgCu.L ⁻¹	0,00 8	0,01 1	0,00 3	0,03 5	0,00 1	0,00 3	0,00 4	2 ⁽¹⁾	0,013	0,4
Níquel total mg Ni.L ⁻¹	0,00 3	0,00 3	0,00 8	0,00 2	nd	0,00 1	0,00 1	0,05 ⁽¹⁾	0,025	0,5
Zinco total mgZn.L ⁻¹	0,00 4	0,01 8	0,00 3	0,02 2	0,00 4	0,00 8	0,00 6	5,00 ⁽¹⁾	5	0,2

A exceção do Pb para o PM5, as concentrações de metais avaliados para as amostras de água subterrânea e superficial estiveram abaixo dos valores estipulados pelo padrão de potabilidade (Portaria 518/04 do MS). Lopes et al. (2007) atribuíram às baixas concentrações de metais no lixiviado ao pH por volta de 8,3, a grande espessura da camada de solo presente no local que é capaz de reter poluentes, além da distância entre o local de disposição de resíduos e a nascente do Córrego dos Periquitos. Os autores comentam que a elevada concentração de Pb no PM5 precisa ser melhor investigada, pois foi detectada neste mesmo PM a presença de 1,2 diclorobenzeno e naftaleno (coleta de novembro de 2003).

3.6 Características do lixiviado

Ao longo dos anos foram realizadas coletas do lixiviado bruto, originado da decomposição dos resíduos sólidos, a fim de caracterizá-lo e também para controle de sua qualidade.

Fernandes et al. (2006) publicaram uma série de resultados obtidos da caracterização do lixiviado, por meio de um projeto financiado pelo Programa de Pesquisa em Saneamento

Básico – PROSAB concluído em 2006. Os parâmetros do lixiviado analisados foram: DBO, DQO, Sólidos Totais, Sólidos Totais Voláteis, Nitrogênio, N amoniacal, Alcalinidade e pH.

A Tabela 3.5 mostra os valores médios da caracterização do lixiviado apresentados por Fernandes et al. (2006).

Tabela 3.5 - Características do lixiviado bruto do depósito de RSU de Londrina (FERNANDES et al.,2006).

Parâmetro	Valor médio	Unidade
DBO	entre 300 e 500	mg/L
DQO	entre 4.000 e 5.000	mg/L
Sólidos Totais	entre 8.000 e 10.000	mg/L
Sólidos Totais Voláteis	entre 3.000 e 4.000	mg/L
Nitrogênio (NTK)	entre 1.000 e 1.500	mg/L
N amoniacal	entre 600 e 800	mg/L
Alcalinidade	8.000	mg/L
pH	7.8	Unidade de pH

Os parâmetros apresentados por Fernandes et al. (2006) são característicos de um lixiviado em fase metanogênica. Nesta fase as bactérias presentes no lixiviado decompõem os produtos da fase anterior de decomposição, chamada de fermentação ácida, convertendo-os em metano, substâncias húmicas e água. As substâncias húmicas por sua vez, também são produzidas no solo podendo originar a coloração escura do lixiviado.

Christensen e Kjeldsen (1989) classificam o estado de estabilização dos percolados em:

- Percolados jovens com a alta carga orgânica: valores de DQO maiores que 20000 mg/l, alto conteúdo de metais (até 2000 mg/l) e degradabilidade média ($DBO_5/DQO > 0,65$);

- Percolados estabilizados com baixa carga orgânica: valores de DQO menores a 2000 mg/l, baixo conteúdo de metais (menos de 50 mg/l) e biodegradabilidade muito fraca ($DBO_5/DQO < 0,1$);

- Percolados com características intermediárias aos anteriores.

A Tabela 3.6 apresenta o valor médio de pH e de elementos metálicos obtidos também em amostras do lixiviado bruto por Leoni (1998) e Mangieri (2008). O pH do lixiviado é básico, como nas medidas anteriores e os elementos metálicos estão presentes.

Tabela 3.6 – Concentração dos elementos metálicos e pH do lixiviado produzido pelo depósito de RSU de Londrina (LEONI, 1998 e MANGIERI, 2008)

pH	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Mn (mg/l)	Na (mg/l)	Ca (mg/l)	Fe (mg/l)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Co (mg/l)
8	800	114,00	0,8	760-4800	69	3,3-11,7	0,14	0,14-0,36	0,07

4 MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os métodos aplicados na fase experimental de campo e laboratório. Os objetivos dos ensaios foram não apenas identificar a área provavelmente contaminada por metais pesados, mas também a influência das características geotécnicas e geoquímicas do solo no comportamento de retenção e dispersão dos elementos metálicos nos horizontes A e B, do solo laterítico de cobertura da área jusante do depósito de RSU de Londrina.

Em campo foram executadas sondagens de simples reconhecimento com medida da resistência à penetração dinâmica – Standard Penetration Test (SPT), aberturas de poços e sondagem a trado para a descrição do subsolo e amostragens.

Em laboratório, as amostras de solo, deformadas e indeformadas, foram submetidas aos ensaios de caracterização: geotécnica, química, granulometria a laser, composição química por Fluorescência de raio x – RX, mineralógica em difração de raio x – DRX, análise térmica diferencial – ATD e análise térmica gravimétrica – ATG, micromorfológica em Microscópio Ótico, microcópico eletrônico de transmissão – MET e microscópio eletrônico de varredura – MEV com sonda de energia dispersiva – SED acoplada.

A fim de avaliar as espécies metálicas presentes no solo foram realizadas: extrações sequenciais segundo método Bureau of Community Reference – BCR (2001), digestão total por meio de duas combinações de ácidos (HNO_3 e HF) e (HNO_3 , HCl e HF) e análises quantitativas por espectrômetro de absorção atômica e massa com plasma acoplado.

Por fim, a caracterização do lixiviado bruto e a composição da solução do solo foram avaliadas em relação ao pH e teores dos elementos metálicos.

4.1 Investigação de campo

A partir dos resultados do monitoramento realizado, após o ano de 2003, foram estabelecidos os pontos a serem investigados, os parâmetros físico-químicos e os metais pesados a serem caracterizados.

4.1.1 Escolha dos locais para coleta de amostra

Os locais escolhidos para amostragem, indeformada e deformada do solo, estão espalhados em seis pontos na área do depósito de RSU mostrados nas Figuras 4.1.a e 4.1.b, com numeração diferente da anterior mostrada no capítulo 3, e são eles: SPT2, SPT4, SPT5, SPT11 e SPT3, todos a jusante do depósito, e o SPT9 que se encontra sobre o depósito de RSU. O SPT3 foi escolhido como referência, ou fundo geoquímico, por se encontrar em região não contaminada e os demais considerados contaminados, segundo indicação do mapa de resistividade.

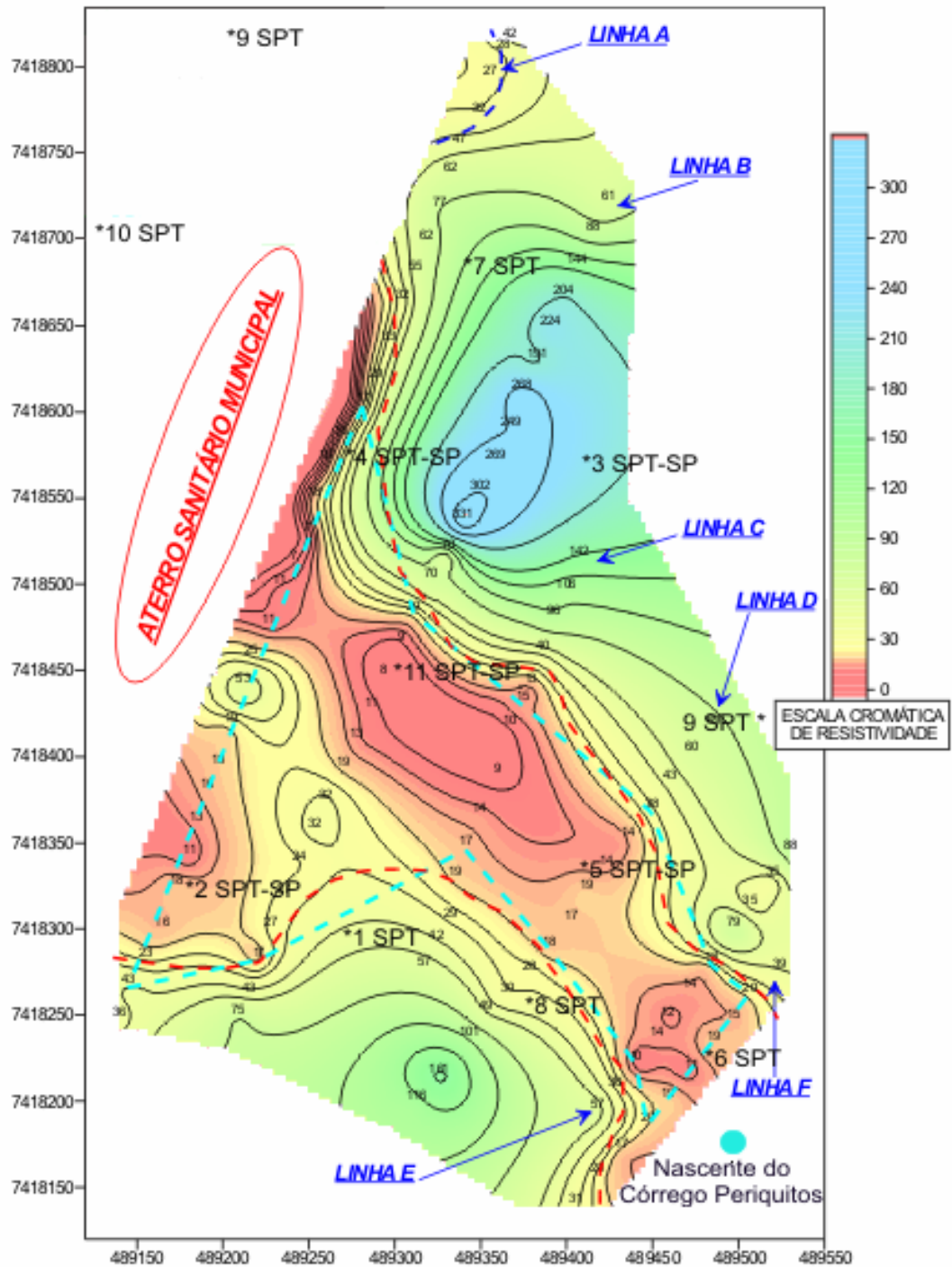


Figura 4.1.a – Mapa de resistividade com a localização dos pontos retirada de amostras de solo na área do depósito de RSU



Figura 4.1.b – Imagem de satélite com a localização dos pontos retirados de amostras de solo na área do depósito de RSU

4.1.2 Escolha das cotas para amostragem do solo

Inicialmente, usando as sondagens de simples reconhecimento (Apêndice 2) com realização de ensaio de penetração do SPT e medida de N, foi feita a descrição dos estratos de cada um dos seis locais definidos. Em seguida realizou-se a classificação pedológica, conforme EMBRAPA (1999), e definidos os horizontes dos perfis de interesse. Finalmente, a escolha das cotas de amostragem indeformada e deformada do solo, por meio de poços foi baseada nos critérios:

- a – amostrar os horizontes A e B;
- b – coletar até o valor máximo de N entre 8 e 10, pois a partir deste valor foi identificado o horizonte C;
- c – a última amostra de cada perfil na interface do horizonte B e C;
- d – uma amostra a cada mudança de consistência indicada por meio valor de N.

4.1.3 Amostragem indeformada e deformada de solo

Foram escavados poços manuais, de diâmetro aproximado de 80 cm, para as coletas das amostras indeformadas e deformadas como ilustrado na Figura 4.2. De cada cota definida pelos critérios do item anterior 2.1.2, foi retirada uma amostra indeformada, em forma de bloco de dimensões aproximadas de 20x20x20 cm, parafinado e identificado no local (Figura 4.2). A amostra deformada foi coletada do solo escavado para obter o bloco e acondicionada em saco plástico com sua identificação. Todas as amostras foram transportadas e mantidas no laboratório de geotecnia do CTU/UEL.



Figura 4.2 - Bloco de amostra indeformada com dimensões aproximadas de 20x20x20 cm antes e depois de parafinado

A Tabela 4.1 apresenta resumidamente os horizontes e a classificação granulométrica do perfil, além de informar a localização, nomenclatura e a respectiva cota das amostras escolhidas.

Tabela 4.1 – Classificação granulométrica, localização e nomenclatura das amostras de solo

Local	Nomenclatura	Prof(m)	Cota (m)	Coordenadas (UTM)	Classificação	
					Horizonte	Granulométrica
Poço 2	P2-0,5	0,5	503,5	E-W 489172	Horiz. A	
	P2-2	2,0	502,0	N-S 7418319		
	P2-4	4,0	500,0	Elevação 504 m		
	P2-5,5	5,5	498,5			
	P2-7	7,0	497,0			
Poço 3	P3-0,5	0,5	512,5	E-W 489409	Horiz. A	
	P3-2	2,0	511,0	N-S 7418560		
	P3-4	4,0	509,0	Elevação 513 m		
	P3-6	6,0	507,0			
	P3-7	7,0	506,0			
Poço 4	P4-0,5	0,5	494,5	E-W 489271	Horiz. A	
	P4-2	2,0	493,0	N-S 7418552		
	P4-4	4,0	491,0	Elevação 495 m		
	P7-7	7,0	488,0			
Poço 5	P5-0,5	0,5	475,5	E-W 489406	Horiz. A	
	P5-2	2,0	474,0	N-S 7418404		
	P5-3,5	3,5	472,5	Elevação 476 m		
	P5-5,5	5,5	470,5			
	P5-7	7,0	469,0			
SPT 9	ST9-0,5	0,5	540,5	E-W	Horiz. A	
	ST9-2	2,0	539,0	N-S		
	ST9-4	4,0	537,0	Elevação 541 m		
	ST9-5	5,0	536,0			
	ST9-7	7,0	534,0			
Poço 11	P11-0,5	0,5	485,5	E-W 489311	Horiz. A	
	P11-2	2,0	484,0	N-S 7418433		
	P11-3	3,0	483,0	Elevação 486 m		
	P11-5	5,0	481,0			
	P11-7	7,0	479,0			

Argila Silteosa para todas as amostras

P- poço; ST - sondagem a trado

4.1.4 Coleta de amostra de lixiviado

Amostras do lixiviado foram recolhidas na captação do depósito de RSU mostrada na Figura 4.3, em três dias diferentes, usando frascos de polietileno. As amostras foram levadas ao laboratório de Saneamento da UEL, medido o pH, separadas em alíquotas e conservadas em

temperatura de 4 °C. As análises quantitativas dos metais pesados foram realizadas no laboratório particular SGS Geosol em Belo Horizonte/MG.



Figura 4.3 - Local de captação do lixiviado bruto do depósito de RSU de Londrina

4.2 Ensaios de laboratório

4.2.1 Caracterização geotécnica

Para a caracterização geotécnica do solo foram realizadas as análises conforme as normas da ABNT listadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Análises e normas da caracterização geotécnica do solo

ANÁLISES	NORMA ABNT
Teor de umidade	NBR 6457/84
Análise granulométrica com e sem uso de defloculante	NBR 7181/84
Limite de Plasticidade	NBR 6459/84
Limite de Liquidez	NBR 7180/84
Massa Específica dos Sólidos	NBR 6508/84
Massa Específica do Solo	NBR 10838/88

Com o objetivo de observar as diferenças na classificação granulométrica e inferir a respeito do processo de evolução, do solo dos perfis, foram também realizados ensaios de granulometria, seguindo os procedimentos da ABNT – NBR 7181/84, sem o uso de defloculante.

4.2.2 Caracterização química do solo

A análise química consistiu em obter os teores disponíveis de cálcio, magnésio, potássio, fósforo, alumínio e carbono no solo, bem como determinar o pH em H₂O e KCl, Δ pH, carga de matéria orgânica e capacidade troca catiônica (CTC).

Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Solos do Instituto Agronômico do Paraná – IAPAR de Londrina. Os métodos utilizados para as análises foram os preconizados no Manual de Análise Química de Solo – IAPAR (1991).

Após coletadas, as amostras foram preparadas para depois ocorrer as extrações e determinações analíticas. No preparo, as amostras foram secas, destorroadas e passadas em peneira 2 mm de diâmetro para a remoção de torrões, gravetos e outras impurezas presentes na amostra .

a) Determinação do pH

O método usado estima a atividade do íon H⁺ na suspensão do solo. O procedimento consistiu em transferir 10 cm³ de amostra para um erlenmeyer (125 ml/l) e adicionar 25 ml da solução de CaCl₂ 0,01M. Agitou-se durante 15 minutos a 250 rpm e efetuou-se a leitura no potenciômetro após 30 min.

Para a leitura, o potenciômetro foi calibrado com soluções tampão pH 7,0 e pH 4,0, após 20 min de aquecimento. O eletrodo combinado de vidro estava acondicionado na solução de KCl 3N.

Foi determinado o pH também em H₂O e KCl. O procedimento é o mesmo, mas adicionando 25 ml de H₂O ou KCl 1M.

b) Determinação de H⁺ + Al³⁺

A acidez potencial (H⁺ + Al³⁺) foi determinada pelo método SMP (Shomaker, Mclean e Pratt) a pH_{7,5} com o Al determinado por titulação com NaOH.

Após a determinação do pH em CaCl₂, foi acrescentado à amostra 5 ml da solução tampão SMP, agitando por 20 min em 220 rpm e deixando decantar por uma noite. Agitou-se, novamente, por 10 min, deixou-se descansar por 30 min e fez-se a leitura.

Com a leitura do pH_{7,5(SMP)} e com a tabela de relação entre pH_{7,5(SMP)} e H⁺ + Al³⁺, fornecida pelo IAPAR (1991), foi definido o teor de hidrogênio mais alumínio no solo.

c) Determinação de Fósforo (P) e Potássio (K)

Os teores de P e K disponíveis no solo foram extraídos com a solução de Mehlich-1 (H₂SO₄ 0,025 N + HCl 0,05 N).

Em 5g do solo, de amostra preparada, dentro de um erlenmeyer, adicionou-se 50 ml da solução de Mehlich, agitou-se por 5 minutos (250 rpm) e deixou-se descansar por uma noite.

Foram pipetados 5 ml do sobrenadante em tubos de ensaio, adicionados 10 ml da solução de molibdato de amônio e 0,1 ml de ácido ascórbico, agitando até a dissolução total. Depois de 30 min foi feita a leitura no espectrofotômetro a 630 nm. Este procedimento determinou o teor de fósforo, em absorbância.

Para o potássio, foram transferidos 15 ml do sobrenadante para o tubo de ensaio e efetuada a leitura no fotômetro de chama, após o ajuste do aparelho com soluções padrões de 10 e 20 ppm de K^+ . O cálculo foi dado pela leitura (ppm) multiplicado por 0,0256, cuja a unidade é $cmol/dm^3$.

d) Determinação de Carbono (C)

O teor de carbono foi determinado pelo método Walkley Black. O método consistiu em transferir 1 g de solo para um erlenmeyer, 10 ml de solução $K_2Cr_2O_7$ 1N e 10 ml de H_2SO_4 concentrado e esperar esfriar por 30 min.

Depois foram adicionados 50 ml de água destilada, 3 ml de H_3PO_4 concentrado e 0,5 ml do indicador difenilamina 1% e titulada com solução de $FeSO_4$ 1N até chegar a coloração verde. Realizou-se um branco, que é uma amostra com o mesmo procedimento descrito, porém sem a porção de solo.

e) Determinação da Matéria Orgânica

Após a determinação de concentração de carbono do solo, a carga de matéria orgânica foi obtida pela relação:

$$MO = 1,72 \cdot C \quad (4.1)$$

f) Determinação de cálcio (Ca), magnésio (Mg) e alumínio (Al)

Os teores de Ca, Mg e Al disponíveis no solo foram extraídos com KCl 1N. Foram transferidas 10 g de amostra preparada para um erlenmeyer e 100 ml de KCl. A solução foi agitada por 15 minutos a 250 rpm e deixada em repouso por uma noite.

Para o $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, transferiu uma alíquota de 0,1 ml do sobrenadante e adicionou 4,9 ml de solução de lantânio (La) 0,1 %. As determinações do teor de Ca e Mg trocáveis foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica – EAA, utilizando as soluções padrões de Ca e Mg contendo La e KCl nas mesmas concentrações do extrato.

O teor de alumínio foi determinado usando uma alíquota de 15 ml do sobrenadante em um erlenmeyer e adicionando 25 ml de água destilada, 3 gotas de azul de bromotimol 0,5% (indicador). A solução foi titulada com NaOH 0,015N lentamente, até a viragem de cor (verde água para azul). O branco foi feito com 15 ml de KCl e titulado com o NaOH.

O teor de Al foi determinado pela diferença entre o valor da titulação da amostra e do valor da titulação do branco.

g) Determinação de ΔpH

Após as análises de pH em KCl e em H_2O , determinou-se o ΔpH que é a diferença entre os valores do pH em KCl e do pH em água.

h) Determinação de CTC

Capacidade de troca catiônica potencial foi determinada pelo somatório dos teores obtidos de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e $(\text{H}^+ + \text{Al}^{3+})$. E a Capacidade de troca catiônica efetiva é determinada pelo somatório dos teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Al^{3+} .

i) Estimativa do ponto de carga zero – PCZ

A equação proposta por Keng apud UEHARA (1979) foi usada para estimar o ponto de carga nula de um solo:

$$PCZ = 2pH_{KCl} - pH_{H_2O} \quad (4.2)$$

4.2.3 Fluorescência de raio-X

Para cada amostra coletada, de solo e um testemunho de rocha, foi realizada a fluorescência de Raio-X com o objetivo de avaliar a composição, em relação aos elementos maiores e auxiliar na avaliação da evolução dos perfis de solo.

Estas análises foram realizadas no Laboratório SGSGeosol em Belo Horizonte/MG a partir da fusão e pulverização em matriz tetraborato de lítio e mais Perda ao Fogo – PF por calcinação a 100 °C. Nesta etapa foram usados: mufla Lavoisier (Quimis), prensa HERZOG – modelo HTP40 e moinho de panela SPEX, modelo SHATTERBOX, série 8500 com painéis de carbeto de tungstênio com capacidade de 20 ml.

As pastilhas foram examinadas em um espectrômetro de fluorescência de raios-x Philips modelo PW 1480, para determinação dos elementos maiores (Figura 4.4).



Figura 4.4 - Espectrômetro de fluorescência de raio-x e pastilhas preparadas para análise, do laboratório SGS Geosol

4.2.4 Difração de raio-X

A difração de raio-X foi realizada a fim de detalhar os argilominerais e os óxidos das amostras de solo, uma vez que estes minerais são os predominantes e estão presentes em torno de 80 % da fração total.

Na unidade Físicoquímica e Ecotoxicologia dos Solos de Agrossistemas Contaminados (PESSAC) do Instituto Nacional de Pesquisa Agronômica (INRA/França) foram realizadas a DRX nas amostras dos poços P3 e P11. Primeiro foi feita a DRX nas amostras totais em pó, sem orientação, e na seqüência somente na fração menor que 2 μm .

Após terem sido secas, ao ar em temperatura ambiente, e destorroadas as amostras em pó foram colocadas dentro de uma cápsula, levadas para difratômetro e em seguida realizada a DRX.

A fração menor que 2 μm foi preparada a partir de uma solução contendo 0.1 g de solo, 2 gotas de pirofosfato de sódio, cerca de 50 ml de água e seguida de agitação. A solução foi então deixada em repouso por quatro horas, para depois serem pipetados 2 ml do sobrenadante que foram colocados sobre uma lâmina de vidro e deixada para secar, ao ar em temperatura ambiente, para depois realizar a DRX.

O aparelho de DRX usado foi um Siemens D5000 mostrado na Figura 4.5, equipado com tubo de Co, de potência 1.2 KWA e intensidade da corrente elétrica 30 micro A. Os difratogramas foram realizados com passo de $0.02^\circ/2\Theta$ a cada 15 segundos/passo e varredura entre 3° a $80^\circ/2\Theta$ para as amostras totais. Já para a fração menor que 2 μm as condições de ensaio foram com passo de $0.02^\circ/2\Theta$ a cada 5 segundo/passo e varredura entre 3° e $35^\circ/2\Theta$.

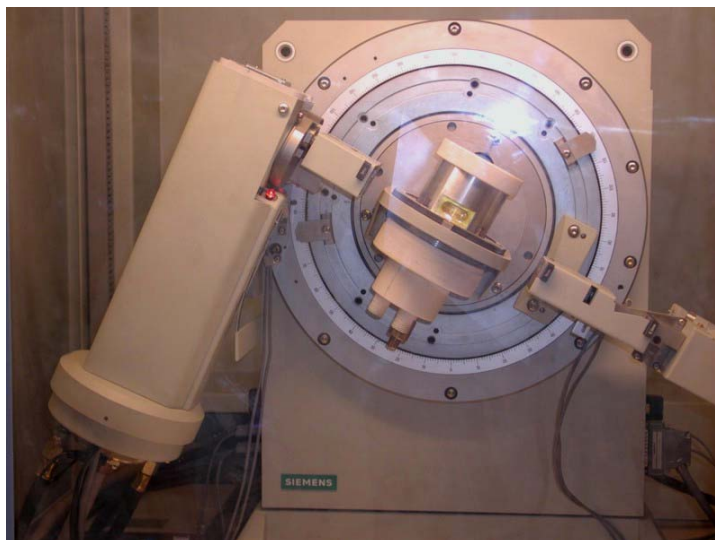


Figura 4.5 - Equipamento usado na difração de raio-X, equipado com tubo de Co, na unidade PESSAC/INRA

4.2.5 *Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica*

A ocorrência das frações mineralógicas também foi avaliada por meio da técnica de Análise térmica diferencial – ATD simultaneamente com a técnica da Análise térmica

gravimétrica – ATG. Este conjunto de técnicas permite medir as mudanças das propriedades físicas ou químicas de um material ou substância em função da temperatura ou tempo, a partir da aplicação controlada de temperatura.

Na realização dos ensaios foram usadas amostras de 0.1 g acondicionadas em uma cápsula. As medidas foram realizadas individualmente e sempre acompanhadas por uma amostra de referência, a qual tinha sua composição conhecida. O equipamento usado foi um Simultaneous Thermal Analysis – STA 409EP da marca NETZSCH (Figura 4.6).

Os ensaios foram iniciados com temperatura de 20 °C até atingir 1005°C, contando com elevação e aquisição de dados a uma taxa de 10 °C por minuto.

Dos resultados dos ensaios foram obtidas as curvas termo-diferencial para ATD e ATG, que aparecem como reflexões em sentidos opostos, devido às transformações endo ou exotérmicas.



Figura 4.6 - Equipamento usado nas análises ATD e ATG na unidade PESSAC/INRA

4.2.6 Granulometria a laser

A granulometria a laser foi empregada com o objetivo de avaliar a distribuição granulométrica na fração argila e as amostras usadas foram preparadas como para a DRX. Após repouso por 4 hs, cerca de 2 ml do sobrenadante foram pipetados e adicionados cerca de 5 ml de água. Esta solução foi levada para um aparelho de ultrassom, por mais 15 min de agitação, antes da realização das medidas.

Esta avaliação foi realizada em um aparelho da BECKMAN COULTER modelo LS230 mostrado na Figura 4.7, com escala de 0.04 a 2000 μm , dividida em 116 frações e um laser sólido de 50 mW, $\lambda = 750 \text{ nm}$.



Figura 4.7 - Equipamento usado nas análises de granulometria a laser na unidade PESSAC/INRA

4.2.7 Avaliação dos metais pesados no solo

Os metais escolhidos para estudo foram definidos a partir de uma avaliação dos resultados da dosagem total dos metais, realizada no monitoramento preliminar. Os critérios de escolha dos metais foram: aqueles que apresentaram teores elevados, próximos aos valores de alerta e ou intervenção indicados pela CETESB, os mais comumente encontrados em áreas de

depósito de RSU. Sendo assim, os metais a serem avaliados neste trabalho são: cobalto (Co), cobre (Cu) e zinco (Zn) e também o ferro e o manganês, pela influência que exercem sobre o comportamento dos metais pesados no solo e por apresentarem altos teores, característicos de solo laterítico.

a) Análises realizadas na unidade Fisicoquímica e Ecotoxicologia dos Solos de Agrossistemas Contaminados (PESSAC) no Instituto Nacional de Pesquisas Agronômicas (INRA)

a.1) Preparação das amostras

As amostras de solo utilizadas, no procedimento de extração seqüencial e digestão total, foram preparadas em duplicatas a partir de secagem prévia ao ar e passadas em peneira 2 mm de abertura, onde não ficou retido nenhum material.

a.2) Materiais usados nos procedimentos de extração de metais

Durante a fase da extração seqüencial e digestão total das amostras de solo foram usados: ácidos P.A (padrão analítico) da MERCK e Prolabo, soluções padrões dos elementos metálicos da MERCK, frascos de polietileno para conservar as alíquotas, água ultrapurificada em purificador Millipore e deionizada.

a.3) Extração Seqüencial

A extração seqüencial foi conduzida segundo a proposta sugerida pelo BCR – Bureau of Community Reference (2001), empregando reagentes com intensidades crescentes de ataque ao solo.

Neste trabalho foram realizadas as etapas 1 e 2 do método BCR, uma vez que foi considerado importante avaliar as formas mais disponíveis dos elementos. Sendo assim, foram obtidas duas alíquotas referentes as soluções de contato entre solo e extrator de cada fase, que representam a fase lábil e redutível, de acordo com as suas solubilidades em relação aos reagentes usados.

Preparação das soluções extratoras

As soluções foram preparadas conforme preconiza o método BCR e no mesmo dia em que foi iniciada a primeira etapa da extração seqüencial.

i) Ácido Acético - HAc (0.11mol/L)

Em um balão volumétrico de 1 litro foram colocados 110 ml de HAc 1M e água ultrapura até completar o volume e obter a solução de HAc 0.11 mol/L.

ii) Cloridrato de Hidroxilamina a pH 2 – NH₂OH.HCl (0.1 mol/L)

Pesaram-se 6.95 g do sal de Cloridrato de Hidroxilamina ($M = 69.48$ g/mol) que foram transferidas para um becker de 1 litro. Foi colocada água ultrapura até quase completar 1000 ml e em seguida a solução teve o pH ajustado para 2, com adição de HNO₃ 69 %, e ajuda de um pHgâmetro para controlar o valor do pH.

Ao final, a solução foi transferida para um frasco de vidro e este foi coberto com papel alumínio para evitar alterações da solução extratora devido à incidência de luz.

a.4) Procedimento da Extração Seqüencial – BCR

Foi usada uma massa de solo inicial de 0.8 g e 32 ml de solução a cada etapa, mantendo-se a relação entre a massa da amostra e o volume da solução (solo: solução extratora), em todas as etapas, como indicado no método. Para avaliar a contaminação das alíquotas, obtidas no final das etapas (E1 ou E2), foi introduzido um tubo contendo somente as soluções extratoras, no início de cada etapa e submetido a todos os procedimentos da extração seqüencial (Figura 4.7).



Figura 4.7 - Tubos de centrífuga contendo a massa de solo usada nas etapas da extração sequencial de BCR

A separação dos sólidos e o sobrenadante de cada etapa foi realizada em uma centrífuga BECKAMAN modelo Avanti J-25I, com capacidade para 8 tubos de policarbonato (Figura 4.8). Os tubos da centrífuga usados nas etapas da extração seqüencial tinham volume igual a 40ml e por isso optou-se por utilizar um volume de solução extratora menor que o recomendado pelo método BCR (2001).



Figura 4.8 - Centrífuga com rotor de 8 tubos usada na separação dos sólidos e sobrenadante nas etapas da extração

i) Etapa 1 – Extração com HAc (0.11 mol/L)

Pesaram-se 0.8 g gramas de amostra seca total e transferidas para um tubo de centrífuga. Em seguida foram adicionados 32ml de HAc e agitou-se a solução em uma roda giratória (Figura 4.9), durante 16 h em temperatura ambiente.

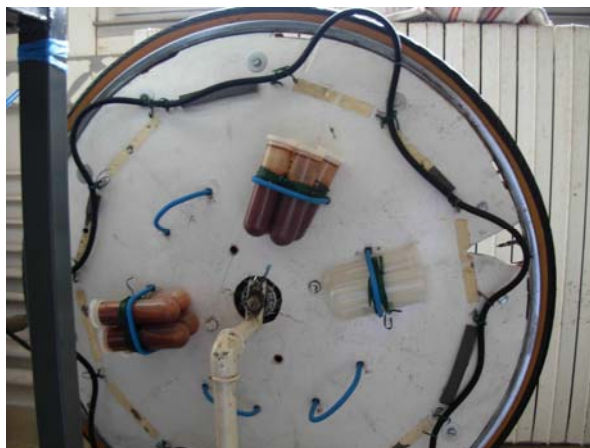


Figura 4.9 – Agitador mecânico dos tubos com a solução solo-extrator

Antes de proceder a centrifugação, para separação dos sólidos e o sobrenadante os pesos dos tubos foram conferidos e ajustados, para ficarem equilibrados no rotor da centrífuga. O ajuste dos pesos foi realizado em alguns tubos adicionando água ultrapura até que os pares ficassem com pesos equivalentes.

Os tubos foram centrifugados por 20 min com rotação de 5.000 ppm (Figura 4.10) e o sobrenadante foi reservado. As alíquotas obtidas das fases de extração foram acidificadas a 1 % com HNO_3 69 %, identificando-a com o nome da amostra mais a sigla E1 (Figura 4.11) e conservadas em uma câmara com temperatura controlada de aproximadamente 4 °C, até serem levadas para as análises de concentração dos metais.



Figura 4.10 - Tubos com solução centrifugada

Para proceder a lavagem do sólido foram acrescentados cerca de 10 ml de água deionizada, descolando os sólidos da parede do tubo com auxílio de uma espátula e agitador mecânico. Finalmente a solução sólido-água foi centrifugada novamente sob as mesmas condições anteriores.

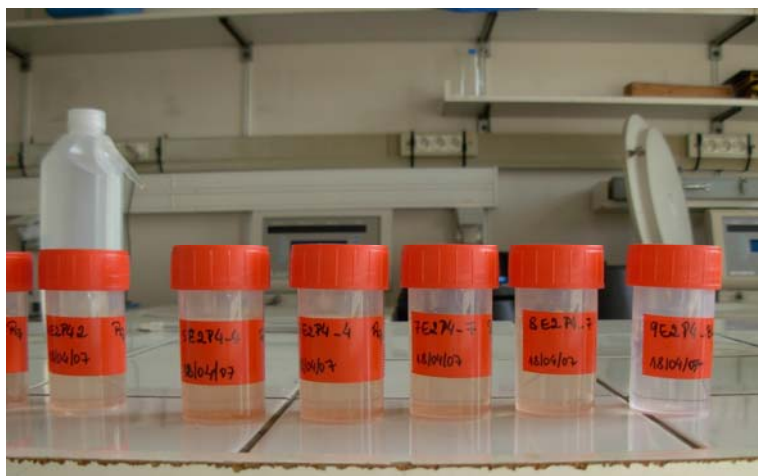


Figura 4.11 - Alíquotas obtidas das fases de extração identificadas e acidificadas para serem conservadas à temperatura de 4° C

O sobrenadante obtido após centrifugação foi descartado e o sólido foi conservado para a realização da próxima etapa (E2).

ii) Etapa E2 – Extração com $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (0.1 mol/L) a pH 2

Nesta etapa, foram adicionadas 32ml de solução $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (0.1 mol/L) a pH 2 e descolado os sólidos da parede do tubo com auxílio de uma espátula e agitador mecânico. A agitação, centrifugação e a lavagem dos sólidos foram procedidas como na etapa E1.

O sobrenadante foi reservado para análise, nas condições descritas anteriormente, identificando-o com o nome da amostra mais a sigla E2. Os sólidos restantes foram secos em estufa e conservados.

a.5) Digestão Total – com HNO₃ (69 %) e HF (37 %)

O procedimento usado nesta etapa foi desenvolvido pela equipe técnica de químicos do PESSAC, a partir de resultados obtidos de uma amostra de referência para solo a LKSD-1.

Na digestão total - DT foram usadas amostras de solo, em duplicatas, que não passaram pelo processo de extração seqüencial e denominadas de amostra total. Para avaliar a qualidade do processo, em termos de contaminação e eficiência, uma alíquota contendo somente a mistura de ácidos e uma amostra de referência de solo, chamada de LSKD-1, foram levadas para digestão total junto com as amostras de solo.

Cerca de 0.5 g de cada amostra de solo seca, destorroada e passada pela peneira de 2mm e uma amostra de referência LSKD-1 foram transferidas para tubos individuais de teflon com capacidade 120ml. Em seguida 1ml de água ultrapura foi colocada em cada tubo para, em seguida, serem adicionados 9 ml HNO₃ 69 % e 3ml de HF 37 %, respectivamente. A mistura de ácidos e amostra foi deixada reagir por um tempo de 15 min e então os tubos foram fechados.

Os frascos contendo as amostras e a combinação de ácidos foram colocados no carrocel do microondas e levados para proceder a digestão total seguindo uma programação de elevação de temperatura, rotação e resfriamento padrão para solo.

A DT foi conduzida em forno micro-ondas CEM modelo Microwave Acceleration Reaction System – programa MARSXpress apresentado na Figura 4.12. O programa de DT inicia com o aumento da temperatura até atingir 183 °C a partir da qual permanece por 15 min e logo após se inicia o resfriamento automático.

Observou-se no final que o processo não foi suficiente para digerir completamente toda a amostra, permanecendo alguns minerais de quartzo. Mesmo assim procedeu-se a evaporação programada das alíquotas no microondas por 45 min, tempo suficiente para obter cerca de 1 ml de solução ao final da evaporação.

O conteúdo de cada tubo foi recolhido com ajuda de água ultrapura em um balão volumétrico de 50 ml, que teve em seguida seu volume completado também com água ultrapura. As alíquotas finais foram transferidas para recipientes, devidamente identificados, acidificadas a 1 % com HNO_3 69 % e levadas ao refrigerador.



Figura 4.12 - Forno micro-ondas CEM modelo Microwave Acceleration Reaction System – programa MARSXpress

a.6) Extração de ferro (Fe) livre e amorfo

Em paralelo à fase experimental, realizada na unidade do PESSAC/INRA, foi desenvolvida a avaliação dos teores totais de Fe com o objetivo de identificar a parcela de Fe na forma livre e amorfa constituinte do solo.

O teor de Fe total pode ser encontrado na natureza do solo em dois grupos: o Fe silicatado, dito não livre e que faz parte da rede cristalina de um silicato e o Fe livre, dividido em duas formas a cristalina e a amorfa, que não está integrado a rede cristalina de um mineral de silicato.

Para obter o Fe livre foi usado o método de Mehra-Jackson (1960) em cinco amostras do P3 da mesma profundidade, a 0,5 m. Foi escolhida a amostra superficial por apresentar o maior grau de intemperismo e o P3 por ser o local de referência para os teores dos elementos no solo do local de disposição de RSU. As cinco repetições da mesma amostra tiveram objetivo de avaliar a variabilidade dos resultados.

Em síntese, a extração do Fe livre foi realizada a partir de 1,5 g de solo, para cada amostra, seca e destorroadada. As amostras foram colocadas em tubos de centrífuga e adicionados 30ml de uma solução tampão de 0.3 M de citrato de sódio e 1 M de hidrogenocarbonato de sódio. Em seguida a solução solo-extrator foi aquecida a 80 °C por 5 min em banho-maria. A solução foi retirada do banho-maria, deixada esfriar, adicionadas 15 g de ditionito de sódio e 5ml da solução de NaCl saturada para agir como defloculante e ajudar na separação dos sólidos e da solução. Novamente a solução solo-extrator foi levada para aquecer até 80 °C por 5 min. Depois, a solução foi deixada esfriar até temperatura ambiente, centrifugada, acidificada com HNO₃ 1 % e feita a diluição necessária para dosagem no espectrômetro de absorção atômica.

O ditionito de sódio é um redutor que assegura a passagem em solução do ferro sob a forma de Fe²⁺. O papel do citrato de sódio e do hidrogenocarbonato de sódio é o de agente quelante ou agente complexante responsável pelo seqüestro dos íons Fe²⁺ e Fe³⁺ evitando a formação de outros compostos como FeS.

Para a extração do Fe amorfo foi utilizada a solução de hidroxilamina, que depois de adicionada às amostras de solo, foi deixada em agitação durante 16 h em temperatura ambiente. Após esta agitação a solução foi centrifugada, e o sobrenadante separado, acidificado com HNO₃ 69 % a 1 % e realizada a diluição necessária para dosagem no espectrômetro de absorção atômica, com as mesmas características e procedimentos das etapas anteriores da avaliação dos metais pesados no solo.

a.7) Análises dos teores dos metais

As alíquotas das soluções obtidas das duas etapas de extração sequencial segundo BCR e também da digestão total foram analisadas quanto ao teor dos elementos através da técnica analítica de espectrometria Absorção Atômica de chama – AA.

i) Equipamento

Foi usado um equipamento da VARIAN SpectrAA220 nas análises dos teores dos metais de interesse (Figura 4.13). As características das lâmpadas de catodo oco usadas estão na Tabela 4.3. Todas as medidas de absorbância representam uma média de três leituras com o tempo 1.5 segundos para cada leitura, que ainda contou com a correção de fundo.



Figura 4.13 - Equipamento da VARIAN SpectrAA220 usado nas análises dos teores dos metais

Tabela 4.3 - Características das lâmpadas usadas nas determinações dos elementos por absorção atômica

Elemento	Corrente (mA)	Comprimento de onda (nm)	Fenda (nm)
Fe	10	248.3	0.2
Mn	5	279.5	0.2
Zn	5	213.9	1.0
Cu	4	324.8	0.5
Co	7	240.7	0.2

ii) Procedimento

Todas as alíquotas foram retiradas da refrigeração no mínimo duas horas antes dos procedimentos para que estivessem à temperatura ambiente nas fases de preparação, manipulação e análises dos teores dos elementos.

Nas análises de cada elemento foram preparadas as diluições, quando necessárias, baseadas na massa de solo seco, volume final da solução após cada etapa e no teor total obtido pela digestão HNO₃, HF e HCl. O fator de diluição de cada amostra foi considerado no cálculo

final dos teores. As curvas analíticas de calibração para cada elemento foram obtidas a partir de soluções padrões e teve no mínimo quatro pontos.

Para avaliar a qualidade das análises foram incluídas nas etapas de extração seqüencial e digestão total, para cada elemento:

- a) um padrão - alíquota com adição do elemento medido na solução extratora de cada etapa: E1, E2 e Digestão total.
- b) uma amostra de referência padrão (Standard Reference material – SRM 1640) para cada elemento produzida pelo National Institute of Standards & Technology – NIST
- c) uma amostra, em pó, de referência para o solo e sedimento LKDS-1, produzida em Ontário Canadá e fornecida comercializada pela LGC Promochem, foi digerida e analisada na etapa de Digestão Total.
- d) um branco – alíquota contendo somente a solução extratora de cada etapa (E1, E2 e DT).

b) Abertura total das amostras de solo no laboratório SGS Geosol

Com o objetivo de avaliar os teores totais de todas as amostras de solo dos seis locais escolhidos P2, P3, P4, P5, P9 e P11 foi realizada a digestão total usando a combinação de três ácidos (nítico - HNO_3 , fluorídrico - HF e clorídrico - HCl) e água régia (HNO_3 e HF) e por isso chamada de abertura total.

Para a abertura total do solo foram usadas amostras que não passaram pelo processo de extração seqüencial anterior. As amostras destorroadas e homogeneizadas foram pesadas em

cadinho de Teflon em cotas de 2g. Em seguida as amostras foram digeridas em uma combinação de Ácidos Clorídrico – Vetec, Nítrico – F.Maia, Perclórico – Bioquímica e Fluorídrico – F.Maia e secas. Novamente estas amostras foram retomadas com Água Régia, esfriadas, avolumadas e identificadas.

As alíquotas das soluções obtidas das cinco etapas de extração seqüencial foram enviadas para leitura do teor de metais. Estas análises foram realizadas no Laboratório SGSGeosol, em Belo Horizonte/MG, utilizando um aparelho de espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma induzida – ICP-OES, multielementar da marca Varian modelo Vista-Pro (Figura 4.14). O local onde se encontra o espectrômetro de plasma tem controle de temperatura, umidade e particulados.

Para controle de qualidade e aferição foram feitas duplicatas aleatórias, a cada 15 leituras, e também inseridas amostras referenciadas no processo de determinações. As amostras referenciadas usadas para cada elemento analisado foram: Al – ICPAL 10000-500 (SpecSol); Fe – AAFE 10000-500 (SpecSol); Co, Cu, Mn e Zn – LakeCal 7 (Inorganic Ventures Inc.).



Figura 4.14 - Equipamento multielementar de espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma induzida – ICP-OES

4.2.8 Avaliação dos metais pesados nos líquidos da área estudada

Estas análises também foram realizadas em um aparelho de espectrometria de massa por emissão óptica – ICP/OES, multielementar da marca Varian modelo Vista-Pro no Laboratório SGSGeosol, em Belo Horizonte/MG. O local onde se encontra o espectrômetro de plasma tinha controle de temperatura, umidade e particulados. O controle de qualidade e aferição foi realizado como no item anterior.

a) Solução intersticial (solubilização) – S1

A extração referente ao metal solúvel em água foi baseada na norma da ABNT – NBR 10006/2004 – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Nesta etapa foi obtida a solução do solo colocando em contato o solo e água deionizada e purificada. Para isso 50 g de amostra seca, preparada da mesma forma para a extração seqüencial, foram pesadas e transferidas para um frasco com tampa. Adicionou-se 200 ml de água ultrapura com pH em torno da neutralidade e a solução foi agitada, com baixa velocidade em um agitador mecânico (Figura 4.15), por cinco minutos e depois mantida em repouso durante sete dias, em temperatura ambiente.

As amostras foram filtradas em membranas de 0,45 microns e obtida a alíquota referente aos extratos solubilizados. Em seguida as alíquotas foram identificadas com o nome da amostra e conservadas em temperatura aproximada de 4°C até sua análise de metais em um ICP-OES. Foram medidos o pH e a condutividade elétrica de todas as soluções após filtração.



Figura 4.15 - Agitador mecânico usado na fase de obtenção da solução do solo

b) Análises do lixiviado

No de ponto captação do lixiviado bruto, da área do depósito de RSU, foram coletadas três amostras, em datas diferentes, levadas para laboratório e medidos o pH.

As amostras do lixiviado foram conservadas em temperatura próxima a 4 °C até as análises dos elementos metálicos em ICP-OES. O procedimento, de tratamento e análises dos metais das amostras de lixiviado, seguiu as recomendações do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 3030 C,D,E,F: Tratamento da amostra e SMEWW 3120 B: ICP, respectivamente.

4.2.9 Micromorfologia – Microscópio óptico, MEV e MET

a) Impregnação das amostras e confecção de lâminas delgadas

A impregnação das amostras indeformadas, usadas para confecção das lâminas delgadas, ocorreu no laboratório de Saneamento da UEL.

As amostras foram moldadas com dimensões aproximadas de diâmetro de 6 cm e altura de 2 cm. Depois da moldagem as amostras foram secas ao ar, por um período de uma semana e logo após foram levadas para uma estufa, com temperatura de 37 °C, por 15 dias.

Após o período de secagem teve início a impregnação das amostras de solo, com o uso de uma solução preparada da seguinte forma: 100ml de resina epoxi, 30 ml de acetona P.A (padrão analítico) e 10 ml de endurecedor. Esta solução foi homogeneizada e então com as amostras colocadas em recipiente de alumínio iniciava a impregnação, em estágios, colocando a solução em contato com as amostras. Os recipientes que continham as amostras estavam acondicionados em um dessecador, que tinha em sua tampa uma conexão para a aplicação de vácuo (Figura 4.16).

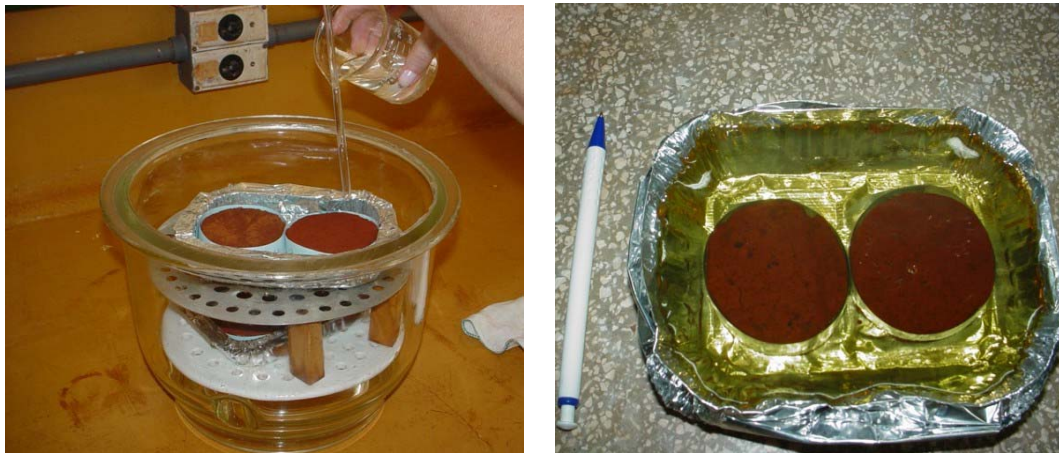


Figura 4.16 – Fases de impregnação e endurecimento das amostras indeformadas com resina

A cada estágio de impregnação aplicava-se um vácuo de 25 ml/hg por um período de 45 min, no mínimo. O número de estágios de impregnação foi o suficiente para a cobertura total da altura das amostras pela resina.

Depois da completa impregnação as amostras foram deixadas ao ar para secagem, por uma semana, e depois levadas novamente para estufa a 37 °C até o completo endurecimento da resina.

As amostras impregnadas foram enviadas ao Laboratório de Laminação do Instituto de Geociências da USP/São Paulo para serem confeccionadas as lâminas delgadas de vidro, com dimensões 5x3 cm.

b) Microscopia óptica e Eletrônica de Varredura – MEV

Com as lâminas delgadas de solo foi possível realizar a análise micromorfológica dos perfis e assim inferir sobre a estruturação e evolução do solo dos perfis.

O primeiro passo foi a observação das lâminas em lupa, no laboratório de Fitopatologia do Centro de Ciências Agrárias (CCA) da UEL. Nesta escala de observação foram feitas anotações a respeito do aspecto de: porosidade, vazios, cor e semelhanças de feições entre os perfis.

Em seguida as lâminas foram observadas, no laboratório de Histologia da UEL, por meio de um microscópio óptico ZEISS usando luz natural, aumentos de cinco vezes e equipado por uma câmera Axiophot que registrou as imagens das áreas escolhidas de cada lâmina. Nesta etapa as informações com relação à estruturação, mineralogia, cor, forma dos minerais e dos poros foram obtidas. Também foi possível indicar as regiões de interesse para as análises a serem realizadas em MEV.

As observações através do MEV foram realizadas no laboratório de Microscopia Eletrônica da UEL e o aparelho usado foi um FEI QUANTA 200 com sonda de energia

dispersiva (SED) acoplada (Figura 4.17). Este sistema de micro-análise possibilitou a análise química elementar qualitativa, fornecendo informações sobre a composição química das partículas estudadas.

Destas análises foi possível observar a matriz do solo, suas feições e caracterizar a microestrutura das amostras dos perfis.



Figura 4.17 - Equipamento de microscopia eletrônica de varredura com sonda de energia dispersiva (EDS) acoplada

c) Microscopia de Transmissão Eletrônica – MET

As observações no MET ilustraram a morfologia dos minerais da fração menor que 2 μm do solo dos perfis e também evidenciaram a presença de constituintes orgânicos.

As amostras usadas foram as mesmas preparadas para a granulometria a laser, com diluição adicional necessária e dispersão novamente em ultrassom por 15 min. Em uma grade de cobre de 2 mm de diâmetro, recoberta com a solução formvar para evitar sua contaminação por fungos e bactérias, uma gota, cerca de 10 μl da solução (solo-água-pirofosfato de sódio), foi

depositada com ajuda de uma pipeta (Figura 4.18). A grade com a solução foi deixada secar por 24 h, em temperatura ambiente, e em seguida foram iniciadas as observações no MET.

Esta fase foi realizada na unidade PESSAC/INRA usando um microscópio Philips, modelo 420 STEM, operado a 120 V e equipado com câmara Megaview II CCD (Figura 4.19).

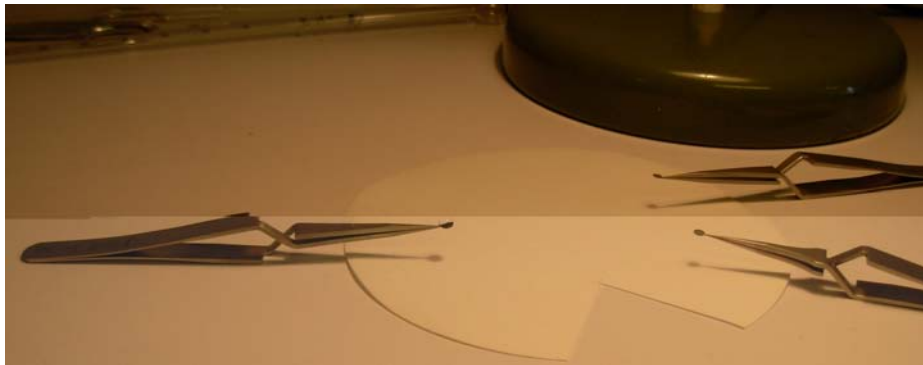


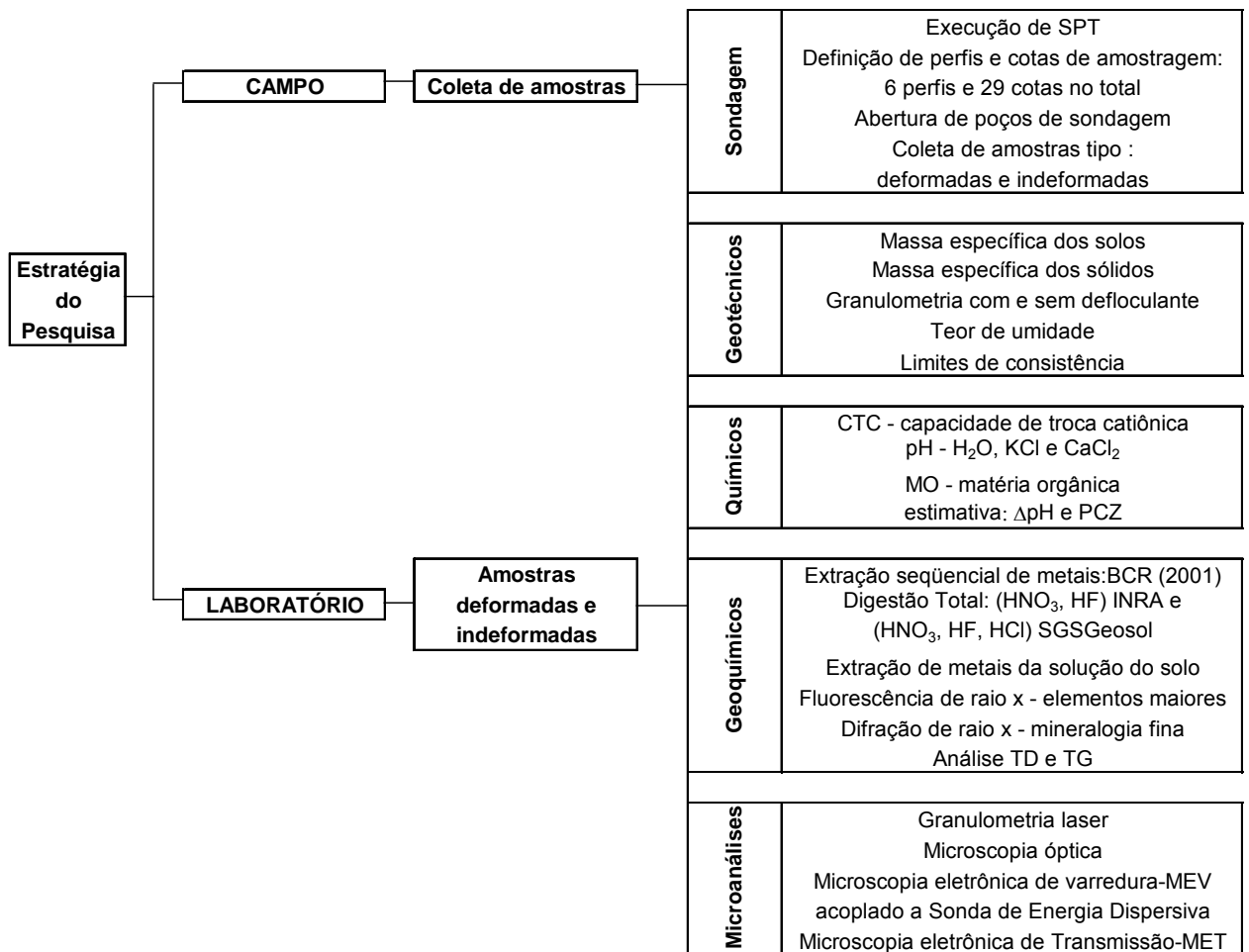
Figura 4.18 - Grade de cobre de 2 mm de diâmetro com uma gota da solução solo-água-pirofosfato de sódio



Figura 4.19 - Microscópio eletrônico de transmissão usado na observação e imagens dos minerais da fração argila do solo

4.3 Síntese da estratégia de pesquisa

O esquema abaixo apresenta uma síntese das sondagens de campo e dos ensaios realizados em laboratório, para a obtenção de dados referente à caracterização física, química, mineralógica e avaliação da composição química, teores e espécies dos metais Fe, Mn, Co, Cu e Zn no solo. Além disso, também a caracterização e presença dos elementos metálicos na solução do solo e no lixiviado.



5 RESULTADOS E ANÁLISES

Serão apresentados, neste capítulo, os resultados da fase experimental, desenvolvida em campo e laboratório, e uma breve análise desses dados. Uma análise mais detalhada será apresentada no capítulo 6.

A caracterização geotécnica e química do solo, a granulometria a laser da fração fina e a descrição dos seis perfis investigados fazem parte da primeira etapa. A composição química dos elementos maiores identificados por Fluorescência de Raio X e a mineralogia avaliada por Difração de Raio X – DRX, Análise Térmica Diferencial – ATD e Análise Termo-gravimétrica – ATG serão reveladas na segunda etapa. Em seguida serão apresentados os teores, total e relativo a cada fase extraída, dos metais pesados presentes no solo, obtidos por meio de extrações total e seqüencial segundo método de BCR (2001) e suas análises quantitativas por Espectrofotômetro de Absorção Atômica – EAA. Por fim será mostrado o conjunto dos resultados das macro e micro-análises realizadas em microscópio ótico, Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV acoplado a Sonda de Energia Dispersiva – EDS e Microscópio Eletrônico de Transmissão - MET.

É importante lembrar que o poço P3 é o local de referência ou fundo geoquímico para as análises de solo e solução do solo (água livre do solo), por estar fora da zona de percolação do

lixiviado. Os poços P2, P4, P5, P9 e P11 estão no caminho da passagem subterrânea e superficial do lixiviado, identificado pela pluma de contaminação.

5.1 Caracterização geotécnica e granulometria a laser

5.1.1 Caracterização geotécnica

Na Tabela 5.1 encontram-se os índices físicos obtidos da caracterização geotécnica realizada nos seis perfis investigados e a relação silte/argila usada para caracterizar o horizonte B latossólico, segundo critérios da EMBRAPA (1999).

Nos seis perfis os valores dos pesos específicos (seco e natural), da umidade de campo, do índice de vazios e a da porosidade foram muito próximos e não mostraram uma tendência ao longo da profundidade.

Como esperado, dos resultados verifica-se o baixo peso específico aparente, consequência da estrutura altamente porosa, e elevado peso específico dos sólidos uma vez que minerais de Fe estão presentes em grande parte da composição do solo.

Por meio das porcentagens de ocorrência de cada fração granulométrica, realizada com defloculante, observa-se que os teores de argila variam em torno de 50 a 70 %, seguido pela segunda maior fração o silte, 14 a 50 %, e a areia fina, 8 a 44 %, fazendo parte da terceira fração em ocorrência.

Da classificação granulométrica, segundo a porcentagem de ocorrência de cada fração obtida nos ensaios com uso de defloculante, a textura do solo, em sua maioria, é de uma argila siltosa exceto para o último metro dos poços que passa a ser silte argiloso ou arenoso. Por outro lado, quando se observa os resultados dos ensaios de granulometria sem o uso do defloculante a

textura do solo, ao longo dos perfis, passa a ser um silte arenoso com três exceções (P9-0.5, P11-0.5 e P11-2.0), que apresentam textura de um silte argiloso.

Nos dois primeiros metros do P2 os pesos específicos (seco e natural), e os teores de areia fina ao longo do perfil são maiores quando comparados aos outros perfis, enquanto a argila está em menor quantidade neste perfil. Estes resultados estão relacionados ao fato do P2 ser truncado e mostrar maior perturbação por estar ao lado de uma via de acesso ao depósito de RSU.

Um dos critérios da EMBRAPA (1999) para classificar um horizonte como latossólico é a relação silte/argila, com base nos ensaios com defloculante, que deve ser igual ou menor a 0,7. Da Tabela observa-se que relação silte/argila é igual ou menor a 0,7 em todas as cotas do P4, até a penúltima cota dos poços P3, P5, P9 e P11 e nas três primeiras cotas do P2.

5.1.2 Granulometria a laser

As amostras dos poços P3 e P11 tiveram a sua textura avaliada pela técnica de granulometria a laser, para a fração menor que 2 μm , com o objetivo de auxiliar nas análises dos perfis.

As Figuras 5.1 e 5.2 mostram os resultados da granulometria a laser na forma de curvas, em que no eixo das abscissas tem-se o diâmetro das partículas em μm e no eixo das ordenadas tem-se volume em %. Nota-se que as curvas são multimodais e com três picos predominantes aproximadamente em 0,10 μm , 0,35 μm e 0,80 μm .

Nas amostras correspondente à profundidade de 0,5 m e 7 m dos dois perfis, aparece um pico principal próximo a 0,10 μm mostrando que os minerais com este diâmetro são os mais

abundantes. Nas profundidades intermediárias o pico de 0,80 μm é o principal na fração menor que 2 μm .

Tabela 5.1 – Características físicas das amostras do solo

Amostra	γ (kN/m ³)	γ_d (kN/m ³)	γ_s (kN/m ³)	w (%)	e	Granulometria com defloculante (%)					Granulometria sem defloculante (%)					Relação silte/argila
						Argila	Silte	Areia F	Areia M	Areia G	Argila	Silte	Areia F	Areia M	Areia G	
P2-0,8	16,9	12,0	32,0	40,7	1,7	42	25	20	12	5	7	70	17	5	2	0,6
P2-2	18,1	13,1	31,3	37,9	1,4	52	27	20	2	0	2	66	30	2	0	0,5
P2-4	17,2	12,6	29,5	36,5	1,3	47	35	17	1	0	14	74	11	1	0	0,7
P2-5,5	17,5	13,4	30,1	31,0	1,3	31	27	39	3	0	10	72	16	2	0	0,9
P2-7	17,4	11,9	30,0	45,9	1,5	18	36	44	1	0	6	74	18	2	0	2,0
P3-0,5	16,2	11,5	29,7	40,5	1,6	75	16	8	1	0	11	67	21	1	0	0,2
P3-2	14,3	10,1	31,4	41,8	2,1	55	26	18	1	0	0	60	39	1	0	0,5
P3-4	15,0	10,6	33,8	41,0	2,2	55	20	24	1	0	0	70	28	2	0	0,4
P3-6	15,4	10,9	30,0	40,7	1,7	49	35	15	1	0	0	77	22	1	0	0,7
P3-7	15,2	10,6	30,1	43,8	1,8	28	50	21	1	0	0	72	27	1	0	1,8
P4-0,5	15,4	11,3	32,6	36,5	1,9	60	27	12	1	0	2	60	37	1	0	0,5
P4-2	14,2	10,2	29,6	39,4	1,9	74	17	8	1	0	1	83	15	1	0	0,2
P4-4	14,9	11,0	30,6	35,6	1,8	71	14	14	1	0	2	72	27	1	0	0,2
P4-7	14,9	10,8	30,4	37,5	1,8	56	28	15	1	0	0	66	33	1	0	0,5
P5-0,5	15,7	11,4	31,1	38,2	1,7	49	31	19	1	0	27	43	28	2	0	0,6
P5-2	17,1	12,0	30,8	42,4	1,6	50	24	22	4	0	0	74	23	2	1	0,5
P5-3,5	16,9	12,1	31,7	40,2	1,6	60	25	12	2	1	2	78	17	2	1	0,4
P5-5,5	19,2	14,4	28,5	33,5	1,0	75	16	8	1	0	9	74	16	1	0	0,2
P5-7	18,0	12,4	30,3	45,0	1,4	26	33	39	2	0	0	62	36	2	0	1,3
P9-0,5	s.a.i	s.a.i	30,4	33,3	s.a.i	72	16	11	1	0	11	86	2	1	0	0,2
P9-2	s.a.i	s.a.i	29,4	37,0	s.a.i	68	19	12	1	0	0	74	25	1	0	0,3
P9-4	s.a.i	s.a.i	30,6	34,6	s.a.i	52	13	35	0	0	5	79	15	1	0	0,3
P9-5	s.a.i	s.a.i	30,5	35,7	s.a.i	34	24	41	1	0	0	65	34	1	0	0,7
P9-7	s.a.i	s.a.i	30,6	40,5	s.a.i	26	36	37	1	0	0	50	48	2	0	1,4
P11-0,5	16,2	12,0	33,3	35,2	1,8	52	35	12	1	0	34	36	28	2	0	0,7
P11-2	14,9	10,5	30,8	41,5	1,9	71	19	14	1	0	16	76	7	1	0	0,3
P11-3	14,6	10,5	31,1	39,5	2,0	64	26	9	1	0	5	77	17	1	0	0,4
P11-5	17,0	12,1	31,2	40,0	1,6	52	35	12	1	0	10	72	17	1	0	0,7
P11-7	s.a.i	s.a.i	31,5	35,5	s.a.i	45	36	17	1	0	3	67	28	2	0	0,8

s.a.i - sem amostra indeformada ,argila < 0,002 mm, silte 0,002 a 0,06 mm; areia fina 0,06 a 0,2mm; areia média 0,2 a 0,6mm e areia grossa 0,6 a 2,0mm
 F - fina; M - média; G - Grossa

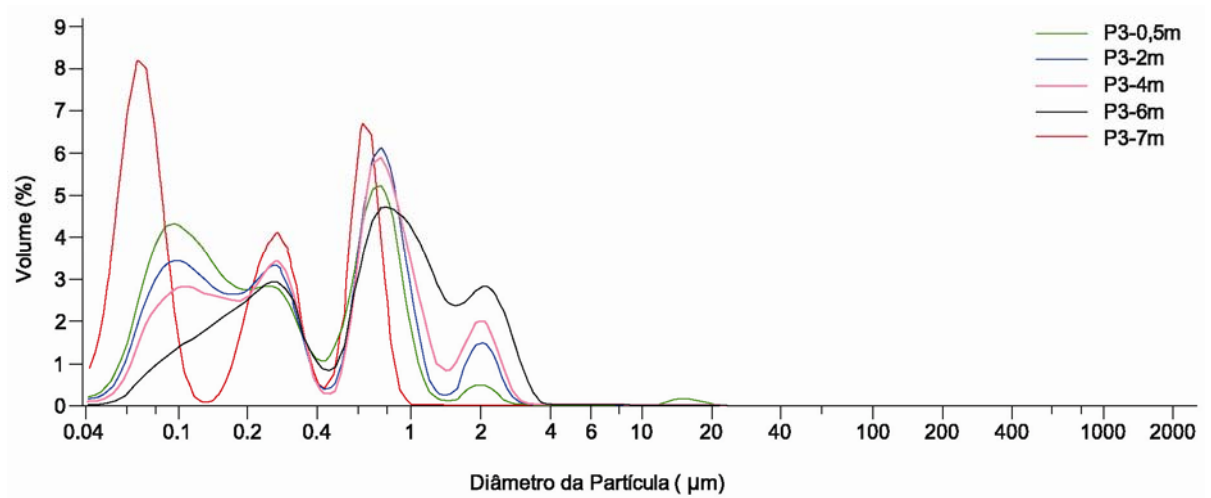


Figura 5.1 - Resultado da granulometria a laser das amostras de solo do poço P3

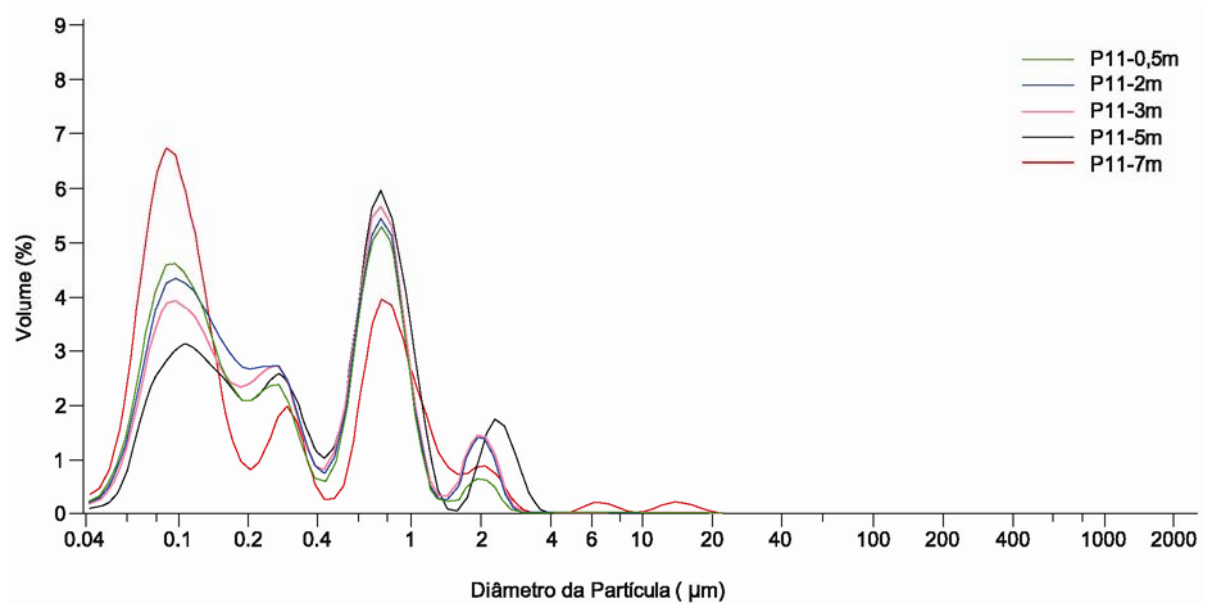


Figura 5.2 - Resultado da granulometria a laser das amostras de solo do poço P11

5.2 Caracterização química

Os resultados das análises de CTC e da composição química realizadas para os perfis de solo encontram-se na Tabela 5.2. Os valores de pH em água, na maioria das amostras, estão acima de 6. Nos poços P3 e P4 o pH diminui com a profundidade deixando o solo mais ácido ao longo do perfil e, nos poços P2 e P5, o solo está moderadamente ácido, não apresentando variação significativa ao longo do perfil. Em SP9 e P11 o pH varia até mais de uma unidade, tornando o solo mais ácido em SP9 e mais básico em P11, com a profundidade. A classificação usada para acidez do solo foi segundo a EMBRAPA (1999).

O ΔpH das amostras é negativo e está entre -0,2 a -1,4, exceto nas amostras P11-2 que é nulo e P3-4 e P4-7 que são positivos. Todos os valores de ponto de carga zero – PCZ são mais baixos que o pH e estão entre o PCZ da caulinita e da magnetita, 4,6 a 6,5, respectivamente (MEURER et al., 2004).

Os valores de CTC a 0,5m são maiores quando comparados as amostras seguintes, que estão à 2m, mas voltam a crescer com a profundidade. Somente para o P11 e P4 houve uma diminuição com a profundidade da CTC. O maior valor de CTC a 0,5 m foi no poço P11

Com relação aos teores de matéria orgânica observa-se que a maior concentração foi encontrada a 0,5m metro, considerada elevada, e isto se deve a maior atividade biológica realizada nas camadas superficiais. Em P4, P5 e P11 ocorrem os maiores teores em matéria orgânica. Nota-se ainda que estes poços estão localizados na zona atingida pela pluma de contaminação, segundo a superfície definida pelo método geofísico de resistividade (Capítulo 3).

Tabela 5.2 – Características químicas do solo

Amostra	pH			Δ pH	PCZ	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Al ⁺³	H ⁺² Al ⁺³	K ⁺	CTC (cmolc.dm ⁻³)	CTCefetiva (cmolc.dm ⁻³)	P (cmolc.dm ⁻³)	C (g.Kg ⁻¹)	Mat.Org. (g.Kg ⁻¹)
	(CaCl ₂)	(H ₂ O)	(KCl)			(cmolc.dm ⁻³)									
P2-0,8	6	6,7	5,7	-1	4,7	7,7	3,2	0	3,4	0,3	14,6	11,2	4,7	4,8	8,2
P2-2	6	6,4	5,7	-0,7	5	7,3	3,2	0	3,2	0,3	13,9	10,8	7,1	1,2	2,0
P2-4	6	6,6	5,4	-1,2	4,2	10,0	4,2	0	2,9	0,3	17,5	14,5	5,5	0,8	1,4
P2-5,5	5,9	6,5	5,4	-1,1	4,3	10,5	5,0	0	3,2	0,3	18,9	15,7	7,3	1,5	2,5
P2-7	6	6,8	5,4	-1,4	4	11,9	6,0	0	3,2	0,3	21,3	18,1	6	1,1	1,8
P3-0,5	6	6,2	5,6	-0,6	5	5,9	1,9	0	3,2	0,1	11,0	7,8	3,8	4,9	8,5
P3-2	6,2	6,3	5,9	-0,4	5,5	4,2	1,7	0	2,7	0,4	9,0	6,3	2,3	2,1	3,6
P3-4	5,9	5,6	5,7	0,1	5,8	3,0	1,9	0	2,9	0,1	7,9	4,9	2,4	1,0	1,7
P3-6	4,2	4,9	4,1	-0,8	3,3	0,6	0,7	3,0	14,1	0,2	15,5	4,4	2,5	0,9	1,6
P3-7	4,1	5	4,1	-0,9	3,2	0,3	0,2	3,1	15,2	1,0	16,5	4,5	3,7	0,8	1,4
P4-0,5	6,1	6,9	5,9	-1	4,9	6,9	2,1	0	2,9	1,0	13,0	10,0	3,3	12,3	21,1
P4-2	6,4	6,9	6,1	-0,8	5,3	4,9	0,9	0	2,5	1,7	10,0	7,5	4,9	3,2	5,4
P4-4	6,3	6,5	6	-0,5	5,5	4,1	1,6	0	2,7	0,1	8,5	5,8	5,5	1,2	2,1
P4-7	5,8	5,5	5,8	0,3	6,1	2,7	2,3	0	2,7	0,1	7,8	5,1	3,5	0,8	1,4
P5-0,5	6	6,5	5,7	-0,8	4,9	9,7	2,9	0	3,7	1,1	17,3	13,7	4,4	18,0	31,0
P5-2	5,6	5,9	5,4	-0,5	4,9	7,8	2,6	0	4,0	0,3	14,6	10,6	6,4	6,8	11,7
P5-3,5	5,6	5,7	5,5	-0,2	5,3	6,2	3,2	0	3,7	0,3	13,3	9,6	3,6	2,5	4,3
P5-5,5	6	6,5	5,6	-0,9	4,7	6,4	3,9	0	3,2	0,2	13,6	10,5	14,7	1,3	2,3
P5-7	6	6,7	5,3	-1,4	3,9	20,3	7,6	0	3,2	0,6	31,7	28,5	10	1,1	1,8
SP9-0,5	6	6,5	5,9	-0,6	5,3	3,5	2,0	0	2,7	2,5	10,7	8,0	3,1	4,3	7,4
SP9-2	6,8	6,9	6,7	-0,2	6,5	6,5	2,2	0	2,4	2,2	13,2	10,8	2,9	5,9	10,1
SP9-4	6,4	6,8	6,3	-0,5	5,8	3,5	1,6	0	2,5	1,5	9,1	6,6	1,3	2,8	4,8
SP9-5	6,3	6,8	6	-0,8	5,2	3,0	1,5	0	2,5	1,1	8,1	5,6	1,5	1,7	2,9
SP9-7	4,3	6,9	6,1	-0,8	5,3	0,9	1,8	1,5	7,8	0,3	10,7	4,5	4,7	1,2	2,0
P11-0,5	6,4	6,5	6,2	-0,3	5,9	8,2	3,9	0	2,9	6,1	21,1	18,1	5,3	16,8	28,9
P11-2	5,6	5,6	5,6	0	5,6	5,0	2,8	0	4,0	5,4	17,2	13,2	5,6	4,4	7,5
P11-3	6,9	7,4	7	-0,4	6,6	4,3	2,2	0	2,4	5,6	14,5	12,1	4	4,7	8,2
P11-5	6,9	7,1	6,7	-0,4	6,3	4,3	2,1	0	2,4	4,9	13,7	11,3	5,1	4,4	7,5
P11-7	7	7,7	6,8	-0,9	5,9	1,9	1,2	0	2,2	5,1	10,3	8,1	13,6	1,9	3,2

5.3 Análise química por fluorescência de raio-X

Foi realizada a fluorescência de raio-X nas amostras dos perfis e também em uma amostra da rocha matriz. A Tabela 5.3 mostra os óxidos dos elementos maiores que fazem parte da composição do solo e da rocha matriz, em porcentagem. Os teores dos elementos ferro, alumínio e silício são predominantes e coerentes com os de um latossolo.

Os teores de Fe_2O_3 , TiO_2 e Al_2O_3 apresentam comportamento inverso ao teor de óxido de SiO_2 ao longo dos perfis, evidenciando o intemperismo sofrido pelo solo, resultado da decomposição da rocha e por consequência da transformação de sua composição química. O fósforo é o elemento que apresenta a menor variação, às vezes nula, entre a rocha e os horizontes do solo, enquanto o alumínio chega a dobrar de valor em alguns perfis.

Tabela 5.3 – Composição química das amostras de solo e rocha segundo resultados da fluorescência de raio X

Amostra	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	P.F. (%)
P2-0,8	20,5	0,3	32,6	0,2	0,3	0,8	< 0,1	0,3	30,2	4	10,1
P2-2	23,8	0,2	27,7	0,1	0,3	0,4	< 0,1	0,3	33,2	3,6	9,8
P2-4	24,1	0,4	24,4	0,3	0,7	0,3	< 0,1	0,2	36,5	2,8	9,9
P2-5,5	24,5	0,4	23	0,2	0,8	0,3	< 0,1	0,2	37,4	2,7	10,2
P2-7	24,3	0,4	21,8	0,3	1,0	0,3	< 0,1	0,2	38,4	2,4	10,1
P3-0,5	27,9	0,2	23,4	0,1	0,2	0,2	< 0,1	0,2	34,6	3	10,5
P3-2	26,2	0,2	26,8	0,1	0,3	0,2	< 0,1	0,2	31,3	4,1	9,9
P3-4	25,3	0,1	29,4	0,1	0,3	0,2	< 0,1	0,2	32,6	3,7	7,4
P3-6	26	0,0	25,2	0,1	0,3	0,2	< 0,1	0,2	34,3	3,5	10,1
P3-7	25,9	0,0	23,7	0,2	0,4	0,2	< 0,1	0,2	34,7	3	10,6
P4-0,5	22,9	0,4	28,5	0,1	0,2	0,5	< 0,1	0,2	30,2	5,1	11,0
P4-2	26,4	0,2	25,4	0,1	0,3	0,3	< 0,1	0,2	32,8	3,9	9,5
P4-4	26,8	0,1	26,2	0,1	0,2	0,2	< 0,1	0,2	32,3	4,2	9,6
P4-7	27,1	0,1	26,7	0,1	0,3	0,1	< 0,1	0,2	32,3	4,3	9,0
P5-0,5	21,1	0,4	28	0,2	0,4	0,5	< 0,1	0,3	33,1	4,6	11,3
P5-2	22,2	0,2	28,1	0,1	0,3	0,6	< 0,1	0,2	32,7	4,2	10,0
P5-3,5	23,4	0,2	28,2	0,1	0,3	0,6	< 0,1	0,2	32,2	3,9	10,2
P5-5,5	24,9	0,2	26,1	0,1	0,4	0,4	< 0,1	0,2	34,5	4	9,1
P5-7	21,7	0,6	21,6	0,3	0,9	0,3	< 0,1	0,2	41,3	2,9	9,6
SP9-0,5	26,5	0,1	26,1	0,2	0,3	0,2	< 0,1	0,2	31,4	4,1	10,3
SP9-2	25,1	0,3	27,7	0,2	0,2	0,2	< 0,1	0,2	30,3	4,7	10,1
SP9-4	26,4	0,2	27,6	0,2	0,3	0,2	< 0,1	0,2	29,8	4,7	10,3
SP9-5	25,8	0,1	27,6	0,1	0,3	0,2	< 0,1	0,2	31,2	4,3	9,8
SP9-7	22,2	0,2	26,6	0,1	0,4	0,3	< 0,1	0,2	35,5	3,9	9,5
P11-0,5	20,0	0,3	31,4	0,4	0,4	0,5	< 0,1	0,3	29,5	6,5	10,0
P11-2	25,7	0,2	25,7	0,4	0,2	0,4	< 0,1	0,2	32,4	4,4	9,9
P11-3	25,1	0,2	26,2	0,4	0,3	0,3	< 0,1	0,2	33,4	4,3	9,7
P11-5	24,6	0,1	26,3	0,4	0,2	0,2	< 0,1	0,2	33,2	4,7	9,8
P11-7	24,7	0,1	26,7	0,3	0,2	0,2	< 0,1	0,3	32,3	4,8	10,6
Rocha	13,7	9,0	15,4	1,0	3,8	0,2	2,5	0,3	51,8	2,2	1,0

P.F. - Perda ao fogo

5.4 Caracterização mineralógica por difração de raio-X, ATD e ATG

5.4.1 Mineralogia por difração de raio-X

Os difratogramas de raio-X da fração < 2 µm obtidos para amostras dos poços P3e P11 estão apresentados nas Figuras 5.3 e 5.4. Observa-se nestes difratogramas um pico principal que é da caulinita e um outro pico a 14,18 Å da vermiculita.

No Apêndice 3 encontram-se difratogramas de amostras totais onde foi observada a ocorrência de outros minerais. A mineralogia descrita pela difração de raio-X revela a presença abundante da argila caulinita (mineral do tipo 1:1) e seu pico é o principal em todas as amostras. O quartzo e a gipsita foram identificados em quase todos os difratogramas. Foram encontrados também óxidos de ferro sob as formas de hematita, magnetita e goethita, como importante constituinte da fração argila.

Foram realizados DRX nas amostras onde houve a separação da fração $< 2 \mu\text{m}$ o pré-tratamento com adição de glicol ou aquecimento, com objetivo de verificar a presença de argilas expansivas tipo 2:1, porque picos próximos a 14 \AA foram identificados em algumas amostras, como pode ser observado na Figuras 5.3 e 5.4. Em nenhum caso foi detectada a presença de argilo-minerais expansivos, confirmando o alto grau de intemperismo dos perfis de Latossolo da área.

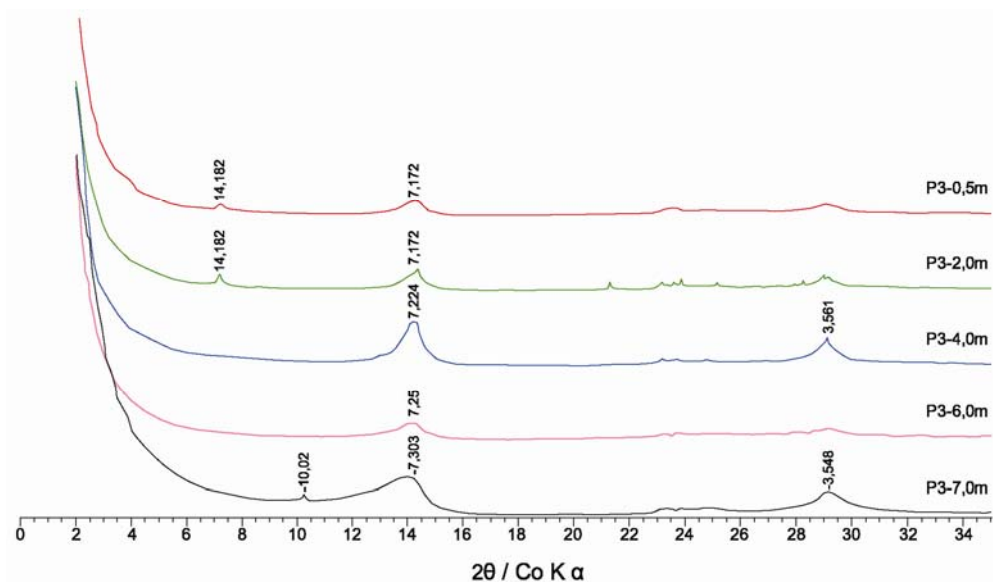


Figura 5.3 - Difratogramas das amostras de solo do poço P3

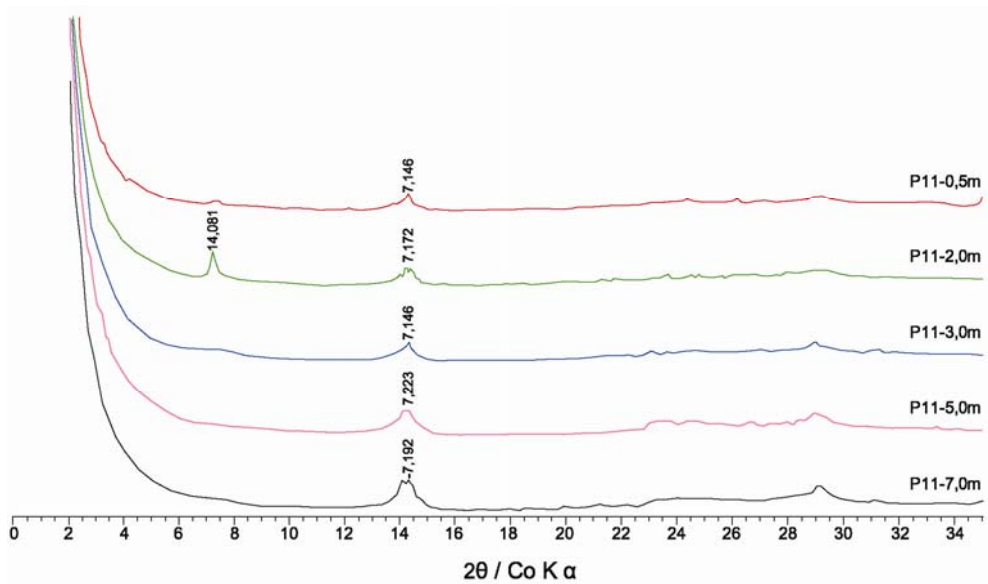


Figura 5.4 - Difratomogramas das amostras de solo do poço P11

5.4.2 Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (ATG)

As curvas obtidas por meio da avaliação semi-quantitativa da composição mineralógica, nas análises TD e TG estão (Apêndice 4) e apresentaram três picos para maioria das amostras ensaiadas. Em todos os casos aparecem picos endotérmicos próximos à temperatura de 100 °C, 300 °C e 540 °C, atribuídos respectivamente à saída de água, às perdas de massa da gibsita e da caulinita.

A partir das porcentagens de perdas de massa, obtidas da curva termogravimétrica, calculou-se a porcentagem de ocorrência de cada mineral identificado. Em média na composição das amostras foram previstos cerca de 7 % de água, 3 % de gibsita quando identificado o seu pico, 40 % a 50 % de caulinita e o restante, para completar 100 %, foram admitidos ser os óxidos de ferro (goethita, hematita e magnetita) e pequena presença de quartzo.

5.5 Avaliação dos elementos metálicos

Da avaliação dos metais (Cu, Zn, Co, Mn e Fe) realizada nos poços P3, local de referência, P4 e P11, ambos no centro da pluma de contaminação, foram obtidos os teores dos elementos nas etapas E1 e E2 da extração seqüencial por BCR (2001) e na digestão total – DT respectivamente metais na forma lábil (trocável + ligado a carbonato), facilmente redutível (ligado a óxidos e Fe e Mn) e residual (na rede cristalina). Nas Tabelas 5.4 a 5.8 encontram-se os valores médios dos elementos, o desvio padrão e o coeficiente de variação, para cada amostra, além dos valores em porcentagem das etapas E1 e E2, em relação aos teores totais obtidos da DT. As Figuras 5.5, 5.6, 5.8, 5.10 e 5.15 mostram os teores dos metais versus a profundidade dos perfis, para cada poço separadamente e por fim, nas Figuras 5.7, 5.9, 5.11 e 5.13 têm-se as porcentagens dos teores dos metais das etapas E1 e E2 em relação a DT.

5.5.1 Ferro

A Tabela 5.4 e a Figura 5.5 mostram que o teor total de Fe no solo, para todos os poços e ao longo dos perfis é elevado. Mas os teores de Fe nas etapas E1 e E2 são insignificantes, menor que 2 g/kg, quando comparado com o teor total que é acima de 140 g/kg, confirmando que os extratores usados das etapas E1 e E2 não foram eficientes, pois cerca de 99 % do Fe foi dissolvido somente após digestão total como se vê na Tabela 5.4.

Nas alíquotas dos extratos de E1 os teores de Fe estão abaixo de 0,1 % e para E2 os teores são em média 0,4 e 0,9 % para P3 e P11, respectivamente, em referência aos teores totais. Em todos os perfis os maiores teores Fe correspondem à cota 0.5 m dos perfis.

Tabela 5.4 – Teores de Fe em E1, E2 e DT e seus respectivos valores de média, desvio padrão e coeficiente de variação

Fe		ETAPA 1				ETAPA 2				DIGESTÃO TOTAL		
Poços	Profundidade (m)	Média (mg/kg)	Desvio Padrão	CV (%)	E1/Total (%)	Média (mg/kg)	Desvio Padrão	CV (%)	E2/Total (%)	Média (mg/kg)	Desvio Padrão	CV (%)
P3	0,5	83,2	8,6	10	0	728,0	12,4	2	1	143.703,4	11.713,4	8
	2,0	69,4	5,3	8	0	584,8	54,3	9	0	167.149,0	3.094,8	2
	4,0	75,1	9,2	12	0	272,8	29,4	11	0	145.335,1	4.763,6	3
	6,0	63,1	27,4	43	0	216,0	14,7	7	0	134.330,0	1.022,4	1
	7,0	35,2	8,6	24	0	420,4	49,2	12	0	122.010,6	10.299,1	8
P4	0,5	126,3	10,4	8	0	1257,6	29,4	2	1	168.498,8	3.611,7	2
	2,0	106,8	11,2	11	0	1027,2	72,4	7	1	153.235,5	8.255,5	5
	4,0	126,0	17,0	13	0	828,8	5,7	1	1	155.606,1	20.479,4	13
	7,0	170,9	13,2	8	0	205,6	0,0	0	0	140.517,9	11.871,0	8
P11	0,5	65,3	0,3	1	0	1415,6	56,0	4	1	179.916,0	4.987,3	3
	2,0	48,2	2,6	5	0	1327,2	2,3	0	1	155.853,5	929,2	1
	3,0	67,2	9,6	14	0	1332,0	18,1	1	1	169.489,7	2.786,0	2
	5,0	83,4	5,6	7	0	969,2	6,2	1	1	159.915,9	6.638,6	4
	7,0	73,6	24,7	34	0	1189,6	66,8	6	1	165.898,8	3.240,1	2

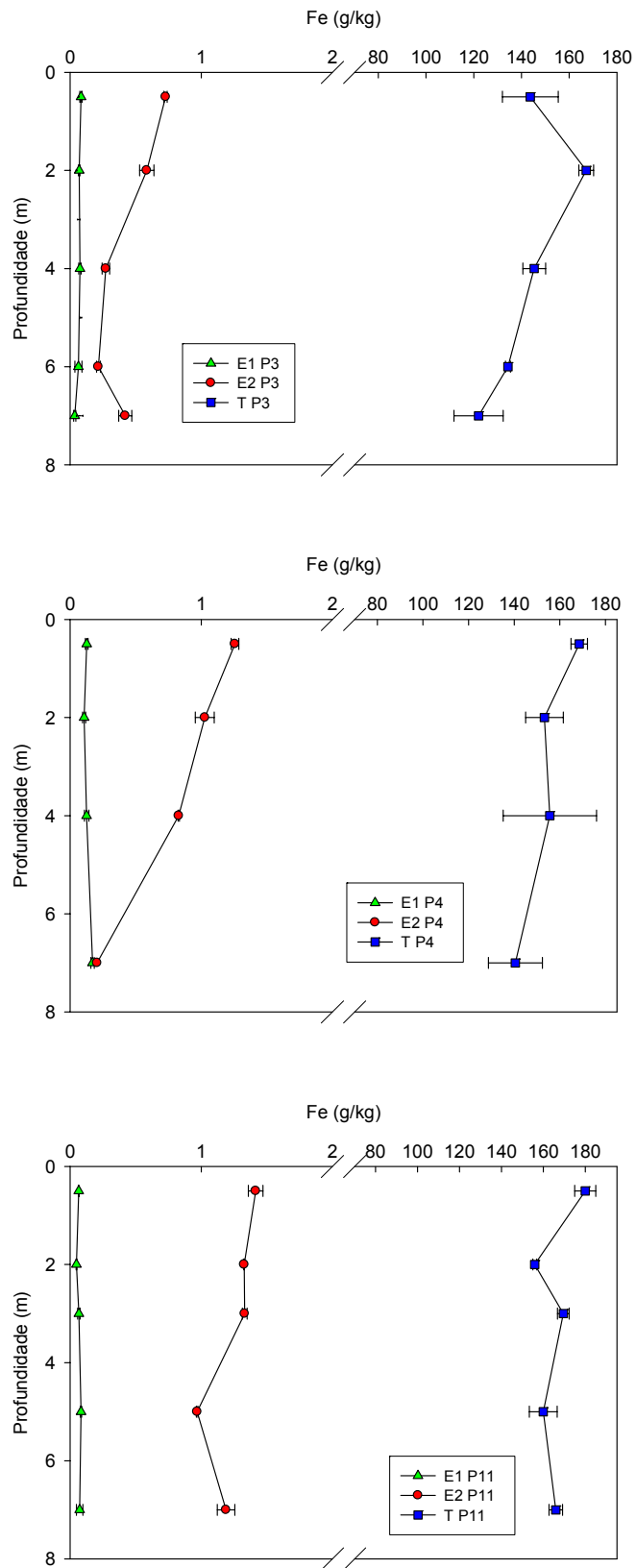


Figura 5.5 - Comportamento do Fe ao longo da profundidade nas etapas E1, E2 e DT

5.5.2 Manganês

Na Tabela 5.5 vê-se na etapa E1 que os teores de Mn são muito baixos nos poços P3 e P4, mas para o poço P11 os teores são mais elevados, principalmente nas profundidades iniciais. O elevado teor de Mn total está relacionado ao fundo geoquímico, uma vez que o basalto na região da área do depósito de RSU é uma rocha ferromagnésiana.

Os teores de manganês não apresentam tendência de comportamento ao longo dos perfis assim como entre os poços (Figura 5.6).

Na Figura 5.7 nota-se que nos extratos E1 cerca de 1 % no P3 e de 6 a 29% no P11 do teor total foram extraídos e os maiores teores Mn, nesta etapa, correspondem à cota 0,5 m dos perfis.

Em geral os teores de Mn seguem a seguinte ordem decrescente nas três etapas DT>E2>>E1 e para os perfis P11>P4>P3.

Tabela 5.5 – Teores de Mn em E1, E2 e DT e seus respectivos valores de média, desvio padrão e coeficiente de variação

Poços	Mn Profundidade (m)	ETAPA 1				ETAPA 2				DIGESTÃO TOTAL		
		Média (mg/kg)	Desvio Padrão	CV (%)	E1/Total (%)	Média (mg/kg)	Desvio Padrão	CV (%)	E2/Total (%)	Média (mg/kg)	Desvio Padrão	CV (%)
P3	0,5	27,0	0,1	0	2	630,4	36,2	6	55	1.144,2	256,7	22
	2,0	18,4	1,0	6	1	681,6	196,9	29	46	1.477,6	36,6	2
	4,0	8,0	0,5	6	1	180,0	41,9	23	17	1.034,0	20,7	2
	6,0	7,0	0,4	5	1	158,0	58,3	37	22	717,7	34,3	5
	7,0	13,4	1,3	10	1	727,2	78,1	11	57	1.268,0	80,9	6
P4	0,5	29,3	0,3	1	1	1.657,6	20,4	1	67	2.460,0	180,0	7
	2,0	19,2	0,9	5	2	701,2	74,1	11	57	1.220,1	129,5	11
	4,0	43,8	0,5	1	4	425,6	18,1	4	36	1.166,3	33,1	3
	7,0	15,0	0,1	1	2	28,8	3,4	12	5	611,7	21,4	4
P11	0,5	1.041,2	4,0	0	33	1.212,4	110,3	9	38	3.184,9	114,4	4
	2,0	369,6	9,1	2	16	1.135,2	10,2	1	51	2.246,0	2,7	0
	3,0	446,2	34,8	8	21	675,2	10,2	2	31	2.156,3	56,9	3
	5,0	74,4	22,1	30	7	220,8	48,6	22	20	1.121,8	67,8	6
	7,0	290,8	1,1	0	14	1.063,6	168,0	16	50	2.129,3	108,7	5

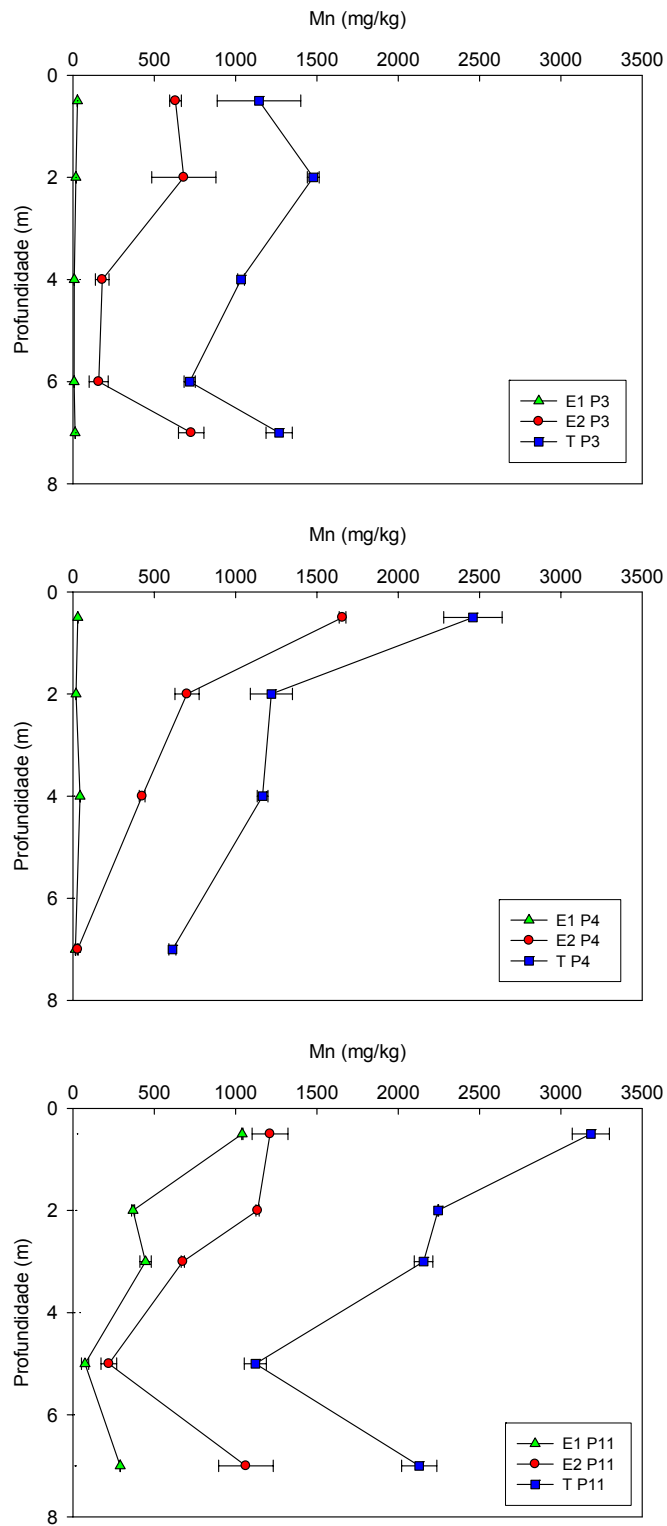


Figura 5.6 - Comportamento do Mn ao longo da profundidade nas etapas E1, E2 e DT

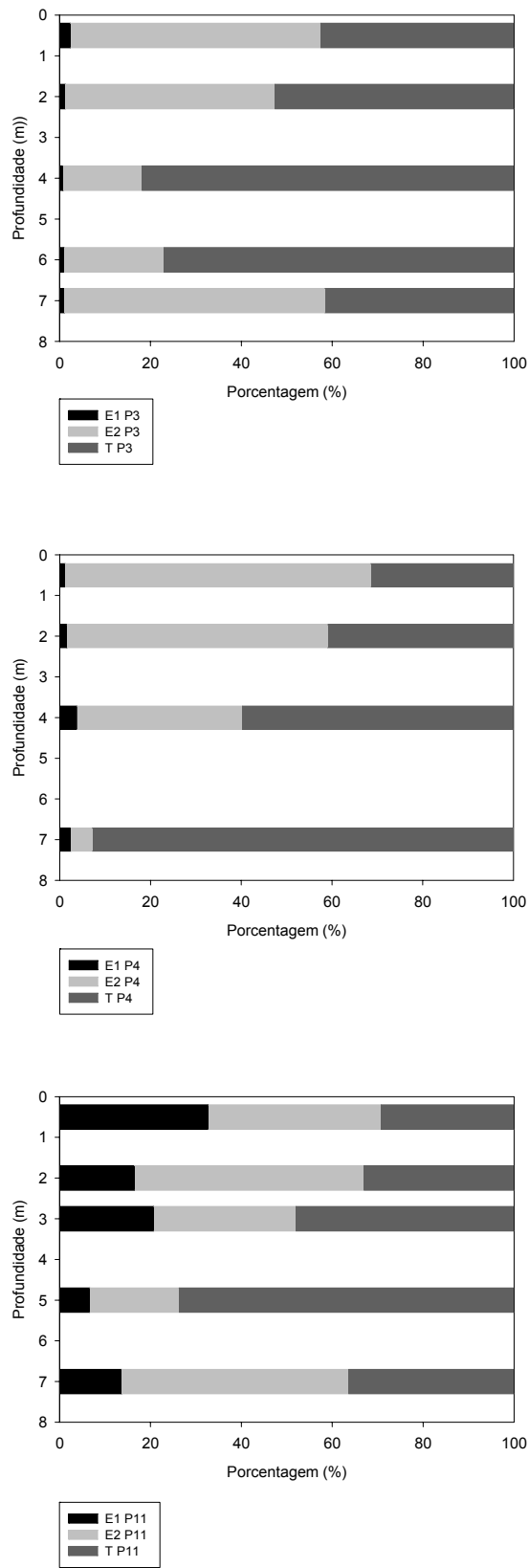


Figura 5.7 - Porcentagem do Mn nas etapas E1, E2 e DT

5.5.3 Cobre

Para o Cu, os teores seguem a seguinte ordem decrescente nas três etapas DT>E2>E1 e para os perfis P11>P4>P3 (Tabela 5.6). Os teores de Cu na etapa E1 a 0,5 m, ou seja, na forma lábil, em P11 e P4 são maiores que em P3. Em P11 a 0,5 m tanto E1 quanto E2 são maiores quando comparados aos outros poços (Figura 5.8).

Em geral cerca de 10% ou menos do teor total de Cu foram extraídos nas etapas E1 e E2 sendo a forma redutível maior em relação a lábil (Figura 5.9).

Tabela 5.6 – Teores de Cu em E1, E2 e DT e seus respectivos valores de média, desvio padrão e coeficiente de variação

Poços	Cu		ETAPA 1				ETAPA 2				DIGESTÃO TOTAL		
	Profundidade (m)	Média (mg/kg)	Desvio Padrão	CV (%)	E1/Total (%)	Média (mg/kg)	Desvio Padrão	CV (%)	E2/Total (%)	Média (mg/kg)	Desvio Padrão	CV (%)	
P3	0,5	8,4	0,1	2	2	19,8	0,3	2	6	347,1	1,6	0	
	2,0	5,1	0,2	4	1	12,2	1,6	13	3	354,3	4,5	1	
	4,0	5,1	0,3	6	2	7,1	0,2	3	2	330,4	1,7	1	
	6,0	17,6	1,0	6	6	17,7	3,3	19	6	275,6	2,6	1	
	7,0	33,2	0,1	0	10	42,1	0,2	1	12	346,6	2,6	1	
P4	0,5	6,0	0,0	0	2	30,6	1,5	5	8	367,8	7,3	2	
	2,0	4,8	0,2	4	1	14,9	1,1	7	4	337,9	3,9	1	
	4,0	5,5	0,1	1	2	7,4	0,2	2	2	354,9	10,2	3	
	7,0	4,7	0,1	2	1	5,1	0,1	3	1	340,5	5,2	2	
P11	0,5	10,7	0,3	3	3	32,1	1,9	6	9	372,4	0,4	0	
	2,0	11,6	0,1	1	3	20,9	0,1	0	6	375,5	6,0	2	
	3,0	6,6	0,1	2	2	20,5	0,1	0	6	353,7	9,6	3	
	5,0	8,2	0,1	1	2	19,7	0,1	1	6	350,5	2,4	1	
	7,0	11,8	0,1	1	3	22,4	1,9	8	6	373,7	3,8	1	

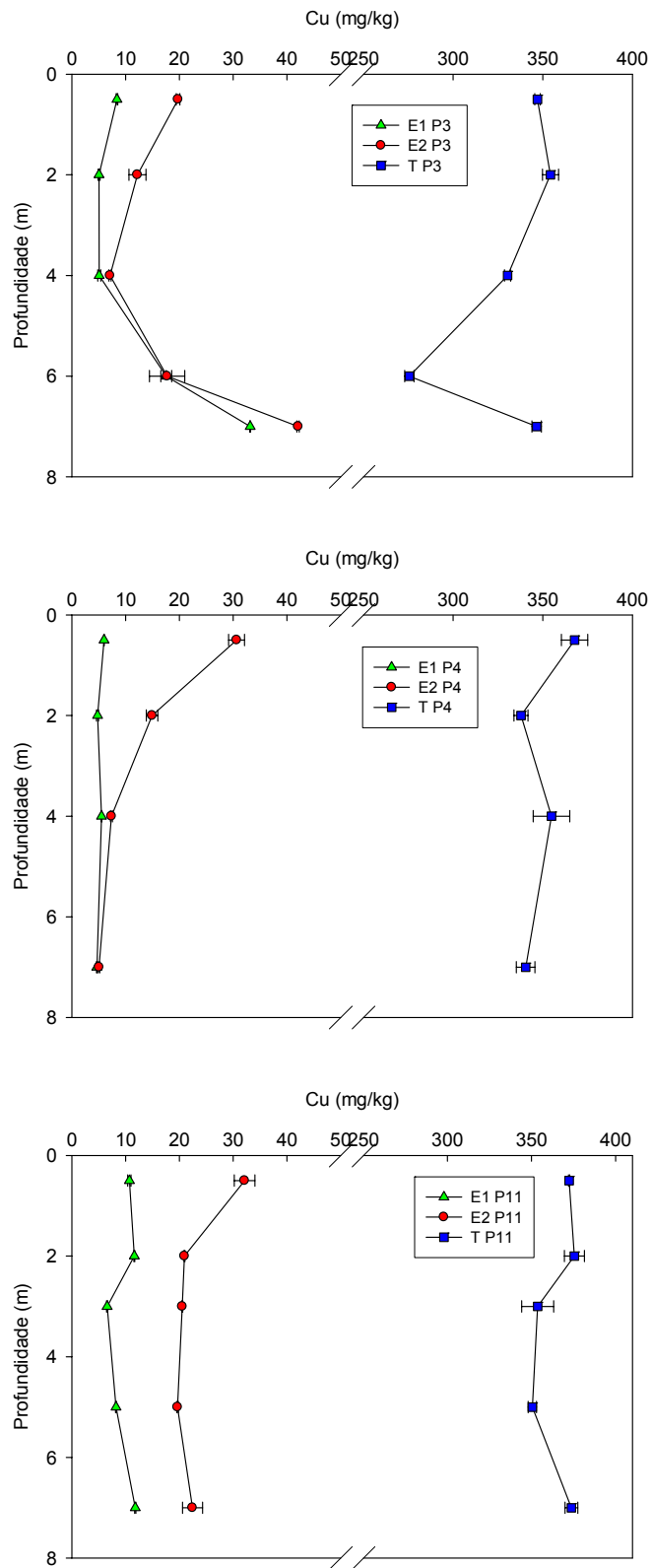


Figura 5.8 - Comportamento do Cu ao longo da profundidade nas etapas E1, E2 e DT

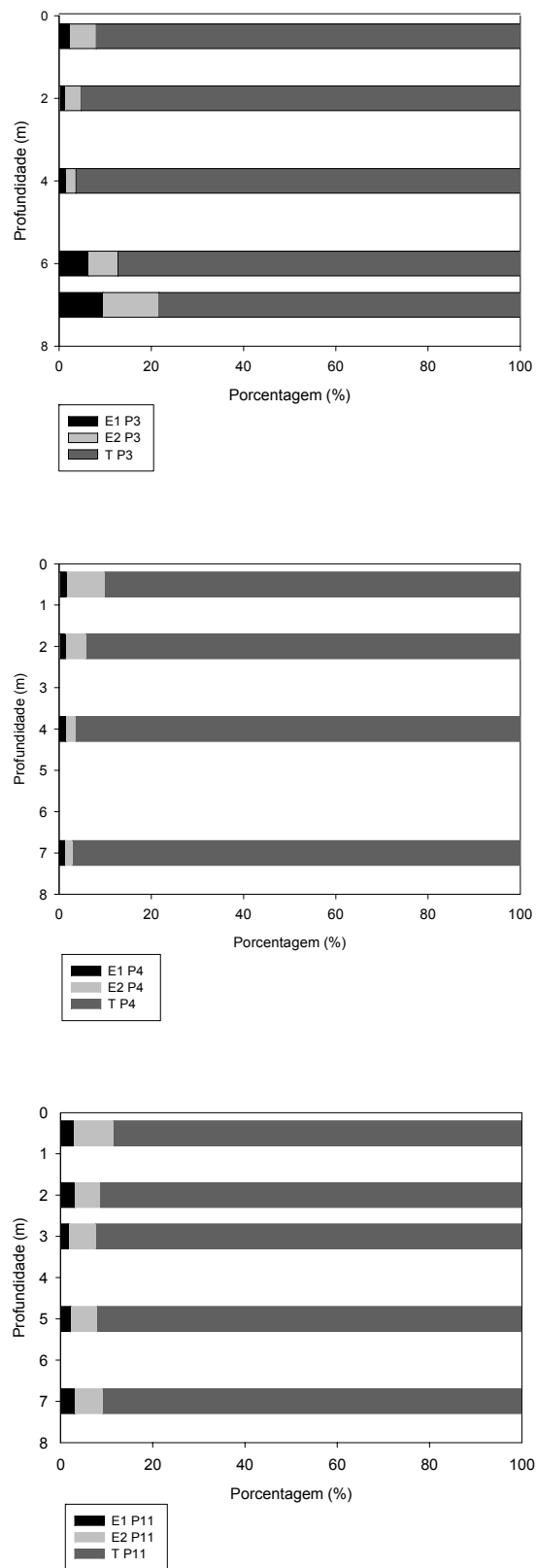


Figura 5.9 - Porcentagem do Cu nas etapas E1, E2 e DT

5.5.4 Zinco

O Zn extraído nas duas primeiras etapas está entre 0,4 a 10 mg/kg em E1 e 0,2 a 10 mg/kg (Tabela 5.7).

O poço P11 é único, no caso do Zn, a apresentar a mesma tendência de comportamento para as etapas E1, E2 e DT (Figuras 5.10 e 5.11). Para o Zn os teores na etapa E1 são um pouco maiores que em E2. Em P11 a 0,5 m estão os maiores teores de Zn para as E1 e E2.

Os teores de Zn seguem a seguinte ordem decrescente nas três etapas DT>E2~E1 e para os perfis P11>P4~P3.

Tabela 5.7 – Teores de Zn em E1, E2 e DT e seus respectivos valores de média, desvio padrão e coeficiente de variação

Poços	Zn Profundidade (m)	ETAPA 1				ETAPA 2				DIGESTÃO TOTAL		
		Média (mg/kg)	Desvio Padrão	CV (%)	E1/Total (%)	Média (mg/kg)	Desvio Padrão	CV (%)	E2/Total (%)	Média (mg/kg)	Desvio Padrão	CV (%)
P3	0,5	1,4	0,5	37	1	6,5	3,2	49	5	133,9	3,6	3
	2,0	0,4	0,1	16	0	1,7	0,7	40	1	151,6	1,8	1
	4,0	0,4	0,1	14	0	0,9	0,0	3	1	127,2	1,9	1
	6,0	7,9	0,2	3	9	3,5	1,3	37	4	86,4	1,4	2
	7,0	3,9	0,0	1	4	3,7	0,8	21	4	97,9	0,0	0
P4	0,5	3,9	1,0	27	3	4,7	0,3	5	3	141,0	1,1	1
	2,0	1,9	0,7	38	2	1,0	0,5	53	1	99,9	6,3	6
	4,0	0,5	0,0	6	0	1,0	1,2	114	1	137,9	2,3	2
	7,0	0,4	0,1	14	0	0,2	0,2	106	0	137,8	2,5	2
P11	0,5	10,5	0,2	2	6	10,5	1,0	9	6	183,2	0,7	0
	2,0	1,9	0,1	4	1	2,9	1,2	41	2	166,3	0,2	0
	3,0	2,2	0,1	5	1	3,2	0,6	19	2	162,5	1,5	1
	5,0	2,3	0,0	1	1	2,2	0,1	3	1	157,7	0,4	0
	7,0	5,7	0,1	1	3	5,8	0,3	5	3	188,3	10,0	5

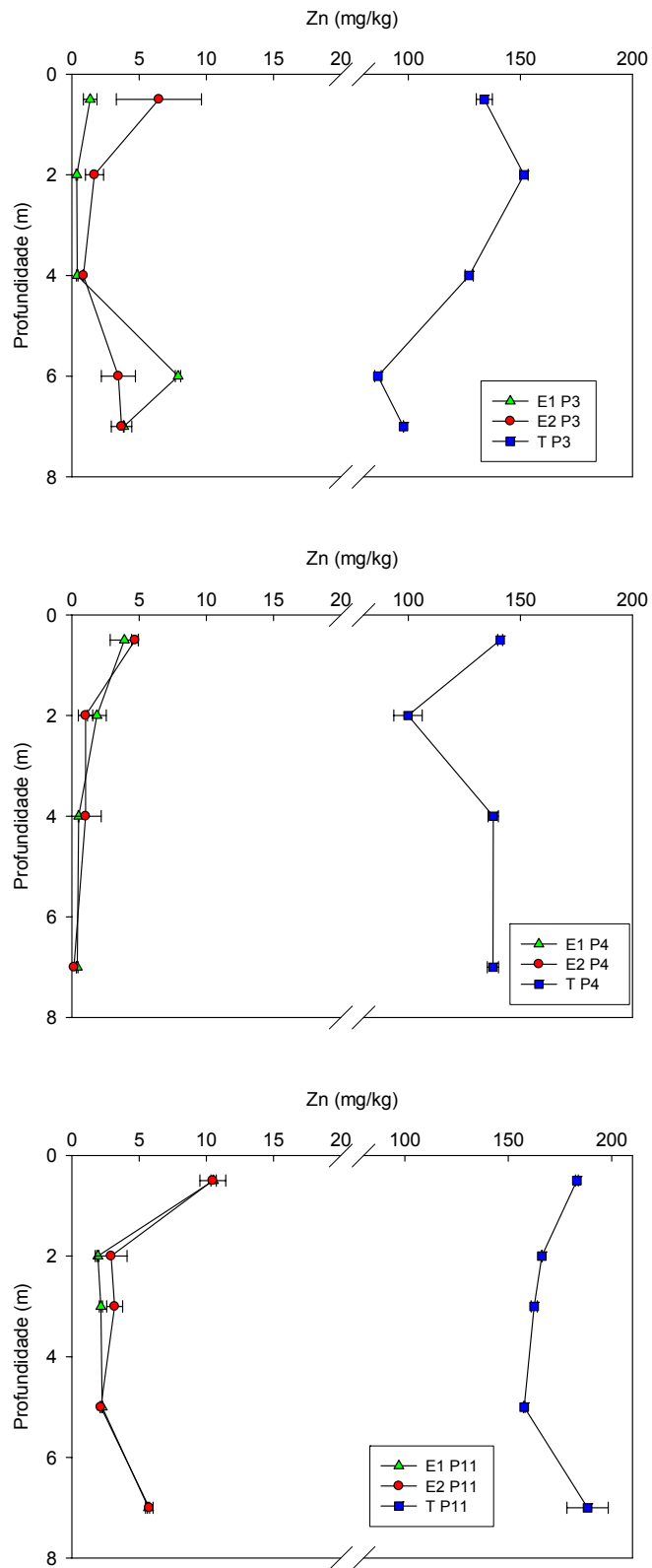


Figura 5.10 - Comportamento do Zn ao longo da profundidade nas etapas E1, E2 e DT

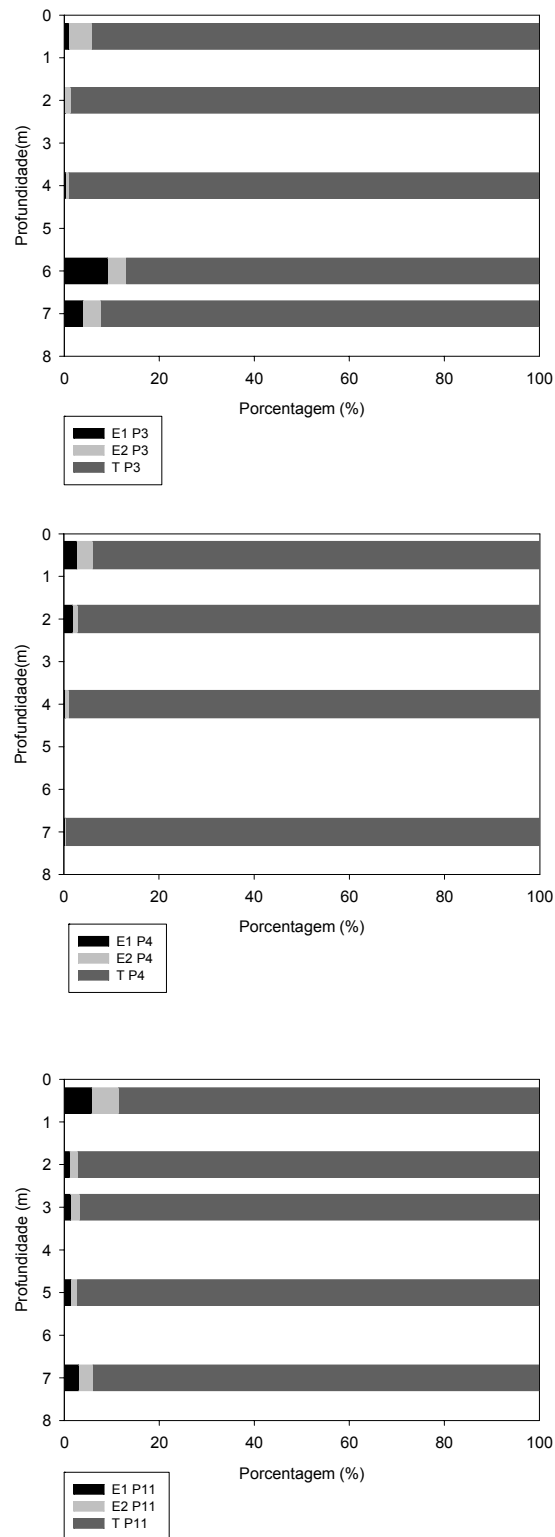


Figura 5.11 - Porcentagem do Zn nas etapas E1, E2 e DT

5.5.5 Cobalto

O comportamento do Co ao longo dos perfis não foi semelhante entre os poços e os seus teores seguem a seguinte ordem decrescente nas três etapas DT>E2>>E1 e para os perfis P11>P4~P3 (Tabela 5.8).

Nota-se que o comportamento do Co é semelhante ao do Mn em todos os poços e em todas as etapas evidenciando uma forte associação do Co com o Mn (Figuras 5.12 e 5.13). Os teores de Co, assim como os teores de Mn, obtidos nas etapas E1 e E2 são os maiores entre os elementos avaliados.

Tabela 5.8 – Teores de Co em E1, E2 e DT e seus respectivos valores de média, desvio padrão e coeficiente de variação

Co		ETAPA 1				ETAPA 2				DIGESTÃO TOTAL		
Poços	Profundidade (m)	Média (mg/kg)	Desvio Padrão	CV (%)	E1/Total %	Média (mg/kg)	Desvio Padrão	CV (%)	E2/Total %	Média (mg/kg)	Desvio Padrão	CV (%)
P3	0,5	0,5	0,1	31	1	26,7	2,4	9	55	48,2	2,3	5
	2,0	0,6	0,0	0	1	43,7	7,3	17	73	59,6	0,1	0
	4,0	0,1	0,0	28	0	9,7	0,5	5	23	41,6	3,4	8
	6,0	0,5	0,0	6	1	29,7	18,3	61	73	40,7	2,6	6
	7,0	1,1	0,2	21	1	55,6	3,3	6	56	99,3	5,7	6
P4	0,5	0,0	0,0	0	0	28,1	8,0	28	43	65,8	19,0	29
	2,0	0,5	0,2	47	1	23,8	5,5	23	53	45,1	0,9	2
	4,0	0,7	0,1	13	2	7,6	1,2	16	23	33,0	1,2	4
	7,0	0,2	0,1	28	1	1,1	1,1	100	4	26,3	0,5	2
P11	0,5	13,4	0,0	0	19	28,4	10,6	37	41	68,8	0,5	1
	2,0	5,1	0,1	2	9	20,6	0,4	2	37	55,4	1,4	3
	3,0	7,2	0,1	2	15	6,9	0,1	1	14	47,8	1,7	4
	5,0	3,3	0,1	2	10	5,4	2,3	42	16	34,4	0,2	1
	7,0	10,9	0,0	0	17	40,3	0,4	1	62	65,1	0,9	1

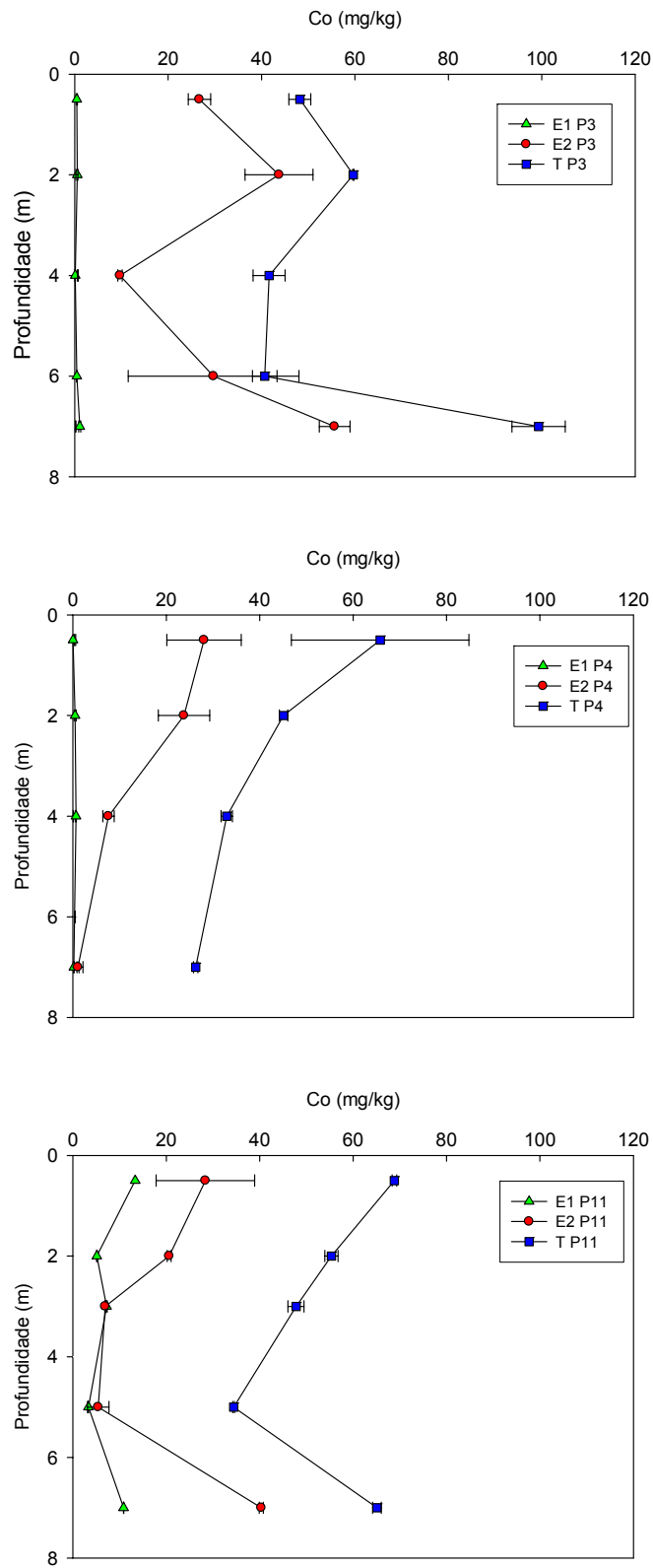


Figura 5.12 - Comportamento do Co ao longo da profundidade nas etapas E1, E2 e DT

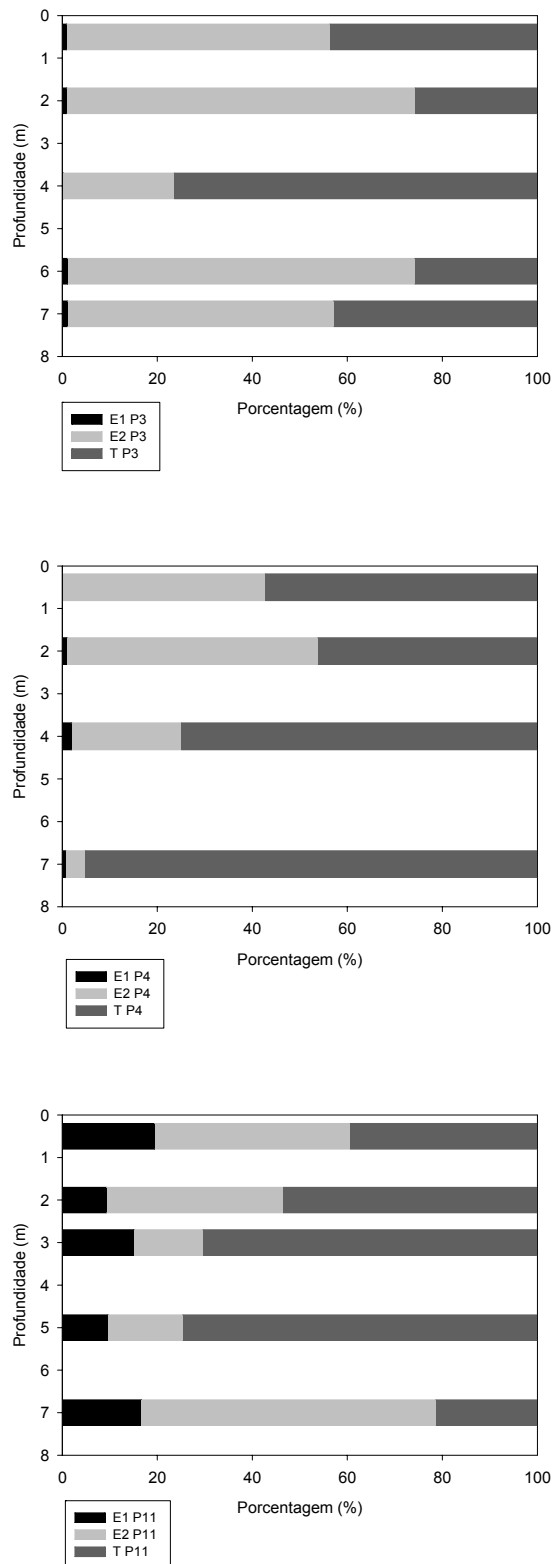


Figura 5.13 - Porcentagem do Co nas etapas E1, E2 e DT

5.5.6 Ferro livre e amorfo

Os teores de ferro livre e amorfo obtidos nas cinco amostras do P3, da profundidade 0,5 m, bem como seus parâmetros estatísticos média, desvio padrão e coeficiente de variação estão apresentados na Tabela 5.9.

Nota-se que do Fe total, em torno de 72 %, está na forma livre e apenas 28 % do Fe encontrado faz parte da rede cristalina dos minerais. Da parcela de Fe livre quase a totalidade (97 %) é Fe cristalino ou óxidos e oxihidróxidos e uma pequena parte em torno de 3 % está na forma de Fe amorfo. A diferença entre os teores Fe total e Fe livre é composta pelo teor de Fe silicatado, ou não livre.

Tabela 5.9 – Resultados dos teores de Fe livre e amorfo

Amostra P3-0.5	Teor em Fe (g/kg)			Fe (%)		
	Fe livre	Fe amorfo	Fe Total	amorfo/livre	livre/total	amorfo/total
1	88,40	2,63				
2	-	2,54				
3	92,50	2,72				
4	94,67	2,79				
5	99,38	2,60	130,0	3	72	2
Média	93,70	2,66				
Desvio padrão	3,96	0,09				
Coef. variação	0,04	0,03				

5.5.7 Qualidade das análises dos elementos metálicos

Encontram-se no Apêndice 5 os teores de cada amostra analisada por EAA, bem como as análises das amostras de controle de qualidade como: amostras de referência dos elementos (NIST), amostra de referência do solo (LKSD-1), brancos (soluções extratoras), adição padrão (soluções extratoras com adição dos elementos) e os teores de limite de quantificação para cada elemento.

Em geral, o coeficiente de variação (CV) foi baixo, menor que 10%, nas análises por DT, com exceção de duas amostras em que mesmo assim ficou o CV abaixo de 30%, valor aceitável e que reflete a realidade nas análises em matriz complexa, como é o caso do solo (Gomes 1970).

Nas etapas E1 e E2 os valores de CV foram em geral mais elevados quando comparados com os valores da DT. As análises de Cu apresentaram os menores valores de CV enquanto para o Zn e Co os CVs ultrapassaram, em alguns casos, o valor de 30 %. No caso do Zn os valores elevados de CV podem ser oriundos do fato deste elemento se encontrar por quase todo ambiente, podendo desta forma contaminar as amostras, este efeito foi mais pronunciado nas etapas E1 e E2, justamente devido aos baixos teores de Zn nestas alíquotas.

A variação dos valores dos CVs das etapas E1 e E2 pode estar relacionada também com o efeito das soluções extratoras e a reutilização das amostras na E2 (EGREJA FILHO, 2001; LÃ et al., 2003; LEE e KAO, 2004).

Vale ressaltar que amostras de solo são consideradas matrizes de composição e características complexas quando comparadas com a matriz água, por exemplo. Somado a complexidade da matriz solo não houve manipulação ou simulação das condições de contaminação das amostras na fase anterior as análises, uma vez que o objetivo é avaliar o solo sob as condições de campo.

Os resultados apresentados nas análises das amostras de controle de qualidade aprovaram as avaliações analíticas dos elementos metálicos.

5.6 Características da solução do solo e do lixiviado

Os resultados das análises dos elementos maiores e traços, pH e condutividade elétrica obtidos nas amostras da solução solo de todos os seis poços, P3 (referência) e os outros no centro da pluma de contaminação, estão na Tabela 5.10.

Por meio da tabela observa-se que os menores valores, de todas as medidas, são para o poço P3 e os maiores valores ocorrem no poço P11. Nota-se também que os teores dos elementos Cu, Zn, Co, Al e Fe estão abaixo do limite de detecção da técnica analítica, usada para a dosagem desses elementos, o ICP-OES.

O valor do pH em todos os poços na profundidade 0,5 m é o mais alto do perfil, exceto para P9 e P11 onde ocorre o contrário, o pH em 0,5 m é o mais baixo.

A condutividade elétrica no P11 decresce ao longo do perfil, mas seus valores são muito elevados quando comparados aos outros poços, assim como, os teores de potássio, magnésio, manganês, e sódio, principalmente os três últimos elementos na cota 0.5 m.

Amostras de lixiviado bruto foram coletadas e analisadas no mês de dezembro 2006 e os valores médios de pH e metais estão na Tabela 5.11. O pH do lixiviado é básico e os elementos metálicos analisados estão presentes.

Tabela 5.10 – Resultados de pH, condutividade elétrica e elementos maiores e traços da solução do solo

Amostra	pH	Condut.EI ($\mu\text{S/cm}$)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Mn (mg/l)	Na (mg/l)	Ca (mg/l)	Al (mg/l)	Fe (mg/l)	Co (mg/l)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)
P2-0,8	7,4	99,7	2,8	4,1	0,3	3,9	12,8	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
P2-2	7,2	69,6	2,6	3,8	0,3	1,2	10,4	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
P2-4	6,7	121,0	3,7	5,6	0,9	3,3	15,3	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
P2-5,5	7,3	86,8	2,8	3,7	0,7	3,2	10,0	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
P2-7	7,3	83,8	1,9	4,0	0,6	9,9	9,8	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
P3-0,5	7,4	56,3	< 0,50	2,9	0,4	0,3	15,5	0,31	0,11	< 0,01	< 0,01	< 0,01
P3-2	5,9	114,0	5,3	4,4	1,1	0,3	17,8	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
P3-4	5,8	126,0	0,7	3,3	0,3	0,3	4,6	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
P3-6	5,3	35,8	1,3	2,0	0,3	0,6	2,8	< 0,05	< 0,05	< 0,01	0,02	< 0,01
P3-7	5,2	39,3	10,4	1,9	0,2	0,3	2,3	< 0,05	< 0,05	0,01	0,02	< 0,01
P4-0,5	7,7	177,0	17,2	9,1	1,0	4,3	20,8	0,22	< 0,05	< 0,01	0,01	< 0,01
P4-2	7,4	160,0	24,6	2,8	0,2	10,8	11,4	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
P4-4	6,8	97,9	< 0,5	3,4	0,8	4,9	10,1	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
P4-7	5,2	124,0	0,5	4,3	0,2	11,2	7,5	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
P5-0,5	7,7	182,0	15,7	5,3	0,9	7,9	21,1	< 0,05	< 0,05	< 0,01	0,01	< 0,01
P5-2	6,7	974,0	5,4	24,8	3,5	72,9	89,3	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
P5-3,5	7,0	685,0	6,3	19,6	1,7	76,3	57,3	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
P5-5,5	6,9	204,0	2,3	4,7	0,1	26,1	10,9	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
P5-7	7,3	276,0	4,1	4,6	0,2	37,6	10,8	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
SP9-0,5	6,8	348,0	75,1	6,5	0,3	9,0	18,7	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
SP9-2	7,3	517,0	70,5	13,4	0,1	2,8	69,1	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
SP9-4	7,1	325,0	55,6	7,4	0,2	2,9	29,8	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
SP9-5	7,1	88,2	17,2	1,3	0,5	2,0	5,0	0,26	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
SP9-7	7,7	124,0	1,5	6,0	0,1	11,4	9,7	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
P11-0,5	4,9	2440,0	313,0	51,0	26,4	158,0	124,0	0,25	< 0,05	0,03	0,02	< 0,01
P11-2	7,6	1292,0	220,0	11,1	0,8	100,0	30,0	< 0,05	< 0,05	0,01	< 0,01	< 0,01
P11-3	7,7	1212,0	202,0	6,0	0,2	106,0	19,3	< 0,05	< 0,05	0,02	0,01	< 0,01
P11-5	7,5	1041,0	164,0	2,3	0,0	88,4	9,7	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
P11-7	7,7	884,0	143,0	1,3	0,0	62,6	4,0	< 0,05	< 0,05	0,02	0,03	< 0,01

Tabela 5.11 – Resultado do pH e teor de metais no lixiviado

pH	Pb (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)	Cd (mg/l)	Fe (mg/l)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Co (mg/l)
8	< 0,01	0,14	0,18	0,003	4,5	0,14	0,1	0,09

5.7 Macro e micro-análises

Foram escolhidas as amostras dos poços P3 e P11 para ilustrar as macro e micro-análises realizadas, visto que, estes poços são considerados a referência e o mais atingido pelo lixiviado, respectivamente; a partir dos resultados das características químicas e do teores dos elementos metálicos.

Por meio das observações realizadas nos microscópios: óptico, eletrônico de varredura e eletrônico de transmissão, foram descritas as morfologias das estruturas e das partículas constituintes do solo, ao longo dos perfis. Essas observações tiveram como objetivo de identificar as transformações ocorridas em cada perfil provenientes da ação do intemperismo da área do depósito RSU.

5.7.1 Microscopia óptica

As observações em microscópio óptico foram realizadas com luz natural. A Figura 5.14 mostra uma imagem típica de horizonte bem evoluído, obtida a partir da amostra de solo do poço P3 a 0,5 m de profundidade. Nesta imagem vê-se um plasma com áreas contínuas, densas e de cor vermelha escuro a áreas mais fissuradas, de cor vermelho amarelado. É possível observar que os plasmas mais densos e vermelhos têm forma arredondada (nodulações) e estão individualizados dentro de um plasma mais claro, orientado e provavelmente mais reativo com a solução do solo por apresentar menor teor de ferro.

A estrutura, em geral, está organizada em microagregados polietros angulares, separados por fissuras naturais maiores e menores respectivamente, chamadas de não conformes e conformes. As fissuras maiores foram produzidas pela passagem da água e por isso constituem o caminho de percolação. A porosidade se apresenta variável entre os plasmas de macro a micro porosidade.

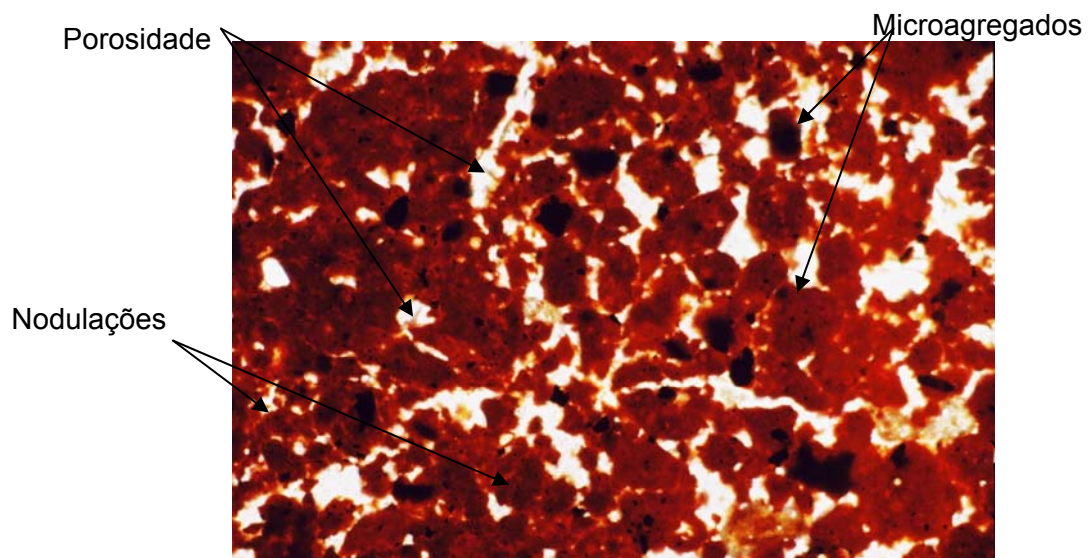


Figura 5.14 - Imagem da lâmina do P3 a 0.5 m de profundidade (luz natural, aumento 5 x)

A Figura 5.15 mostra uma imagem referente ao poço P11 à profundidade 0,5 m. Uma feição diferente observada é a uma impregnação, de cor escura, nas bordas dos poros e que não foi identificada nas lâminas do P3. Esta impregnação evidencia o acúmulo de substância do lixiviado devido à dinâmica do perfil. Foi observada a presença da impregnação das paredes dos vazios em todas as lâminas dos horizontes A e B dos poços P2, P4, P5 e P11.

Evidências de cutãs, que são caracterizados pela mobilização de material argiloso mais claro e orientado nas bordas das fissuras, originados pela passagem de fluidos, podem ser vistos.

Como no P3 não foi observada a impregnação dos vazios, de cor escura, torna-se mais clara a diferença da dinâmica entre este perfil, posicionado em média vertente, e os demais perfis posicionados em baixa vertente e localizados no caminho de passagem subterrânea e superficial do lixiviado do depósito de RSU.

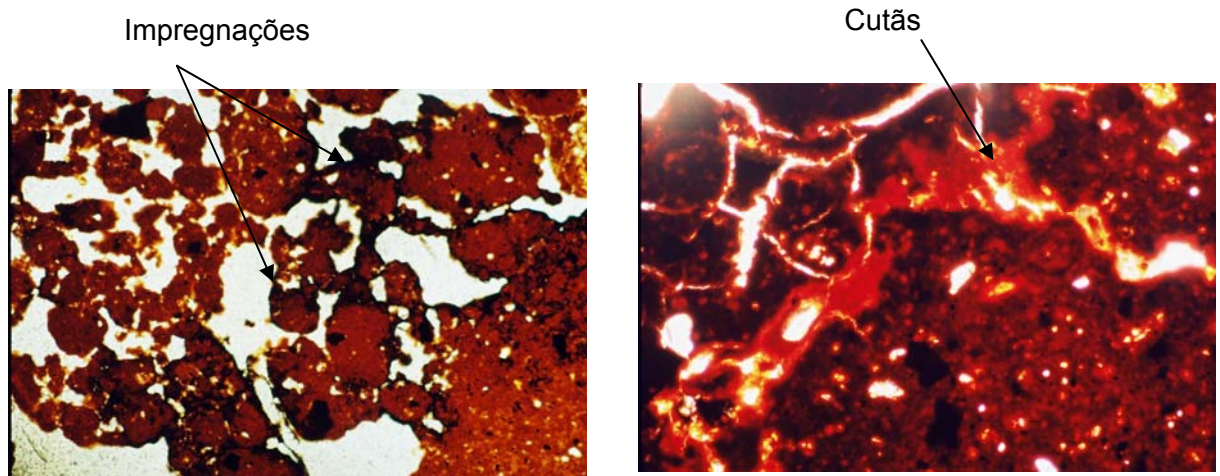


Figura 5.15 - Imagem da lâmina do P11 a 0.5 m de profundidade (luz natural, aumento 5x)

A evolução intempérica do solo pode ser ilustrada por meio da Figura 5.16 que mostra as imagens do fundo matricial a 7 m de profundidade. Estas imagens ilustram plamas mais heterogêneas, claras, com alguns macroporos, mineralogia heterogênea e com fragmentos maiores comparados aos plamas observados a menor profundidade. Fragmentos de basalto podem ser reconhecidos através dos minerais com forma de agulha. Estes atributos denunciam tratar de amostras de solo pertencentes ao horizonte C.

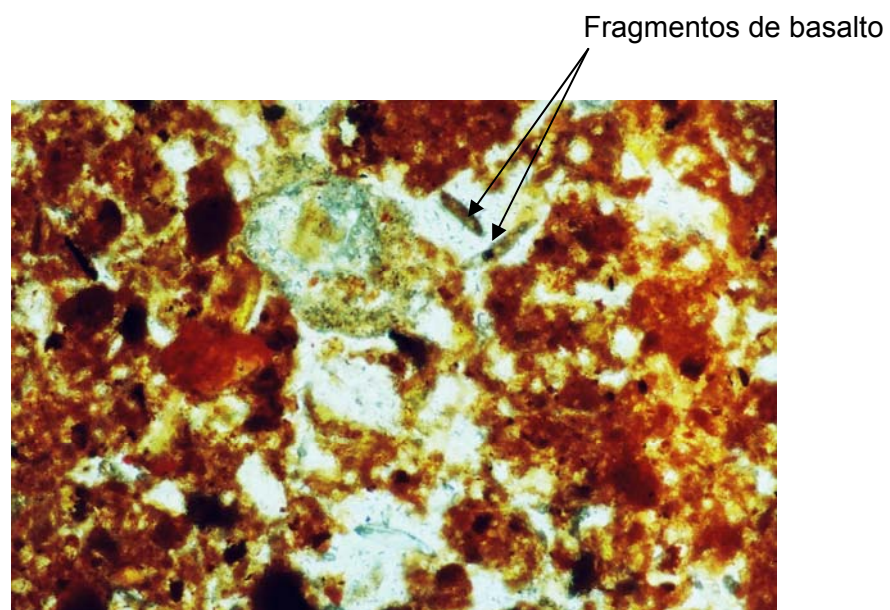


Figura 5.16 - Imagem da lâmina do P3 a 7 m de profundidade (luz natural, aumento 5x)

5.7.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A Figura 5.17 mostra uma imagem obtida pelo MEV, seguida do espectro de EDS (Figura 5.18), do solo natural, que ilustra as imagens realizadas nas lâminas dos poços. Através da imagem, observa-se o arranjo da estrutura em microagregados, mas com dificuldade em observar individualmente as partículas, mesmo em grandes aumentos.

O emprego EDS, acoplado ao MEV, permitiu obter a composição química dos principais minerais que em geral identificou o Si, Al, Fe e Ti, e representa os resultados de todos os poços. Estes elementos fazem parte da composição dos argilos minerais, quartzos e óxidos de ferro, alumínio e titânio. Com exceção do óxido de titânio todos os minerais foram identificados também na difração de raio-X.

Houve ainda a tentativa de identificar a presença dos metais Zn, Cu e Co a partir dos espectros de EDS realizados nas lâminas de solo dos poços P11 e P4. Mas os picos desses elementos não foram visualizados devido ao limite de detecção empregado desta técnica microanalítica ser alto, cerca de 1000 mg/kg.

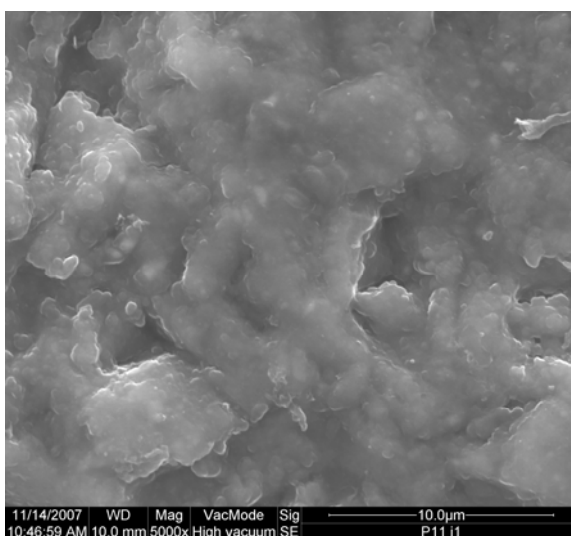


Figura 5.17 - Imagens da lâmina do P3 a 0.5 m de profundidade (escala 10 µm, aumento 10.000x)

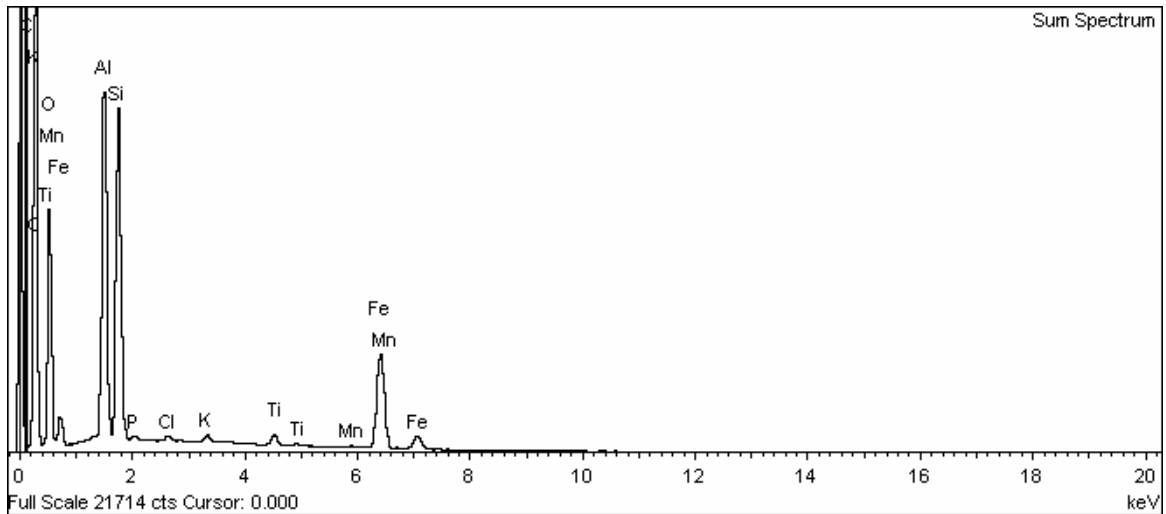


Figura 5.18 - Espectrograma da composição química qualitativa obtida por meio de EDS

5.7.3 Microscopia eletrônica de transmissão

As observações em MET foram realizadas para as amostras dos perfis P3 e P11 e permitiram visualizar a morfologias das partículas minerais.

A Figura 5.19 mostra imagens de partículas das amostras, de 0,5 e 7 m de profundidade, do P3 onde observa-se o argilo-mineral caulinita (C), de forma hexagonal e também com formas mais arredondadas de vários tamanhos (mal cristalizadas), em presença abundante nas duas imagens. Um mineral com a forma de um pequeno bastão e transparente é identificado e pode ser uma halloysita (H) desidratada, que é um argilo-mineral com composição e espaçamento basal (7 Å) próximo da caulinita e pode se apresentar na forma de bastão (JOUSSEIN et al., 2005).

Ainda da Figura 5.19 nota-se a presença dos óxidos de ferro (O), possivelmente a hematita e a magnetita, de cor escura e formas arredondas. A presença do quartzo é reconhecida por meio dos minerais retangulares e escuros de dimensões maiores que os demais. Percebem-se ainda alguns agregados com diversas partículas de argilas associadas

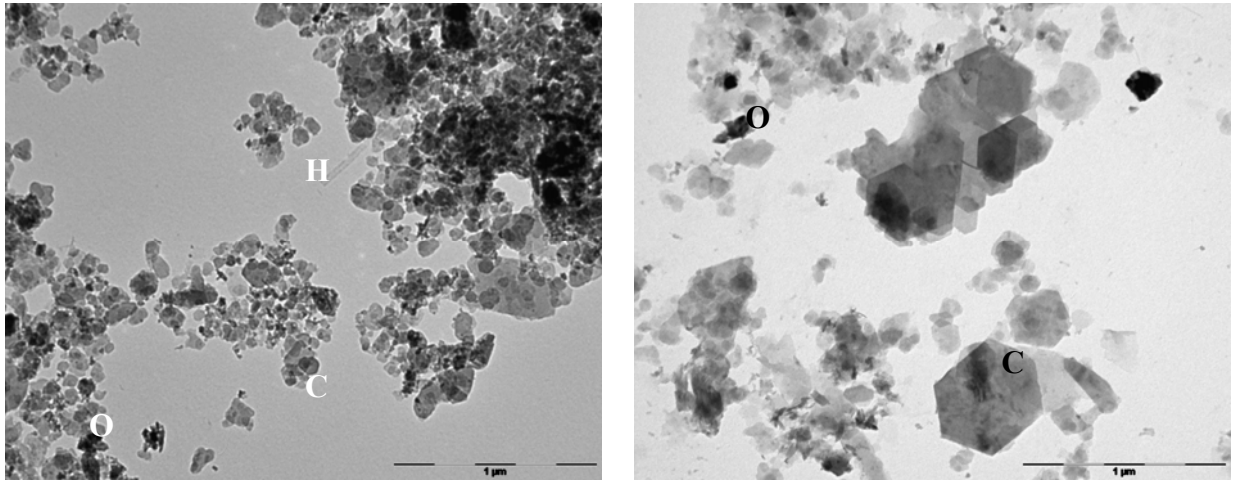


Figura 5.19 - Imagens das amostras do P3 a 0,5 e 7 m de profundidade (aumento 31.000x)

As imagens obtidas das amostras do P11 a 0,5 e 6 m de profundidade mostram a mesma mineralogia, assim como a mesma morfologia e abundância para as argilas caulínicas, o quartzo e os óxidos de ferro (Figura 5.20). Mas para estas amostras, imagens características de matéria orgânica (M.O) mostram-se sem forma definida e translúcida. Para a amostra a 5 m de profundidade foi observada matéria orgânica por toda parte, ocorrendo sempre com a presença de minerais em seu interior.

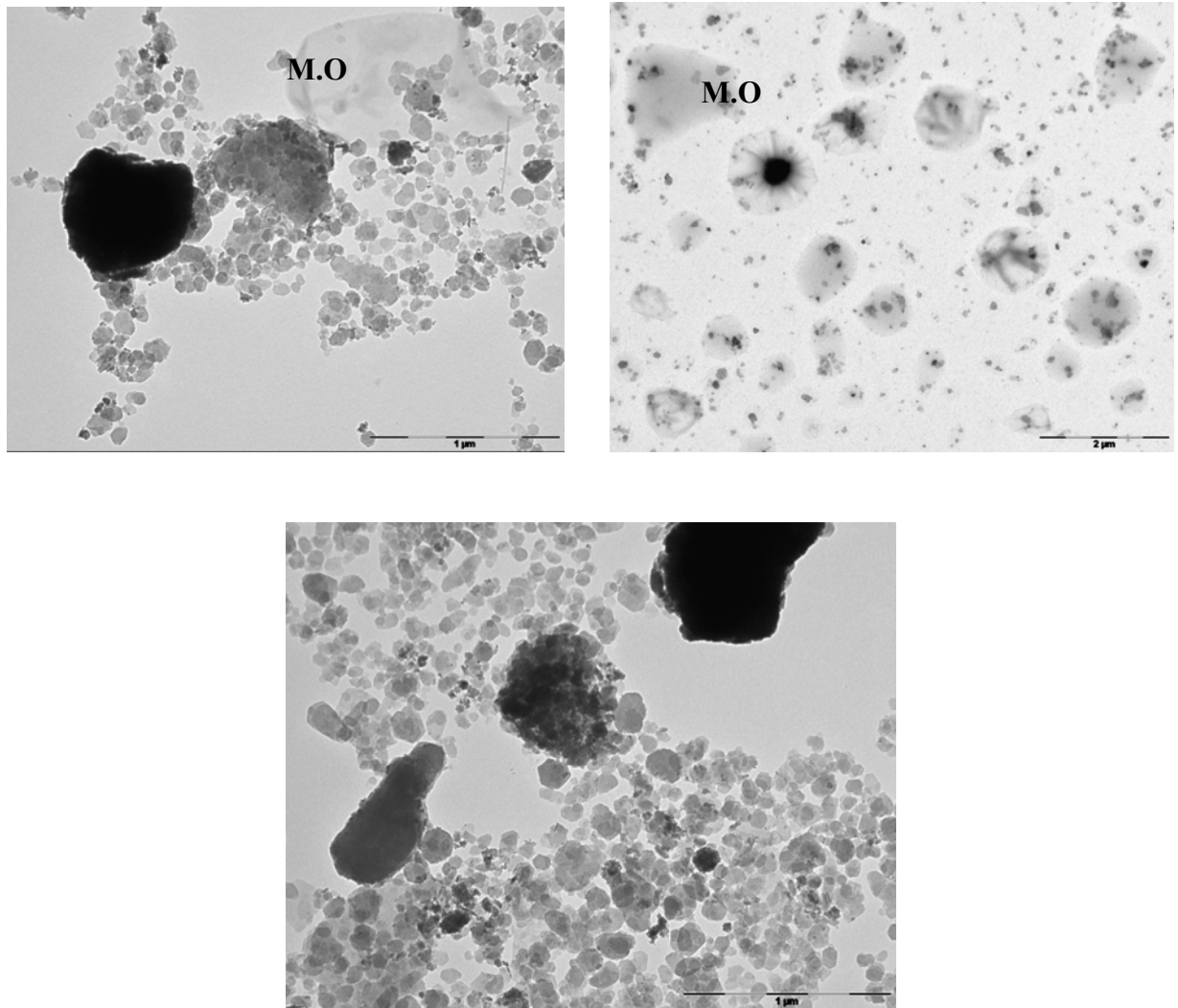


Figura 5.20 - Imagens das amostras do P11 a 0.5, 5 e 7 m de profundidade (aumento 31.000x)

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A discussão dos resultados foi realizada em etapas, com o objetivo de correlacionar o conjunto das análises e compreender a dinâmica dos metais pesados, nos perfis de solo escolhidos, a partir das características: físicas, químicas, mineralógicas, morfológicas, geoquímicas, composição da solução do solo e do lixiviado. Essas discussões estão baseadas nos resultados obtidos nas amostras de solo e solução do solo dos poços: P3 (referência) e P2, P4, P5, P9 e P11 (poços no centro da pluma de contaminação).

6.1 Características geotécnicas e químicas do solo

A textura do solo obtida a partir de ensaios de granulometria, com uso de defloculante, varia de argila siltosa à argila arenosa, com a profundidade, e o peso específico dos sólidos é alto, próximo a 3 kN/m^3 reflexo da mineralogia abundante em ferro.

A mudança na classificação textural do solo, quando não se utiliza o defloculante, é marcada pela agregação das partículas do solo durante o seu processo de formação, responsável também pela alta porosidade, cerca de 67 %, e índices de vazios (e) em torno de 2, conferindo ao solo boa drenabilidade. Este comportamento é típico de solo submetido ao intemperismo

tropical, rico em minerais de ferro e teor alto em Al, como descrito por Delvigne (1960), Chauvel (1977) e Melfi e Pedro (1978 a e b) entre outros.

Dos resultados da relação silte/argila os poços P3, P5, P9 e P11 apresentam horizonte B latossólico até a penúltima cota de amostragem, enquanto o P4 até a profundidade investigada, a 7 m, é constituído de horizonte B latossólico. No poço P2 foi identificado o horizonte B latossólico de menor espessura, até a cota 4 m de profundidade.

Os latossolos normalmente apresentam perfis de solo com horizontes superficiais pobres em bases e elevados teores de alumínio originando pH na faixa ácida. No entanto, quando observamos os valores de pH em água encontrados nas amostras do solo, apenas poucas entre elas têm o caráter ácido.

O pH do solo apresenta valores básicos a ácidos e seu comportamento é variável ao longo dos perfis, ficando na faixa de moderadamente ácida (pH~6,4) a próximo à neutralidade na maioria das amostras. No P3 foram determinados os menores valores de pH a partir de 2 m de profundidade. Enquanto no P11 foram encontrados os maiores valores de pH provavelmente resultado do contato com o lixiviado do aterro, uma vez que elevada acidez é comumente encontrada em solos argilosos tropicais muito intemperizados (EGREJA FILHO, 2000). Vale lembrar que toda a área a jusante do depósito de RSU e em seu entorno foi ou está sendo usada para cultivo e por isso deve ter suas características químicas, como o pH, afetadas por esta atividade devido ao manejo e uso de adubos e pesticidas.

O fato do pH medido em água ser maior que o medido em solução 1 mol L⁻¹ de KCl mostra que solo dos perfis têm um forte poder de tamponamento ou seja resistência à mudança do pH. Segundo Luchese et al. (2002) quanto maior for a capacidade de troca de um solo maior será o seu poder de tamponamento, mantendo assim o pH sem grandes alterações, porque os

pontos de troca promovidos pelos colóides orgânicos e minerais funcionam como receptores e fornecedores de H^+ .

Os valores de CTC medidos são comuns aos latossolos brasileiros, de 8 a 28 $cmol_c/dm^3$, sendo grande parte $<17 cmol_c kg^{-1}$ valor usado para ajudar a classificar o horizonte B latossólico pela EMBRAPA (1999). O Mg, e principalmente o Ca, são os elementos de maior contribuição nos teores da CTC, e no P11 os teores de K bem maiores quando comparados com os outros poços, este último foi o elemento responsável pelos maiores valores de CTC encontrados. A presença elevada desses cátions também foi verificada na solução do solo e está diretamente relacionada a presença de lixiviado neste poço.

A matéria orgânica diminuiu com a profundidade e os teores mais elevados foram obtidos a 0,5 m nos poços P5, P11 e P4, em ordem decrescente de valores. Também os maiores valores de CTC foram encontrados a 0,5 m de profundidade nos mesmos poços, mostrando uma relação direta do aumento da matéria orgânica contribuindo para o aumento da CTC.

O ponto de carga nula (PCZ) estimado no solo está abaixo do pH medido em H_2O e KCl e conseqüentemente o ΔpH é negativo confirmando a presença de carga negativa no solo, apesar de ser um solo rico em óxidos. Exceção para três amostras, nas quais o ΔpH na P11-2 é zero, na P3-4 e P4-7 é positivo com valores de PCZ respectivamente zero e maiores pH em H_2O e KCl. Valores de PCZ mais baixos que o pH favorecem o surgimento de cargas negativas de superfície e dispersão das argilas (UEHARA, 1979). Esses resultados mostram que no solo dos perfis existem cargas variáveis negativas e dessas cargas podem resultar no fenômeno da adsorção não específica, ou seja, a troca de cátions adsorvidos às cargas do solo.

6.2 Características químicas e mineralógicas

Os dados obtidos por meio da fluorescência de raio-X confirmaram a evolução dos perfis de solo, em função dos teores dos elementos maiores. O teor de Fe_2O_3 diminui com a profundidade enquanto o teor de SiO_2 aumenta comportamento típico de evolução de perfis latossólicos onde ocorre a lixiviação de bases e silício, restando nos horizontes A e B, grandes quantidades de Fe e Al, que por vezes são hidratados e formam os oxihidróxidos e o também Si ligado ao Al, formando a argila caulinita.

Os perfis de solo avaliados por DRX revelam uma mineralogia da fração argila bem simples. Os minerais predominantes na fração fina e identificados na DRX são a caulinita, com os picos mais intensos, e os óxidos de alumínio (gibbsite) e de ferro (goethita e hematita). Minerais de quartzo também foram identificados, mas seus picos foram de baixa intensidade, sinalizando a pequena presença deste mineral na composição mineralógica total das amostras.

As análises TD e TG também confirmaram o alto teor de caulinita e óxidos, na fração fina dos perfis, por meio da previsão de ocorrências desses minerais a partir das curvas obtidas das análises em laboratório.

6.3 Características geoquímicas dos elementos metálicos

6.3.1 Ferro

Com relação à dissolução do Fe verifica-se novamente que os extratores das etapas E1 e E2 não foram eficientes, pois cerca de 99 % do Fe só foi dissolvido na digestão total. Nas alíquotas dos extratos de E1 os teores de Fe estão abaixo de 0,1 % e para E2 os teores são em

média 0,4 e 0,9 % para P3 e P11, respectivamente, em referência aos teores totais. Em todos os perfis os maiores teores de Fe correspondem à cota 0,5 m dos perfis.

Os baixos teores de Fe das alíquotas E1 e E2 confirmam que apenas uma pequena parte do Fe presente no solo está na forma amorfa, sendo as formas cristalinas, menos disponíveis, as mais correntes nos perfis de latossolo da área investigada. Segundo Melfi et al. (1979) e Souza et al. (1996) os altos teores de Fe, de fundo geoquímico, revelados após a digestão total são característicos de latossolos.

Em virtude de afinidades geoquímicas, o Fe quase sempre é acompanhado pelo Manganês. Por isso pode ter disponibilidade reduzida em solos que têm grande presença de Mn, pois este pode provocar a excessiva oxidação do ferro, afetando sua disponibilidade.

6.3.2 Manganês

O Mn teve uma grande parcela de seu teor extraída nas etapas, E1 e E2, chegando a representar 71 % do teor total, na amostra mais atacada nas duas primeiras etapas. A porcentagem de Mn extraído etapa E2 foi sempre maior quando comparado à etapa E1.

Nos extratos da etapa E1 cerca de 1 % no P3 e de 6 a 29 % no P11 do teor total foram extraídos e os maiores teores Mn correspondem à cota 0,5 m dos perfis.

Em algumas amostras chega a ser mais de 50 % do Mn total extraído na E2, evidenciando o poder de extração da hidroxilamina nos óxidos de manganês e que estes óxidos, em grande parte amorfos (CHAO, 1972 citado por SHUMAN, 1985) são mais redutíveis que os óxidos de Fe.

6.3.4 Cobre

Segundo Bradl (2004), entre outros, dependendo das condições do ambiente é baixa a mobilidade do cobre, pois ele pode ser retido pela matéria orgânica, por óxidos de ferro, alumínio e manganês, por argilos minerais. Matos et al. (2000) concluíram a partir de experimentos de extração de metais, realizados em latossolos brasileiros, a forte associação da matéria orgânica com a retenção do Cu na superfície dos perfis.

No solo, o Cu pode ser encontrado na solução do solo, como íons cúpricos, quando complexado, podendo o grau de complexação atingir 99,8 %; adsorvido a sítios de troca iônica, sítios normais ou específicos; na matéria orgânica e em organismos vivos, em óxidos, na rede estrutural de minerais primários e secundários.

A solubilidade, concentração e dispersão do Cu no solo é função da quantidade de matéria orgânica, pH, potencial redox e de sua interação com os outros metais, por exemplo, da competitividade com o Zn na ocupação de valência em compostos minerais secundários e em alguns tipos de argilas.

Os resultados mostram que teores de Cu são altos, mas cerca de mais de 80 % deste elemento se encontram ligados à estrutura dos minerais, pois foram extraídos na DT, indicando ser de fundo geoquímico. Quando se compara as E1 e E2, a porcentagem de cobre extraído em E2 é sempre maior.

Egreja Filho (2000) por meio de fracionamento dos solos avaliados por ele verificou a importância dos óxidos e da matéria orgânica na retenção do Cu. Bradl (2004) mostra uma sequência de afinidade entre o Cu e os constituintes do solo na seguinte ordem decrescente:

óxido de Mn > matéria orgânica > óxido de Fe > minerais de argila. Logo estes fatores podem explicar os valores mais altos de Cu nas duas primeiras cotas, principalmente no P11.

6.3.5 Zinco

Por ser encontrado na natureza com valência Zn^{+2} , o zinco pode ser substituído por Fe^{+2} e Mg^{+2} , devido ao tamanho do seu raio atômico. Esta substituição ocorre em diferentes minerais de rocha, principalmente no grupo dos silicatos e dos óxidos.

Os teores de Zn nas duas primeiras etapas são baixos variando de 0,4 a 10,5 mg/kg e 0,2 a 10,5 na E1 e E2, respectivamente.

O comportamento do Zn é semelhante ao do Cu exceto que os teores na etapa E1 são um pouco maiores que em E2. Os teores de Zn, em todos os extratos, ao longo do perfil do P3 são heterogêneos e em P11 e P4 diminuem nas primeiras cotas, mas voltam a aumentar nas últimas cotas. Os maiores teores Zn correspondem à cota 0,5 m dos perfis, sendo o maior valor registrado no P11.

O Zn pode ter sido adsorvido por óxidos hidróxidos de Fe, Mn e Al, que são abundantes nesses depósitos, e também pela matéria orgânica.

6.3.3 Cobalto

No solo o teor de Co é muito variável, de 0,05 a 300 mg/kg, e geralmente está concentrado no horizonte rico em matéria orgânica e argila. Os óxidos, hidróxidos e carbonatos de Co são muito insolúveis e em condições alcalinas são imóveis. Em condições ácidas, por

outro lado, a dissolução e lixiviação do Co ocorrem ao longo do perfil de solo (ALLOWAY, 1995).

Nos poços P3 e P4 os teores de Co na etapa E1 são quase nulos, mas em P11 o Co retirado na etapa E1 foi em torno de 15 % do teor total, chegando ao valor de 13,4 mg/kg a 0,5 m de profundidade.

O Co foi o metal pesado a apresentar os maiores teores extraídos na etapa E2 quando comparado aos outros elementos analisados. Cerca de 50 % do Co encontram-se na forma redutível, ligados aos óxidos de manganês e de ferro do solo.

Os resultados desses estudos mostram associação do Co com o Mn, como aconteceu em outras avaliações. Taylor e McKenzie (1966), citados em Alloway (1995), apresentaram resultados que mostram a forte associação de alguns elementos traços com os óxidos de Mn, extraídos com H₂O₂, em solos da Austrália. Vários outros pesquisadores observaram também a associação do Co com o Mn, como Taylor (1968), Adms et al. (1969) e Jarvis (1984), citados em Alloway (1995).

6.4 O comportamento geral dos elementos metálicos

Os teores totais elevados dos elementos metálicos avaliados estão em torno dos teores observados em latossolos do Paraná, originados de rochas básicas e sob clima tropical (Souza et al., 1996 e MINEROPAR 2004).

Nas Figuras 5.5, 5.6, 5.8, 5.10, 5.12 observa-se que as curvas obtidas a partir dos teores dos elementos têm comportamento semelhante ao longo do perfil entre os poços P4 e P11.

A forma das curvas dos elementos versus profundidade, gráficos, mostra uma tendência comum, entre o P3 e P11, para os teores dos elementos que são maiores a 0,5 m e decrescem nos próximos metros, mas depois voltam a aumentar principalmente na última cota. O aumento dos teores, na última cota, não ocorre em P4 sugerindo que a cota final deste poço pertence ao horizonte B. Nos outros poços, P3 e P11, a última cota pertence ao horizonte C e o aumento dos teores dos elementos está associado ao fundo geoquímico devido ao menor grau de intemperismo.

Quando se compara os teores das etapas E1 e E2, sistematicamente os teores em E2, ou seja, os metais na forma redutível, ligados aos óxidos de manganês e ferro amorfo, são maiores. Isto indica que a parte dos elementos, que não pertence ao fundo geoquímico, está adsorvida especificamente aos solos como complexos de esfera interna e por isso têm sua mobilidade reduzida.

Em geral, são os óxidos de ferro, alumínio e manganês que contribuem no processo de complexação de esfera interna. Melo et al. (2001) concluíram a partir dos altos coeficientes de correlação, entre teores de Fe e vários microelementos, que os óxidos de Fe são fontes importantes na retenção desses microelementos.

O fato dos teores na E2 serem maiores que em E1 está de acordo com vários pesquisadores (MELO et al. 2001, EGREJA, 2000 e YONG 1986), que descrevem a adsorção específica como fenômeno de retenção preferencial de metais pesados nos óxidos de ferro, alumínio e manganês, em solos tropicais, quando estes metais estão em baixas concentrações. Estes pesquisadores consideram de fundamental importância a adsorção específica de metais naqueles solos onde a presença de argilominerais do tipo 1:2 é baixa ou às vezes inexistentes.

Exceção da tendência dos valores da etapa E1 serem menores que em E2 foi observada somente no comportamento do Zn que apresentou os teores disponíveis entre 0,4 a 10 mg/kg.

Quando os teores de Mn, Co, Cu e Zn extraídos na E1, ou seja elementos facilmente retirados ou na forma lábil, são comparados entre os poços constata-se que em P11 foram encontrados os maiores valores, em teores e também em porcentagem. Dentre as amostras do P11 foi a primeira, a 0,5m de profundidade, apresentar os maiores valores na etapa E1, às vezes cerca de dez vezes. Apenas para os teores de Co, que seguiu o Mn na etapa E2, a forma redutível teve os maiores valores obtidos no P3. O P11, em geral, também apresentou os maiores teores totais dos elementos. A partir desses resultados o P11 mostra ser o perfil mais atingido pelo lixiviado.

Nas extrações das etapas E1 e E2, a menor porcentagem de metal extraído em relação ao seu teor total foi para o Fe. Quando comparamos os elementos maiores Fe e Mn, estes elementos foram extraídos na seguinte ordem Mn>>Fe nas duas primeiras etapas. Hernández-Moreno et al. (2007) avaliando o método BCR na extração seqüencial de elementos traços em solos vulcânicos também obtiveram teores Mn extraídos, nas primeiras etapas do método, maiores que Fe. Os mesmos autores também notaram a evidente ação específica do extrator da E2, a hidroxilamina, para o manganês.

Um fator importante que interfere na adsorção dos elementos é o tempo de contato entre solução-solo. Vários pesquisadores (YU et al., 2004, LU et al., 2005 e GABAS, 2005), comprovaram, através de pesquisas em laboratório, que a partir de quatro meses de contato solução contaminante-solo os metais pesados passam da forma de adsorção não específica para adsorção específica. Como a área de depósito de RSU de Londrina está sendo usada a mais de 30 anos, emitindo continuamente lixiviado, os fenômenos de adsorção não específica e específica devem estar ocorrendo simultaneamente no solo à jusante da área investigada.

Os elementos extraídos nas duas primeiras etapas são considerados a fração potencialmente mobilizada, uma vez que, essas formas (lábil e oxidável) são sensíveis as mudanças do ambiente como a decomposição da matéria orgânica, potencial redox e pH (SUTHERLAND, 2002).

6.5 As diferentes formas do Ferro no solo

Como a rocha matriz da área do depósito de RSU é um basalto, as condições de drenagem e lixiviação de bases, silício e alumínio colaboram para a formação de minerais de ferro, cristalinos ou não, dando origem a solos lateríticos, com alto teor de Fe, chamados de ferralíticos ou latossolos (MELFI, 1994).

O alto teor de Fe total, indicado pela digestão total das amostras, é dividido em duas parcelas: Fe que faz parte da rede cristalina de silicatos e Fe livre. O Fe livre é dividido em duas formas a cristalina e a amorfa.

Os óxidos hematita, magnetita ou a maghemita, assim como os oxihidróxidos goetita e a lepicrocita, fazem parte do Fe livre cristalino ao qual Shuman (1977) atribuiu fortes interações com os metais principalmente na forma de adsorção específica. No entanto, a forma de Fe amorfo é a mais reativa e pode absorver facilmente os metais pesados através de adsorção não específica.

Observando os resultados da Tabela nota-se que cerca de apenas 3% do Fe total está na forma mais reativa, a amorfa, enquanto a maior parte, 72% do Fe, pode absorver metais pelo

mecanismo de adsorção específica capturando o elemento através de ligação química mais forte, restando em torno de 15% de Fe, presente no solo, na forma silicatada.

Os teores de Fe obtidos nesta avaliação confirmam os resultados revelados pelas etapas E1, E2 e DT realizadas nos P3, P4 e P11.

6.6 A solução do solo

Os teores de alguns elementos e os valores da condutividade elétrica na fase solúvel em água comprovam a presença de cátions solúveis no meio solo-água. Estes cátions podem estar livres, no meio ambiente e apresentando mobilidade, devido à fraca adsorção à superfície dos argilo-minerais por meio de ligações de Van der Waals.

A condutividade elétrica no P11, como nos demais poços, decresce ao longo do perfil, mas seus valores são muito elevados quando comparados aos outros poços, assim como os teores de manganês, magnésio, potássio, cálcio e sódio, principalmente os três últimos elementos a 0,5m. A elevada condutividade elétrica no P11 está associada a maior presença de partículas carregadas (íons e colóides) na solução do solo que podem também ter a presença de íons orgânicos, assim como, cátions dos sítios de troca devido ao deslocamento para a solução.

Os altos teores da condutividade elétrica e de alguns cátions (K, Na e Ca) é resultado do contato entre o lixiviado e o solo alterando a composição da sua solução e o valor do pH nos poços P2, P4, P5, P9 e principalmente no P11, uma vez que o lixiviado é rico em alguns íons.

Segundo Prado (2003) altos teores de K, Na e Ca somado ao fato do pH do solo ser maior que o seu PCZ, ajudam na dispersão das argilas e devem ter causado a lixiviação dessa

fração ao longo do perfil. O baixo teor de argila encontrada na primeira amostra de P11 e P5, a 0,5 m, pode estar relacionado com os maiores teores dos elementos K, Na e Ca obtidos nestes poços.

O pH a 0,5 m de profundidade no P11 chama a atenção pelo seu baixo valor (4,9) e que pode ser oriundo da decomposição do lixiviado pelas bactérias acetogênicas. Nesta fase de decomposição do lixiviado são gerados ácidos graxos voláteis, principalmente o ácido acético, e também hidrogênio e dióxido de carbono diminuindo o pH do lixiviado (CHERNICHARO, 1997). A acidez da solução pode ajudar na solubilização de materiais inorgânicos podendo elevar as concentrações de cálcio, ferro e metais pesados. O mau odor e a liberação de gás percebidos no P11, quando houve a abertura do poço para coleta de amostras, é o resultado da liberação de gás sulfídrico, amônia e outros gases que podem ser provocados pelos baixos valores de pH (CASTILHOS Jr. et al., 2003).

6.7 As macro e micro-análises

Por meio das imagens obtidas por microscópio óptico e MEV observou-se a morfologia e a estrutura do solo dos perfis, da área do depósito de RSU. Dessas observações foi possível inferir sobre o plasma, as fissuras e suas formas de organização.

As principais amostras analisadas e reconhecidas como referência, dos horizontes B e C, apresentaram as principais características do fundo matricial do solo, reveladas por meio das observações realizadas em microscópio óptico. Foram observadas feições importantes como os plasmas contínuos com zonas mais densas de cor vermelha escura, onde nota-se o início da

micro-agregação, assim como plasmas de cor vermelha amarelado claro, orientado e que podem ser regiões mais reativas por apresentar menor teor de ferro e ou o bloqueio do ferro é menor.

Ainda das imagens do microscópio óptico observou-se a presença de material, de cor escura, impregnado nas paredes dos vazios e feições de cutãs. O material de cor escura não aparenta se tratar de minerais e sim proveniente do acúmulo do lixiviado. Os cutãs são feições de composição argilosa, cor amarelada e estão orientados entorno dos poros devido a passagem de fluidos. Estes plasmas são mais afetados, diferente do plasma do solo original do P3, e foram identificados nas amostras dos poços que estão localizados em baixa vertente e na direção do fluxo da pluma contaminante, mostrando o efeito da presença do lixiviado no solo.

Os plasmas mais heterogêneos, pertencentes à última cota do P3 e em P2 já na cota 4 m, revelaram o início do horizonte C onde a mineralogia se encontra em diferentes estágios de alteração, identificado principalmente pelo plasma de cor clara e alguns fragmentos de basalto.

A morfologia da fração fina do solo, observada em MET, confirma a presença de minerais comuns em perfis de latolosso, com alto grau de intemperismo, em região de clima tropical e subtropical, onde o substrato rochoso é o basalto. O argilomineral caulinita aparece em estágios diferentes de intemperismo, desde a caulinita bem cristalizada de forma hexagonal as de formas arredondadas, e também a presença de óxidos de ferro e quartzo.

Dur et al. (2004) mostraram que além de definir o mineral mais abundante, através do pico principal, é possível encontrar uma relação entre os resultados apresentados por meio da granulometria a laser e das análises de imagens em MET, através de um estudo realizado em amostras de solo da região de Khonkaen na Tailândia. Os autores obtiveram curvas multimodais e avaliaram que cada pico medido em seu estudo é característico de uma determinada mineralogia indicando que os picos correspondem a caulinita, esmectita e illita, respectivamente.

Das análises realizadas em MET, neste trabalho, observa-se que a caulinita apresenta-se em vários tamanhos e formas e compõe quase a totalidade dos grãos da fração $< 2 \mu\text{m}$. Essas análises sugerem que os picos principais, a $0,10 \mu\text{m}$, $0,35 \mu\text{m}$ e $0,80 \mu\text{m}$, que aparecem nas curvas dos resultados da granulometria a laser, correspondem aos três diâmetros principais da caulinita presentes no solo.

Do ensaio de granulometria a laser tem-se uma informação adicional que é a área superficial (AS), calculada a partir da média do diâmetro das partículas. O valor de AS diminui com a profundidade, mas aumenta para a amostra mais profunda revelando que na fração fina do solo, a 7 m de profundidade, tem em sua composição partículas mais finas que na superfície. As imagens realizadas por meio de MET mostram existir, a 7 m de profundidade, volume maior de partículas muito finas corroborando com os resultados da granulometria a laser, que mostrou o pico principal para o diâmetro equivalente de $0,10 \mu\text{m}$. Estes resultados corroboram com a hipótese de ter havido carreamento das partículas mais finas ao longo do perfil e estas estão sendo depositadas no horizonte C, onde a porosidade do solo é menor devido a mudança de estrutura neste horizonte.

A presença abundante de matéria orgânica, ao longo do perfil, foi constatada nas imagens de MET realizadas nas amostras de 0,5 e 5m de profundidade do P11. Nas amostras do P3, somente em uma imagem, a 0,5m de profundidade, foi identificada a presença da matéria orgânica de forma isolada. Estas observações confirmam a presença do lixiviado, no poço P11, localizado em baixa vertente, e a sua ausência no poço de referência P3.

6.8 Correlação entre os teores dos metais e a caracterização física e química-mineralógica

Com o objetivo de avaliar a correlação entre os resultados das análises: granulométricas, químicas, fluorescência de raio-X, extração seqüencial de BCR (2001) e digestão total, das amostras de solo e a composição da solução do solo, foi gerada uma matriz de correlação de Person (r a 0,05 de probabilidade).

Os resultados da análise de componentes principais mostraram não haver uma tendência ou um grupo de variáveis ou indivíduos que expliquem um determinado comportamento.

As matrizes de correlação foram geradas por meio do programa de estatística XLSTAT versão 5.1 e forneceu os coeficientes mostrados na Tabela 6.1.

Observar-se na Tabela 6.1 que os valores das correlações, entre os dados analisados, na sua maioria são menores que 0,5, em valor absoluto, sendo considerados não significativos.

Algumas observações a partir dos coeficientes de correlação significativos ($> 0,5$) encontrados:

- a textura do solo não apresentou correlações significativas com nenhuma característica química e nem com os elementos metálicos. Neste caso a granulometria do solo não mostrou interferência explícita na dinâmica dos metais pesados.
- a CTC e os teores dos elementos (exceto para Fe), na etapa E1 e na solução do solo, mostraram correlações positivas, confirmando a relação entre a CTC e os elementos da fase lábil ou facilmente trocável.

- o Co acompanhou a tendência do Mn, na E1, repetindo as correlações positivas e negativas, significativas ou não, com outros elementos demonstrando o comportamento semelhante entre os dois elementos na E1.
- correlações positivas entre a condutividade elétrica e os óxidos de K, Mn, P e Ti confirmam a influência da composição da rocha matriz na capacidade do substrato de conduzir eletricidade.
- os teores de Fe e Mn nas etapas E1 e E2 apresentam correlação positiva com os teores totais de Fe e Mn, respectivamente, mostrando ser função do fundo geoquímico.
- nas etapas E1 e E2 os teores de Co, Zn e Cu medidos, exceto o Co em E2, não apresentaram correlação significativa com os seus respectivos teores totais, sugerindo a não relação dos teores desses elementos nas E1 e E2 com os seus teores totais, de fundo geoquímico.
- os teores de Mn na etapa E2 têm correlações positivas com os teores de Cu e Zn da mesma etapa, onde foi usada a solução hidroxilamina para a extração dos elementos, indicando o efeito de diluição dos óxidos de manganês na E2 e da presença dos elementos analisados nesses óxidos.

Tabela 6.1 – Matriz de correlação de Person (r a 0,05 de probabilidade)

	argila	silte	areia fina	Fe E1	Mn E1	Co E1	Cu E1	Zn E1	Fe E2	Mn E2	Co E2	Cu E2	Zn E2	Fe Total	Mn Total	Co Total	Cu Total	Zn Total
Prof	-0,65	0,56	0,52	0,03	-0,33	-0,07	0,45	-0,01	-0,54	-0,55	0,02	-0,10	-0,38	-0,55	-0,53	-0,05	-0,36	-0,23
argila	1,00	-0,94	-0,64	0,38	-0,01	-0,16	-0,73	-0,46	0,35	0,08	-0,52	-0,49	-0,16	0,32	0,04	-0,54	0,21	0,13
silte	-0,94	1,00	0,36	-0,40	0,15	0,28	0,77	0,60	-0,16	0,03	0,52	0,65	0,31	-0,24	0,08	0,57	-0,16	-0,09
areia fina	-0,64	0,36	1,00	-0,25	-0,24	-0,15	0,36	-0,08	-0,56	-0,23	0,29	-0,05	-0,26	-0,37	-0,23	0,28	-0,14	-0,13
Fe E1	0,38	-0,40	-0,25	1,00	-0,31	-0,36	-0,60	-0,36	-0,15	-0,19	-0,55	-0,53	-0,38	0,06	-0,29	-0,59	0,01	-0,05
Mn E1	-0,01	0,15	-0,24	-0,31	1,00	0,90	0,00	0,64	0,65	0,45	0,01	0,37	0,72	0,62	0,81	0,26	0,46	0,65
Co E1	-0,16	0,28	-0,15	-0,36	0,90	1,00	0,06	0,63	0,67	0,44	0,10	0,38	0,69	0,62	0,76	0,29	0,51	0,76
Cu E1	-0,73	0,77	0,36	-0,60	0,00	0,06	1,00	0,41	-0,22	0,06	0,65	0,71	0,25	-0,58	-0,03	0,71	-0,18	-0,36
Zn E1	-0,46	0,60	-0,08	-0,36	0,64	0,63	0,41	1,00	0,28	0,37	0,39	0,59	0,78	0,21	0,52	0,41	-0,08	0,14
Fe E2	0,35	-0,16	-0,56	-0,15	0,65	0,67	-0,22	0,28	1,00	0,76	-0,02	0,39	0,50	0,79	0,85	0,22	0,73	0,67
Mn E2	0,08	0,03	-0,23	-0,19	0,45	0,44	0,06	0,37	0,76	1,00	0,45	0,64	0,60	0,55	0,86	0,63	0,68	0,43
Co E2	-0,52	0,52	0,29	-0,55	0,01	0,10	0,65	0,39	-0,02	0,45	1,00	0,64	0,41	-0,15	0,22	0,85	0,07	-0,15
Cu E2	-0,49	0,65	-0,05	-0,53	0,37	0,38	0,71	0,59	0,39	0,64	0,64	1,00	0,66	0,02	0,56	0,87	0,29	0,05
Zn E2	-0,16	0,31	-0,26	-0,38	0,72	0,69	0,25	0,78	0,50	0,60	0,41	0,66	1,00	0,38	0,71	0,51	0,33	0,42
Fe Total	0,32	-0,24	-0,37	0,06	0,62	0,62	-0,58	0,21	0,79	0,55	-0,15	0,02	0,38	1,00	0,76	-0,03	0,62	0,79
Mn Total	0,04	0,08	-0,23	-0,29	0,81	0,76	-0,03	0,52	0,85	0,86	0,22	0,56	0,71	0,76	1,00	0,50	0,70	0,69
Co Total	-0,54	0,57	0,28	-0,59	0,26	0,29	0,71	0,41	0,22	0,63	0,85	0,87	0,51	-0,03	0,50	1,00	0,35	0,04
Cu Total	0,21	-0,16	-0,14	0,01	0,46	0,51	-0,18	-0,08	0,73	0,68	0,07	0,29	0,33	0,62	0,70	0,35	1,00	0,78
Zn Total	0,13	-0,09	-0,13	-0,05	0,65	0,76	-0,36	0,14	0,67	0,43	-0,15	0,05	0,42	0,79	0,69	0,04	0,78	1,00
pH agua	0,31	-0,21	-0,49	0,16	0,28	0,47	-0,50	0,00	0,72	0,39	-0,16	0,01	0,20	0,77	0,47	-0,08	0,56	0,61
CTC	-0,29	0,50	-0,19	-0,60	0,69	0,56	0,53	0,74	0,45	0,44	0,29	0,76	0,67	0,16	0,60	0,51	0,13	0,17
Cond Eletr	-0,01	0,16	-0,26	-0,33	0,95	0,90	-0,04	0,55	0,71	0,40	-0,11	0,35	0,62	0,65	0,77	0,16	0,51	0,73
Al2O3	0,27	-0,35	0,03	0,20	-0,76	-0,68	-0,02	-0,71	-0,57	-0,58	-0,11	-0,52	-0,66	-0,64	-0,80	-0,38	-0,38	-0,49
CaO	0,48	-0,37	-0,53	0,21	0,36	0,22	-0,49	0,10	0,68	0,72	-0,08	0,23	0,46	0,70	0,68	0,09	0,55	0,45
Fe2O3	-0,06	-0,02	0,18	0,14	0,57	0,45	-0,40	0,36	0,29	0,28	-0,21	-0,04	0,30	0,63	0,55	-0,02	0,29	0,48
K2O	-0,17	0,35	-0,21	-0,50	0,72	0,82	0,22	0,43	0,73	0,41	0,04	0,53	0,47	0,47	0,67	0,34	0,52	0,63
MgO	-0,65	0,67	0,27	-0,32	0,24	0,11	0,63	0,50	-0,21	-0,05	0,39	0,48	0,15	-0,27	0,06	0,49	-0,31	-0,40
P2O5	-0,17	0,33	-0,27	-0,14	0,66	0,79	0,09	0,59	0,79	0,68	0,18	0,60	0,66	0,60	0,78	0,42	0,64	0,63
SiO2	-0,12	0,14	0,03	-0,29	-0,51	-0,39	0,46	-0,26	-0,48	-0,56	0,05	-0,02	-0,30	-0,77	-0,66	-0,08	-0,54	-0,56
TiO2	0,02	0,08	-0,21	0,14	0,76	0,70	-0,33	0,51	0,66	0,51	-0,16	0,18	0,49	0,82	0,76	0,05	0,55	0,72
MnO	0,24	-0,11	-0,30	-0,20	0,74	0,56	-0,12	0,43	0,80	0,83	0,09	0,47	0,60	0,67	0,93	0,38	0,60	0,51

Tabela 6.1 – Continuação da Matriz de correlação de Person (r a 0,05 de probabilidade)

	pH agua	CTC	Cond Eletr	Al2O3	CaO	Fe2O3	K2O	MgO	P2O5	SiO2	TiO2	MnO
Prof	-0,27	-0,21	-0,28	0,31	-0,83	-0,29	-0,03	0,26	-0,12	0,46	-0,31	-0,70
argila	0,31	-0,29	-0,01	0,27	0,48	-0,06	-0,17	-0,65	-0,17	-0,12	0,02	0,24
silte	-0,21	0,50	0,16	-0,35	-0,37	-0,02	0,35	0,67	0,33	0,14	0,08	-0,11
areia fina	-0,49	-0,19	-0,26	0,03	-0,53	0,18	-0,21	0,27	-0,27	0,03	-0,21	-0,30
Fe E1	0,16	-0,60	-0,33	0,20	0,21	0,14	-0,50	-0,32	-0,14	-0,29	0,14	-0,20
Mn E1	0,28	0,69	0,95	-0,76	0,36	0,57	0,72	0,24	0,66	-0,51	0,76	0,74
Co E1	0,47	0,56	0,90	-0,68	0,22	0,45	0,82	0,11	0,79	-0,39	0,70	0,56
Cu E1	-0,50	0,53	-0,04	-0,02	-0,49	-0,40	0,22	0,63	0,09	0,46	-0,33	-0,12
Zn E1	0,00	0,74	0,55	-0,71	0,10	0,36	0,43	0,50	0,59	-0,26	0,51	0,43
Fe E2	0,72	0,45	0,71	-0,57	0,68	0,29	0,73	-0,21	0,79	-0,48	0,66	0,80
Mn E2	0,39	0,44	0,40	-0,58	0,72	0,28	0,41	-0,05	0,68	-0,56	0,51	0,83
Co E2	-0,16	0,29	-0,11	-0,11	-0,08	-0,21	0,04	0,39	0,18	0,05	-0,16	0,09
Cu E2	0,01	0,76	0,35	-0,52	0,23	-0,04	0,53	0,48	0,60	-0,02	0,18	0,47
Zn E2	0,20	0,67	0,62	-0,66	0,46	0,30	0,47	0,15	0,66	-0,30	0,49	0,60
Fe Total	0,77	0,16	0,65	-0,64	0,70	0,63	0,47	-0,27	0,60	-0,77	0,82	0,67
Mn Total	0,47	0,60	0,77	-0,80	0,68	0,55	0,67	0,06	0,78	-0,66	0,76	0,93
Co Total	-0,08	0,51	0,16	-0,38	0,09	-0,02	0,34	0,49	0,42	-0,08	0,05	0,38
Cu Total	0,56	0,13	0,51	-0,38	0,55	0,29	0,52	-0,31	0,64	-0,54	0,55	0,60
Zn Total	0,61	0,17	0,73	-0,49	0,45	0,48	0,63	-0,40	0,63	-0,56	0,72	0,51
pH agua	1,00	-0,13	0,36	-0,31	0,53	0,23	0,44	-0,39	0,64	-0,35	0,49	0,28
CTC	-0,13	1,00	0,69	-0,63	0,16	0,14	0,68	0,49	0,49	-0,11	0,39	0,61
Cond Eletr	0,36	0,69	1,00	-0,75	0,33	0,53	0,85	0,11	0,71	-0,46	0,78	0,70
Al2O3	-0,31	-0,63	-0,75	1,00	-0,51	-0,79	-0,57	-0,33	-0,75	0,71	-0,86	-0,75
CaO	0,53	0,16	0,33	-0,51	1,00	0,44	0,16	-0,35	0,45	-0,63	0,55	0,75
Fe2O3	0,23	0,14	0,53	-0,79	0,44	1,00	0,18	0,11	0,39	-0,85	0,80	0,56
K2O	0,44	0,68	0,85	-0,57	0,16	0,18	1,00	0,12	0,76	-0,14	0,53	0,51
MgO	-0,39	0,49	0,11	-0,33	-0,35	0,11	0,12	1,00	0,05	0,04	0,03	0,04
P2O5	0,64	0,49	0,71	-0,75	0,45	0,39	0,76	0,05	1,00	-0,46	0,73	0,60
SiO2	-0,35	-0,11	-0,46	0,71	-0,63	-0,85	-0,14	0,04	-0,46	1,00	-0,86	-0,69
TiO2	0,49	0,39	0,78	-0,86	0,55	0,80	0,53	0,03	0,73	-0,86	1,00	0,71
MnO	0,28	0,61	0,70	-0,75	0,75	0,56	0,51	0,04	0,60	-0,69	0,71	1,00

6.9 A migração dos metais pesados no perfil de solo

Com o objetivo de auxiliar na avaliação da mobilidade ou enriquecimento dos metais pesados, ao longo dos perfis de solo, foram construídas correlações gráficas entre o elemento maior, o Fe, e os metais pesados Co, Cu e Zn. Os dados usados foram obtidos na digestão total (HF, HNO₃ e HCl), analisados pela técnica analítica ICP-MS no laboratório SGSGeosol e estão apresentados na Tabela 6.2.

A escolha da construção das correlações mostradas nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3 foi baseada na abordagem usada por Baize (1997) e Lamy et al. (2006), aplicada a uma mesma série de solos. Estes autores conseguiram mostrar, em seus estudos, que relacionar os teores de um elemento maior com os teores de um elemento traço é mais sensível em revelar o movimento de metais pesados no perfil do solo, quando comparado com gráficos que apresentam os teores dos metais em profundidade.

Da Tabela 6.2 nota-se que os teores dos elementos traços Co, Cu e Zn nos poços P5 e P11 são maiores na primeira cota a 0,5 m de profundidade e para os outros poços os teores dos elementos a 0,5 m são praticamente os mesmos, ou pouco menores, comparados a cota de 7 m de profundidade.

Das Figuras 6.1, 6.2 e 6.3 algumas observações podem ser feitas a partir das correlações dos teores dos elementos traços em função da porcentagem de Fe: os dados do poço de referência P3 não apresentam uma boa correlação linear e o Cu e Zn foram os elementos, nos poços que estão na pluma de contaminação, que mostraram os teores mais elevados quando comparados ao poço P3, em algumas cotas, exceção para o P2.

Dessas análises não ficou evidente o comportamento de movimento dos metais pesados quanto ao fato de ocorrer a migração ao longo do perfil ou acúmulo na superfície do solo. Dentre os elementos o Zn mostra a melhor correlação com o Fe e isto está associado ao elevado teor de fundo geoquímico deste elemento. No entanto, mais uma vez foram confirmados teores mais elevados, principalmente de Zn e Cu, no poço P11 e também nos P4, P5 e P9 em algumas amostras.

Tabela 6.2 – Teor dos elementos metálicos obtidos da digestão total (HF, HNO₃ e HCl)

Amostra	Al (%)	Ca (%)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (%)	K (%)	Mg (%)	Mn (%)	Na (%)	Ni (mg/kg)	P (%)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ti (%)
P2-0,8	> 10,0	0,2	84,0	107,0	278,0	11,3	0,2	0,3	0,6	< 0,01	40,0	0,1	< 8	99,0	1,1
P2-2	> 10,0	0,1	86,0	168,0	322,0	14,5	0,1	0,3	0,3	< 0,01	75,0	0,1	11,0	133,0	1,7
P2-4	> 10,0	0,1	84,0	146,0	271,0	10,9	0,1	0,7	0,2	< 0,01	82,0	0,0	< 8	86,0	1,2
P2-5,5	> 10,0	0,1	91,0	181,0	282,0	10,9	0,1	0,8	0,2	< 0,01	97,0	0,1	< 8	94,0	1,2
P2-7	> 10,0	0,4	74,0	164,0	283,0	10,2	0,1	1,0	0,2	< 0,01	78,0	0,1	< 8	91,0	1,0
P3-0,5	> 10,0	0,3	67,0	134,0	300,0	11,7	0,0	0,3	0,1	< 0,01	82,0	0,1	< 8	119,0	1,3
P3-2	> 10,0	< 0,01	85,0	162,0	296,0	13,0	0,0	0,2	0,1	< 0,01	97,0	0,0	< 8	128,0	1,7
P3-4	> 10,0	< 0,01	81,0	167,0	297,0	14,0	0,0	0,2	0,1	< 0,01	99,0	0,0	< 8	115,0	1,6
P3-6	> 10,0	< 0,01	97,0	174,0	280,0	11,8	0,0	0,3	0,0	< 0,01	78,0	0,0	< 8	81,0	1,4
P3-7	> 10,0	< 0,01	95,0	182,0	364,0	11,9	0,1	0,4	0,1	< 0,01	118,0	0,1	< 8	100,0	1,3
P4-0,5	> 10,0	0,1	72,0	143,0	314,0	14,0	0,1	0,2	0,4	< 0,01	66,0	0,1	< 8	145,0	2,0
P4-2	> 10,0	0,1	65,0	125,0	291,0	12,7	0,1	0,2	0,2	< 0,01	72,0	0,1	< 8	126,0	1,7
P4-4	> 10,0	< 0,01	93,0	212,0	491,0	> 15	0,0	0,3	0,3	< 0,01	106,0	0,1	20,0	192,0	2,8
P4-7	> 10,0	< 0,01	90,0	232,0	454,0	> 15	0,0	0,2	0,1	< 0,01	105,0	0,1	8,9	157,0	2,8
P5-0,5	9,8	0,1	99,0	129,0	297,0	13,0	0,1	0,2	0,5	< 0,01	64,0	0,1	8,2	159,0	1,9
P5-2	> 10,0	0,1	98,0	221,0	337,0	> 15	0,1	0,2	0,7	< 0,01	70,0	0,1	10,0	150,0	2,0
P5-3,5	> 10,0	0,0	97,0	202,0	299,0	13,6	0,0	0,2	0,6	< 0,01	67,0	0,1	< 8	132,0	1,6
P5-5,5	> 10,0	0,0	79,0	166,0	246,0	11,8	0,0	0,2	0,3	< 0,01	73,0	0,1	< 8	110,0	1,6
P5-7	> 10,0	0,3	75,0	152,0	267,0	11,0	0,2	1,1	0,2	< 0,01	97,0	0,0	< 8	114,0	1,4
P9-0,5	> 10,0	0,0	68,0	109,0	323,0	12,3	0,1	0,2	0,1	< 0,01	63,0	0,1	10,0	131,0	1,7
P9-2	> 10,0	0,1	82,0	130,0	375,0	14,2	0,1	0,2	0,1	< 0,01	68,0	0,1	< 8	156,0	2,1
P9-4	> 10,0	0,1	80,0	130,0	393,0	14,8	0,1	0,2	0,1	< 0,01	69,0	0,1	< 8	158,0	2,1
P9-5	> 10,0	< 0,01	82,0	124,0	383,0	13,9	0,1	0,1	0,0	< 0,01	71,0	0,1	< 8	142,0	1,9
P9-7	> 10,0	0,2	90,0	108,0	363,0	14,1	0,0	0,4	0,2	< 0,01	66,0	0,1	8,5	131,0	1,8
P11-0,5	> 10,0	0,1	102,0	152,0	345,0	> 15	0,2	0,2	0,6	< 0,01	64,0	0,1	12,0	182,0	2,6
P11-2	> 10,0	< 0,01	77,0	121,0	316,0	13,6	0,2	0,2	0,5	< 0,01	68,0	0,1	14,0	144,0	2,0
P11-3	> 10,0	0,0	69,0	116,0	305,0	13,1	0,2	0,2	0,3	< 0,01	64,0	0,1	9,8	137,0	1,9
P11-5	> 10,0	0,0	66,0	151,0	324,0	13,3	0,2	0,2	0,1	< 0,01	65,0	0,1	12,0	144,0	2,0
P11-7	> 10,0	< 0,01	75,0	167,0	350,0	13,8	0,2	0,2	0,2	< 0,01	72,0	0,1	9,6	147,0	2,1

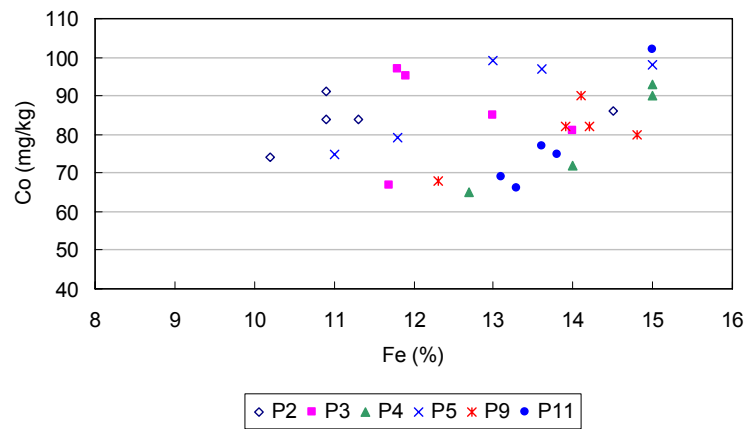


Figura 6.1 - Correlação entre Fe e Co

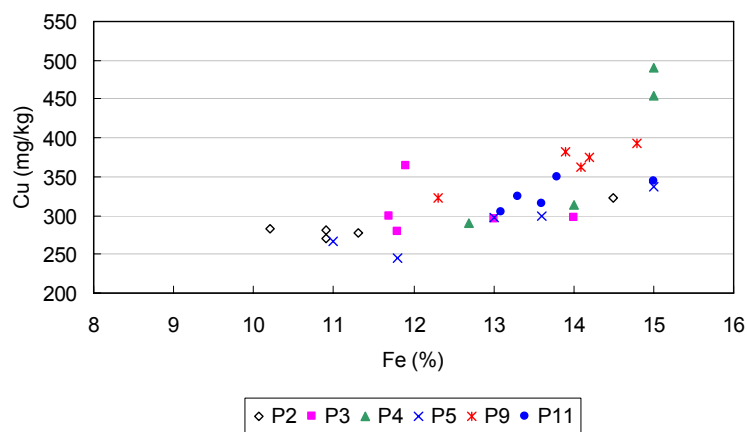


Figura 6.2 - Correlação entre Fe e Cu

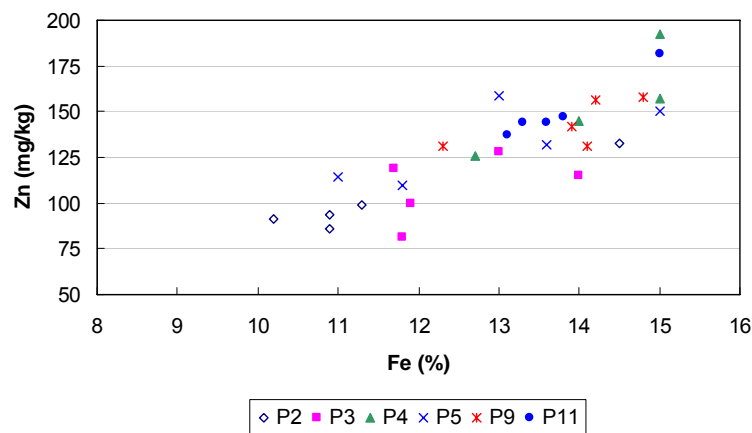


Figura 6.3 - Correlação entre Fe e Zn

7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Dos dados e informações obtidas ao longo do trabalho algumas conclusões serão colocadas a fim de sintetizar as análises e discussões realizadas.

As sugestões incluídas na última parte deste capítulo foram elaboradas a partir da constatação da extensão e diversidade que envolve o tema “*comportamento e dinâmica de metais pesados no solo*”.

7.1 Conclusões

A caracterização e avaliação do solo da área do depósito de RSU de Londrina contaminado por metais foram realizadas a partir da estratégia de pesquisa que contou com as etapas de sondagem de campo e análises em laboratório das características geotécnicas, químicas, geoquímicas e micro-análises. Os locais escolhidos para investigação neste trabalho foram: o poço P3, tomado como referência ou fundo geoquímico, e os poços P2, P4, P5, P9 e P11 que estão na pluma de contaminação (zona de fluxo subterrâneo e superficial do lixiviado), conforme a geofísica de superfície. A forma de abordagem escolhida permitiu obter um

panorama geral da dinâmica dos elementos metálicos no solo, no ambiente da área do depósito de RSU de Londrina.

As principais conclusões:

a - As amostras de solo investigadas pertencem aos horizontes A e B, de perfis classificados com Latossolo argiloso Vermelho Escuro, espessos, com nível d'água profundo, localizados em meia vertente (P3) e baixa vertente (P2, P4, P5, P9 e P11), apresentando elevado grau de intemperismo em função das condições climáticas da área.

b - A caracterização química apresentou, em geral, valores de pH (~6,4) que permitiram classificar o solo de levemente ácido e próximo a neutralidade, CTC ($< 17 \text{ cmol}_c.\text{kg}^{-1}$) comumente encontrada em latossolos brasileiros e matéria orgânica elevada próxima à superfície.

c - Nos perfis dos poços que estão na área atingida pela pluma de contaminação foram obtidos os maiores valores de pH (5,5 a 7,7), matéria orgânica (29 a 21 $\text{g}.\text{kg}^{-1}$) e, conseqüentemente, da CTC (21 a 17 $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$) nos primeiros metros, em média, principalmente no P11, P5 e P4.

d - A fluorescência de raio-X confirmou o estágio elevado de intemperização por meio dos altos teores de Fe (26 a 32 %) e Al (20 a 27 %), nos horizontes A e B, e a DRX revelou uma mineralogia bem simples na fração argila do solo, composta de caulinita como mineral principal, seguida da goethita, hematita, gibsitita e uma pequena presença de quartzo.

e - As observações no MET ilustraram a morfologia dos minerais argila, óxidos e quartzo, constituintes da fração menor que 2 μm dos perfis e evidenciaram a presença de matéria orgânica.

f – A morfologia estrutural observada através da microscopia óptica mostrou, no geral, plasmal vermelho escuro contínuos e descontínuos, com porosidade variando de macro a microporos. Feições de cutãs foram encontradas em regiões de fraturas. Impregnações de cor escura nas bordas dos vazios foram as principais observações realizadas por meio das lâminas, as quais ilustram a retenção de parte do lixiviado nos poros do solo.

g - Os altos teores da condutividade elétrica (até 2.440 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e de alguns cátions (K, Mg, Mn, Na e Ca) foram o resultado do contato entre o lixiviado e o solo, alterando a composição da sua solução e o valor do pH nos poços P5, P9 e P11 principalmente.

h - Os teores de metais obtidos no lixiviado foram baixos (4,5 a $< 0,01$ mg/kg) e isto se deve ao alto valor do pH (em torno de 8) em que este se encontra.

i - Como o pH do solo está em torno de 5,5 a 7 e sabendo que a adsorção, para esta faixa de pH é favorecida, pode-se inferir que seja este o fenômeno de retenção de metais que prevalece no solo do perfil investigado.

j - O teor elevado de Fe (até 170.000,0 mg/kg) e Mn (3.185,0 mg/kg) no solo, assim como o alto teor natural dos metais pesados Co (100 mg/kg), Cu (415 mg/kg) e Zn (200 mg/kg), foi comprovado pela digestão total das amostras.

k - O comportamento do Co foi semelhante ao Mn nas etapas de extração seqüencial.

l - Em geral os teores dos elementos metálicos foram crescentes na seguinte ordem com relação aos extratores E1<E2<DT. Em cada extração a ordem dos teores dos elementos na etapa E1: Mn > Co>Zn ~ Cu > Fe, na E2: Mn>Co>Cu>Zn>Fe e na DT: Fe>Co>Zn~Cu>Mn.

m - O poço P11 foi entre os poços analisados o mais atingido pelo lixiviado, uma vez que, os teores dos elementos metálicos no solo deste poço foram os maiores nas duas etapas da

extração seqüencial do BCR e na digestão total, principalmente para a primeira amostra a 0,5 m de profundidade.

n - Os teores dos elementos no P11 foram maiores que no poço P4, que por sua vez apresenta teores dos elementos maiores que no P3. Os poços P4 e P11 indicam, por meio dos resultados das análises químicas dos elementos metálicos e da solução do solo, haver arraste e acúmulo do lixiviado e este fato está relacionado à localização desses poços em baixa vertente, na direção do fluxo subterrâneo e superficial dos líquidos da área.

Síntese das conclusões

A passagem do lixiviado no solo da área do depósito de RSU de Londrina não afetou suas características: físicas (granulometria, massa específica do solo, massa específica dos sólidos e índices de vazios), mineralógicas e morfologia dos minerais. No entanto, impregnações nos vazios foram observadas, afetando a cor do solo, deixando-o mais escuro e com odor de matéria orgânica em decomposição, notadamente naqueles poços atingidos pelo lixiviado (P2, P4, P5, P9 e P11). Da caracterização química do solo observou-se a interferência do lixiviado através do aumento nos valores de pH, matéria orgânica e CTC.

O teor natural dos metais pesados no solo laterítico proveniente do basalto é alto quando comparado com solos formados em ambientes de clima temperado. A ordem dos teores dos metais pesados obtidos do esquema de extração seqüencial aplicado foi: E1 (ácido acético) < E2 (hidroxilamina) < DT (ácidos nítrico e fluorídrico). Os poços contaminados pelo lixiviado (P11 e P4) apresentaram teores de metais pesados mais elevados, nas formas lábil e redutível, que o poço de referência (sem contaminação).

A presença do lixiviado mudou as características químicas da solução do solo, aumentando a condutividade elétrica e os teores de alguns cátions, efeito mais pronunciado no poço P11.

7.2 Sugestões

a - Realizar em laboratório adição de metais pesados no solo laterítico, por meio de soluções com características controladas como pH e teor de metais, com a finalidade de criar modelos e obter os parâmetros que descrevem o comportamento e movimento de metais no solo.

b - Avaliar a capacidade máxima de retenção ou saturação do lixiviado no solo por meio de ensaios de contato solo-lixiviado, por exemplo.

c - Utilizar a técnica de micro-fluorescência nas lâminas para a quantificação das espécies metálicas nos locais onde existe material impregnado do lixiviado, pois esta análise permite limite de detecção abaixo da sonda de energia dispersiva (EDS), utilizada neste trabalho.

d - Caracterizar a massa de resíduos sólidos lançada no depósito, com relação a sua composição através do levantamento dos materiais depositados usando planilhas para armazenar essas informações e avaliar o estado de degradação por meio da caracterização sistemática do lixiviado, com objetivo de indicar os futuros estágios de decomposição dos resíduos sólidos.

e - Avaliar as características e qualidade da pastagem, agriculturas e vegetação na área atingida pela pluma de contaminação e suas adjacências, por meio de processos agrônômicos e outras pesquisas.

f - Avaliar as características biológicas e químicas (não abordadas neste trabalho, como a presença de pesticidas) a fim de verificar a existência de indicadores químicos e biológicos para a qualidade do solo da área do depósito de RSU de Londrina.

8 BIBLIOGRAFIA REFERENCIADA E CONSULTADA

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas - **Execução de Sondagens de Simples Reconhecimento de Solos**. NBR 6484. 1980, *ABNT*, Rio de Janeiro.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas - **Determinação da Massa Específica dos Grãos**. NBR 6508, 1984, *ABNT*, Rio de Janeiro.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas - **Análise Granulométrica**. NBR 7181, 1984, *ABNT*, Rio de Janeiro.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas - **Determinação do Limite de Liquidez**. NBR 6459, 1984, *ABNT*, Rio de Janeiro.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas - **Determinação do Limite de Plasticidade**. NBR 7180, 1984, *ABNT*, Rio de Janeiro.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – **Determinação da massa específica aparente de amostras indeformadas, com emprego da balança hidrostática**. NBR 10838. 1988, *ABNT*, Rio de Janeiro.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2.ed. London: Blackie Academic & Professional, 1995.

ALLOWAY, B. J.; AYRES D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. 2.ed. London: Blackie Academic & Professional, 1997.

AMARANTE, A. **Comportamento geoquímico de metais pesados em sedimentos argilosos da bacia de São Paulo**. 1997. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente) - Instituto de Geociências da USP, Suzano, São Paulo.

- ARIAS, M.; PÉREZ-NOVO, C.; OSORIO, F.; LÓPEZ, E.; SOTO, B. Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils. **Journal of Colloid and Interface Science**, Illinois, v.288, n.1, p.21-29, 2005.
- BAIZE, D. **Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols**. Paris: INRA Éditions, 1997.
- BAIZE, D.; COURBE, C.; SUC, O.; SCHWARTZ, C.; TERCÉ, M.; BISPO, A.; STERCKMAN, T.; CIESIELSKI, H. Epanchages de boues d'épuration urbaines sur des terres agricoles: impacts sur la composition en éléments traces des sols et des grains de blé tendre. **Courrier de l'environnement de l'INRA**, Paris, n.53, p.35-61, 2006.
- BARBOSA, G. M. C.; TAVARES FILHO, J. Uso agrícola do lodo de esgoto: influência nas propriedades químicas e físicas do solo, produtividade e recuperação de áreas degradadas. **Revista Semina: Ciência Agrárias**, Londrina, v.27, n.4, p.565-580, 2006.
- BEAR, F. E. **Chemistry of the soil**. 2.ed. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1964.
- BORTOLUZZI, E. C.; TESSIER, D.; RHEIHEIMER, D. S.; JULIEN, J. L. The cation exchange capacity of a sandy soil in southern Brazil: an estimation of permanent and pH-dependent charges. **European Journal of Soil Science**, Edinburgh, v.57, n.3, p.356-364, jun. 2006.
- BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soil constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, Illinois, v.277, n.1, p.1-18, sep. 2004.
- BRANCO, C. J. M. C., MIGUEL, M. G.; PINESE, P. P., TEIXEIRA, R. S. Implantação do Campo Experimental de Engenharia Geotécnica no Campus da UEL. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MECÂNICA DOS SOLOS E ENGENHARIA GEOTÉCNICA, 11., 1998, Brasília. **Anais...** Brasília: ABMS, 1998. v.2.
- CALÇAS, D. A. N. Q. P.; HAMADA, J.; GIACHETI, H. Atenuação natural de contaminantes do chorume de aterros sanitários em solos arenosos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21., 2001, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: Associação Brasileira de Engenharia e Ambiental/ABES, 2001.
- CASTILHOS JÚNIOR, A. B.; LANGE, L. C.; GOMES, L. P.; PESSIN, N. **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Rio de Janeiro: ABES/RIMA, 2003.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001.
- CHAUVEL, A. Recherches sur les transformations des sols ferrallitiques dans la zone tropicale à saisons contrastées. Evolution et reorganisation des sols rouges en Moyenne Casamance. **Orstom**, Paris, n.62, p.543 1977.
- CHEN, P. H.; WANG, C. Y. Investigation into Municipal waste leachate in the unsaturated zone of red soil. **Environment International**, Illinois, v.23, n.2, p.237-245, 1997.

- CHERNICHARO, C. A. L. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 1997. v.5, p.245.
- CHRISTENSEN, T. H.; KJELDSEN, P. Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact. In: _____. **Basic biochemical processes in landfills**. New York: Academic Press, 1989. p.29-49.
- CHRISTENSEN, T. H.; KJELDSEN, P.; BJERG, P. L.; JENSEN, D. L.; CHRISTENSEN, J. B.; BAUN, A.; ALBRECHTSEN, H. J.; HERON, G. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**, Oxford, v.16, n.7/8, p.559-718, jun. 2001.
- CITEAU, L.; LAMY, I.; VAN OORT, F.; ELSASS, F. Influence of land use on the nature of mobile colloids: implications for the metal transfer in soils. In: CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 17, Bangkok (Thailand). **Anais...** Bangkok (Thailand), 2002. p.1289. CD-ROM.
- CLEMENTE, C. A. **Intemperismo de riólitos e riódacitos da formação serra geral (jurássico-cretáceo), das regiões Sul e Sudeste do Brasil**. 2001. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.
- COLLIER, L. S.; SOBRINHO, N. M. B. A.; MAZUR, N.; VELLOSO, A. C. X. Nota: Efeito do composto de resíduo sólido urbano no teor de metais em solo e goiabeira. **Bragantia**, Campinas, v.63, n.3, p.415-420, 2004.
- CORNU, S.; CLOZEL, B. L. Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. Analyse critique. **Étude et Gestion des Sols**, Orléans, v.7, n.3. p.179-189, Sep. 2000.
- COZZOLINO, V. M. N.; NOGAMI, J. S. Classificação Geotécnica MCT para Solos Tropicais. **Solos e Rochas**: Revista Brasileira de Geotecnia, São Paulo, v.16, n.2, . p.77-91,. ago. 1993
- DAUGA, C. **Impacto da disposição de um resíduo industrial rico em metais pesados (Mn, Cu,Pb,Zn) e Mg sobre uma cobertura ferralítica em clima tropical (SP, Brasil): mineralogia, petrografia e transferências geoquímicas**. 2000. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) – Universidade de Paulo, São Paulo.
- DERISIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. 2.ed. São Paulo: Signus, 2000.
- DELVIGNE, I. **L'altération des basaltes du Kivu méridional (Congo Belge)**. Louvain: Universidade de Louvain, 1960.
- DUR, J. C.; ELSASS, F.; CHAPLAIN, V.; TESSIER, D. The relationship between particle-size distribution by laser granulometry and image analysis by transmission electron microscopy in a soil clay fraction. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.55, n.2, p.265-270, jun. 2004.
- 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**. 2000. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

- ELBACHÁ, A. T. Estudo da influência de alguns parâmetros no transporte de massa em solos argilosos. 1989. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica (PUC)/RJ, Rio de Janeiro.
- ELSASS, F.; JAUNET, A. M.; VAN OORT, F.; LE MOT, Y. Spéciation physique, par microscopie électronique analytique, de métaux traces dans les sols contaminés.. In: BAIZE, D.; TERCÉ, M. (Ed.). **Un point sur les Eléments métalliques dans les sols**: approches fonctionnelles et spatiales. Versailles: INRA-Éditions, 2002. p 331-350.
- ELLERT, N.; ROSA FILHO, E. A geofísica aplicada na detecção de lixo urbano enterrado. Exemplo: Curitiba, Paraná – Br. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 5., 1988, São Paulo. **Anais ABES**. São Paulo: ABAS, 1988. p.237-246.
- ELLIOT, H. A.; LIBERATI, M. R.; HUANG, C. P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.15, n.3, p.214-219, 1986.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Manual brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa Produção de Informação, 1999.
- FADIGAS, F. S.; SOBRINHO, N. M. B. A.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C., FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, Campinas, v.61, n.2, p.151-159, 2002.
- FERNANDES, F.; SILVA, S. M. C. P.; ANDREOLI, C. V.; CELIGOI, A.; ROCHA, G. C. Análise do impacto causado no meio físico pelo vazadouro de resíduos sólidos de Londrina e medidas mitigadoras propostas. **Semina: Ciências Exatas/Tecnológicas**, Londrina, v.16, n.4, p.574-580, 1995.
- FERNANDES, F.; COSTA, R. H. R; GOMES, L. P.; FERRERA, J.A.; BEAL, L. L.; CASTILHO JÚNIOR, A. B.; SILVA, S. M. C. P.; CAMPOS, J. C.; LOPES, .D. D.; BOF, R. D.; SILVA, J. D. **Tratamento biológico de lixiviados de resíduos sólidos urbanos**. Florianópolis: PROSAB, 2006.
- FERREIRA, F. N.; MONTEIRO, M. I. C.; SILVA, L. I. D. Especiação de cromo em amostras de rocha petrolífera. Método de extração sequencial BCR. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 11., 2003, Rio de Janeiro. Anais 11ª JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2003. Meio digital.
- FETTER, C. W. **Contaminant hydrology**. New York: Macmillan Publishing Company, 1992.
- FIA, R.; MATOS, A. T.; AGUIRRE, C. I. Características químicas de solo adubado com doses crescentes de lodo de esgoto caledado. **Revista de Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v.13, n.4, p.287-299, 2005.
- FOSTER, S. S. D.; HIRATA, R. C. A. **Determinacion del riesgo de contaminacion de aguas subterráneas**: Una metodologia basada en datos existentes. 2.ed. Lima: CEPIS/OPAS, 1991.
- FURIAN, S; BARBIERÓ, L.; BOULET, R.; CURMI, P.; GRIMALDI, M. O.; GRIMALDI, C. Distribution and dynamics of gibbsite and kaolinite in an oxisol of Serra do Mar, southeastern Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, n.106, p.83-100, 2002.

- GABAS, S. G. **Avaliação da adsorção de cádmio e chumbo em solo laterítico compactado por meio de extração sequencial**. 2005. Tese (Doutorado em.. Geotecnia Ambiental) - USP/POLI, São Paulo.
- GALLAS, J. D .F.; TAIOLI, F.; SILVA, S. M. C .P.; CELHO, O. G. W., PAIM, P. S. G. Contaminação por chorume e sua detecção por resistividade. **Revista Brasileira de Geofísica**, v.23, n.1, p.51-59, 2005.
- GAULTIER, J. P., CAMBIER, P., CITEAU, L., LAMY, I., VAN OORT, F., ISAMBERT, M., BAIZE, D., TERCE, M. Devenir des éléments traces dans les sols du Vexin français soumis à des épandages de boues. In : TERCÉ, M. (Dir.). **Agriculture et épandage de déchets urbains et agro-industriels**. Paris: Inra, 2003. p. 63-74. (Les Dossiers de L'environnement de l'INRA, n. 25).
- GAULTIER, J. P., LEYDECKER, J. P., ISAMBERT, M., NAHMANI, J., VAN OORT, F.. Mise en place de bases de données géoréférencées pour l'étude du devenir et de l'influence des métaux traces dans les sols. In: BAIZE, D.; TERCÉ, M. (Ed.). **Un point sur...Les Eléments métalliques dans les sols: approches fonctionnelles et spatiales**. Versailles: INRA Éditions, 2002. p.299-312.
- GAIVIZZO, L. H. B. **Fracionamento e mobilidade de metais pesado em solo com descarte de lodo industrial**. Tese (Doutorado.em Ciência do Solo) - Faculdade de Agronomia, URGs, Porto Alegre, 2001.
- GHIDIN, A. A.; MELO, V. F.; LIMA, V. C.; COSTA LIMA, J. M. J. Topossequências de latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. I: mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.30, p.293-306, 2006.
- GIBBS, R. L. Mechanisms of trace metal transport in rivers. **Science**, n.180, p. 71-73, 1973.
- GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F., COSTA, L. M., MENDONÇA, E. S. Extração fracionada de metais pesados em latossolo Vermelho-Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.21, p. 543-551, 1997.
- GOMES, B. C.; FORMOSO, M. L. L.; DUTRA, C. V.; TRESCASES, J. J. **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia**. Porto Alegre: Edgard Blücher, 1984.
- GOMES, L. P.; LANGE, L. C.; JUCÁ, J. F. T. ; FERNANDES, F.; SILVA, S. M. C. P. Resíduos sólidos: gerenciamento de resíduos sólidos urbanos em ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção , geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários In: _____. **Processos e monitoramento da digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos**. Rio de Janeiro: ABES, PROSAB, 2006. Cap 3, p.65-108.
- GUTIERREZ, N. H. M. **Influência de aspectos estruturais no colapso de solos do norte do Paraná**. 2005. Tese (Doutorado em. Geotecnia) – EESC, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo.
- HEMI, P. S. **Um estudo da adsorção de poluentes em um latossolo paulista considerando a carga variável e o ponto de carga nula**. 2001. Dissertação (Mestrado em.Engenharia Civil) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

- HEITZMANN JUNIOR, F. J. **Alterações na composição do solo nas proximidades de depósitos de resíduos domésticos na Bacia do Rio Piracicaba, São Paulo, Brasil.** São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, 1999. (Síntese de Tese, n. 9).
- HERNÁNDEZ-MORENO, J. M.; RODRIGUEZ-GONZÁLES, J. I.; ESPINO-MESA, M. Evaluation of the BCR sequential extraction for trace elements in European reference volcanic soils. **Europran Journal of Soil Science**, n. 58, p. 419-430, 2007.
- JOUSSEIN, E; PETIT, S.; CHURCHMAN, J.; THENG, B.; RIGHI, D.; DELVAUX, B. Halloysite clay minerals: a review. **Clay Minerals**, v. 40, n. 4, p. 427-440, 2005.
- JUCÁ, J. F. T.; MONTEIRO, V. E. D; OLIVEIRA, F. J. S.; MACIEL, F. J. Avaliação ambiental do aterro de resíduos sólidos da Muribeca. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL/REGEO'99, 4., 1999, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 1999. p. 419-446.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clays and Clay Minerals**, v.30, n. 6, p. 401-408, 1982.
- KATAOKA, S. M. **Avaliação de áreas para disposição de resíduos: proposta de planilha para gerenciamento ambiental aplicado a aterro sanitário industrial.** 2000. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) - Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo.
- KERTZMANN, F. F.; DINIZ, N. C. **As abordagens de solos utilizadas na geologia aplicada ao meio ambiente:** curso de geologia aplicada ao meio ambiente. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia. São Paulo, 1995.
- KRAUSKOPF, K. B. **Intrusão à geoquímica.** 2.ed. Traduzida. Polígono, Editora da USP, 1972.
- KRISHNA, A. K.; GOVIL, P. K. Heavy metals contamination of soil around Pali Industrial Area, Rajasthan, Índia. **Environmental Geology**, n. 47, p.38-44, 2004.
- LÃ, O. R.; BARRA, C. M.; SOBRINHO, N. M. B. A. MAZUR, N.; VELLOSO, A. C. X. Avaliação dos métodos de extração sequencial de Tessier, Keller e Miller na determinação de ferro nativo em três tipos de solos: orgânico, brunizem e latossolo. **Química Nova**, São Paulo, n.3, v.26, p.323-330, 2003.
- LAMY, I.; VAN OORT, F.; DÈRE, C.; BAIZE, D. Use of major-and trace-element correlations to assess metal migration in sandy Luvisols irrigated with wastewater. **European Journal of Soil Science**, n.57, p. 731-740, 2006.
- LARK, R. M. Modelling complex soil properties as contaminated regionalized variables. **Geoderma**, Amsterdam, n.106, p.173-190, 2002.
- LATRILLE, C., ELSASS, F., VAN OORT, F., DENAIX, L. Physical speciation of trace metals in Fe-Mn concretions from a rendzic lithosol developed on Sinemurian limestones (France). **Geoderma**, Amsterdam, n.100, p.127-146, 2001.

- LEE, C. S.; KAO, M. M. Effects of extracting reagents and metal speciation on the removal of heavy metal contaminated soils by chemical extraction. **Journal of Environmental Science and Health**, Part A., v.A39, n.5, p. 1233-1249, 2004.
- LEEPER, G. W. The forms and reactions of manganese in soil. **Soil Science**, n. 63, p. 79, 1947.
- LEITE, A. L. **Migração de íons orgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular**. Revisão. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo.
- LEITE, J. C. **Avaliação de materiais inconsolidados para uso em Liners**: revisão bibliográfica. São Carlos: SGS-EESC-USP, 1996., USP.
- LEONI, G. L. M. **Processo físico-químico aplicado ao tratamento de chorume produzido no aterro de resíduos sólidos do município de Londrina**. 1998. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- LOPES, D. D., SILVA, S. M. C. P., FERNANDES, F., CELLIGOI, A., DALL'ANTONIA, L. H., TEIXEIRA, R. S. Avaliação da qualidade das águas subterrâneas e superficiais das adjacências do aterro controlado de RSU de londrina/PR. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 17., 2007, São Paulo. **Anais SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS** São Paulo: Editora ABRH, 2007. p.1-13.
- LOPES, F.F. Avaliação do comportamento colapsível da camada de solo superficial da região de Londrina/PR. 2002. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em engenharia civil) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- LU, A.; ZHANG, S.; SHAN, X. Time effect n the fractionation of heavy metals in soils. **Geoderma**, Amsterdam, n.125, p. 225-234, 2005.
- LUCHESE, E. B.;FAVERO, L. O. B.; LENZI, E. **Fundamentos da química do solo, teoria e prática**. 2.ed. Maringá: Freitas Bastos, 2002.
- MACHADO, S. L.; DELGADO, C. W. C.; SANTOS, D. B.; CARDOSO, L. S. P.; CARVALHO, M. F. Diagnóstico da contaminação por metais pesados em Santo Amaro da Purificação – Bahia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL/REGEO' 5., 2003, Porto Alegre. **Anais REGEO'5**. Porto Alegre: Instituto PUC, 2003. Meio digital.
- MANGIERI, V.R.L. **Alteração das características físicas e químicas decorrentes da interação solo-lixiviado de resíduos sólidos domiciliares**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- MARTINHO, N. **Caracterização física e química do solo da área de disposição de resíduos sólidos do município de Londrina/PR**. 2003. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em engenharia civil) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- MARTINHO, N; TEIXEIRA, R. S.;SILVA, S. M. C. P.; LOPES, D. D.; FERNANDES, F. Caracterização física e química do solo da área de disposição de resíduos sólidos do município de Londrina/PR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS SÓLIDOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL &

- NISAM – CICLO DE CONFERÊNCIA SOBRE A POLÍTICA E GESTÃO AMBIENTAL. Florianópolis, 2004. Meio digital.
- MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; JORDÃO, C. P.; COSTA, L. M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, n.20, p. 379-386, 1996.
- MATOS, A. T., FONTES, M. P. F., COSTA, L. M., MARTINEZ, M. A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. **Environmental Pollution**, n. 111. p. 429-435, 2000.
- MEHRA, O. P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NAT. CONF. ON CLAYS AND CLAY MINERALS, 7, 1958, Washington. **Proc...** New York: Pergamon Press, 1960. p.317-327.
- MELFI, A. J. **Lateritas e processo de laterização**. Aula inaugural de 1994. São Carlos, 1994. Apostila EESC/USP.
- MELFI, A. J.; PEDRO, G. Estudo geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil. Parte 1. Caracterização e repartição dos principais tipos de evolução pedogeoquímica. **Rev. Bras. Geol.**, v.7, p.272-286, 1978a.
- _____. Estudo geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil. Parte 2. Considerações sobre os mecanismos envolvidos na alteração superficial e sua repartição no Brasil. **Rev. Bras. Geol.**, v.8, p.11-12, 1978b.
- MELFI, A. J.; PEDRO, G.; VOLKOFF, B. Natureza e distribuição dos compostos ferríferos nos solos do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.3, p.47-54, 1979.
- MELLO JUNIOR, R. F. Geoquímica da contaminação industrial do solo e do subsolo por metais pesados na região de Suzano-SP. 1998. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Geotectônica) - Instituto de Geociências da USP, São Paulo.
- 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 solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, n.25, p.19-32, 2001.
- MESTER, Z.; CREMISINI, C.; GHIARA, E.; MORABITO, R. Comparison of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment samples. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, n 359, p. 133-142. 1998.
- MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. 2.ed. Porto Alegre: Gênese, 2004.
- MIGUEL, M. G.; BELINCANTA, A.; BRANCO, C. J. M. C.; PINESE, J. P. P.; TEIXEIRA, R. S. Caracterização geotécnica do subsolo da cidade de Londrina/PR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA DE ENGENHARIA E AMBIENTAL, 10., 2002, Ouro Preto. Ouro Preto: ABGE, 2002. CD-ROM
- MIYAZAWA, M.; GIMENEZ, S. M. N.; FERNANDES, F. OLIVEIRA, E. L.; SILVA, S. M. C. P. Efeito do lodo de esgoto nos teores de metais pesados no solo e na planta. Reciclagem de

- biossólidos: transformando problemas em soluções. Curitiba: SANEPAR: FINEP, 1999. p.204-225.
- MUÑOZ, S. I. S. Impacto Ambiental na área do Aterro Sanitário e Incinerador de resíduos sólidos de Ribeirão Preto, S.P.: avaliação dos níveis de metais pesados. 2001. 131 p. Tese (Doutorado em Enfermagem em Saúde Pública) - Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, USP, Ribeirão Preto.
- NAHMANI, J., LAVELLE, P., LAPIED, E., VAN OORT, F. Effects of heavy metal soil pollution on earthworm communities in the north of France. **Pedobiologia**, Jena, Alemanha, n. 47, p.663-669, 2003.
- PEDRO, G.; MELFI, A. J.; QUEIROZ NETTO, J. P. **L'évolution des sols et la caractérisation superficielle dans la zone basaltique du Paraná**. França, 1970. Relatório CNRA.
- PERNES-DEBUYSER, A.; PERNES, M.; VELDE, B.; TESSIER D. Soil mineralogy evolution in the INRA 42 plots experiment (Versailles, France), **Clays and Clay Minerals**, New York, n.51, p.578-585, 2003.
- PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURI, N.; SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/desorção de chumbo em latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.36, n.8, p.1077-1084. 2001.
- PRADO, R.M. A calagem e as propriedades físicas de solos tropicais: revisão de literatura. **Revista Biociência**, Taubaté, v.9, n.3. p.7-16, 2003.
- PUEYO, M.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F.; RAURET, G. Assessment of CaCl₂, NaNO₃ and NH₄NO₃ extracion procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, n. 504, p. 217-226, 2004.
- RDA Recommended Dietary Allowances. Food and nutrition board. Tenth Edition. Washington: National Academy of Sciences, 1989.
- ROCHA, G. C.; BARROS, O. N. F.; GUIMARÃES, M. F. Distribuição espacial e características dos solos do Campus da Universidade Estadual de Londrina, PR. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v.12, n.1, p.21-25, 1991.
- SEMLALI, R. M., DENAIX, L., VAN OORT, F. Evaluation quantitative du fonctionnement d'un andosol jeune issu de scories basaltiques : dynamique des éléments traces métalliques. In: BAIZE, D.; TERCÉ, M. (Ed.). **Un point sur... Les Éléments métalliques dans les sols: approches fonctionnelles et spatiales**. Versailles: INRA-Éditions, 2002. p. 17-32.
- SILVA, M. L. N.; CURI, N.; MARQUES, J. J. G. S. M.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M. Ponto de efeito salino nulo e suas relações com as propriedades mineralógicas e químicas de latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.31, n.9, p.663-671, 1996.
- SHUKUROV, N.; PEN-MOURATOV, S.; STEINBERGER, Y. The impact of the Almalyk Industrial Complex on soil chemical and biological properties. **Environmental Pollution**, Barking, n.136, p.331-340, 2005.

- SHUMAN, L. M. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**, Baltimore, v.140, n1, p.11-22, 1985.
- SÍGOLO, B. J. **Aplicação da geoquímica de superfície na análise da mobilidade e concentração de metais pesados em ambiente tropical**. 1998. Tese (Livre Docência) - Departamento de Geologia Geral do Instituto de Geociências - USP, São Paulo.
- SILVEIRA, A. M. M. **Estudo do peso específico de resíduos sólidos urbanos**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- SILVEIRA, M. L.; ALLEONI, L. R. F.; O'CONNOR, G. A.; CHANG, A. C. Heavy metal sequential extraction methods – A modification for tropical soils. **Chemosfere**, n. 64, p. 1929-1938, 2006.
- SOARES, C. S., NEVES, H. M. G. S., TEIXEIRA, R. S. Parâmetros de compactação e Índice de Suporte Califónia (CBR) da camada porosa superficial da região de Londrina/PR. In: ENCONTRO ANUAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA/PIBIC/CNPq, 11., 2002, Maringá. **Anais...** Maringá, 2002. Meio digital.
- SOUZA, M. L. P., ANDREOLI, C. V., AMARAI, M. B., DOMASZAK, S. C. Levantamento preliminar dos teores de metais pesados em alguns solos do Paraná. **Sanare**, Curitiba, v.5, n.5, p68-75, 1996.
- SPOSITO, G. **The Chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989.
- SUKKARIYAH, B. F., EVANYLO, G., ZELAZNY, L., CHANEY, R. L. Recovery and distribution of biosolids-derived trace metals in a clay loam soil. **Journal Environ. Qual.**, v.34, p.1843-1850, 2005.
- SUTHERLAND, R. A. Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. **Applied Geochemistry**, Oxford, n.17.p.353-365. 2002.
- TATSI, A. A., ZOUBOULIS, A. I. A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). **Advances in Environmental Research.**, n. 6, p. 207-219, 2002.
- TEIXEIRA, R. S.; BELINCANTA, A.; LOPES, F. F.; GUTIERREZ, N.; BRANCO, C. J. M. C. Avaliação do colapso do solo da camada superficial da cidade de Londrina/PR. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SOLOS NÃO SATURADOS, 5., 2004, São Carlos. **Anais...** São Carlos/SP, 2004 p.495-499.
- TEIXEIRA, R. S., LOPES, D. D., SILVA, S. M. C.P., FERNANDES, F.,CELLIGOI, A, DALL'ANTONIA, L. H., FURLAN, F. Investigação preliminar da área de disposição de resíduos sólidos do Município de Londrina/PR. CONGRESSO BRASILEIRO DE MECÂNICA DOS SOLOS E ENGENHARIA GEOTÉCNIA, 13., 2006, Curitiba. **Anais...** Curitiba/PR, 2006.v.3, p. 1389-1394.
- TEIXEIRA, R. S.; LOPES, D. D.; SILVA, S. M. C. P.; FERNANDES, F.; DALL'ANTONIA, L. H.; DIAS, R. D. Monitoramento preliminar da contaminação por metais pesados da área d

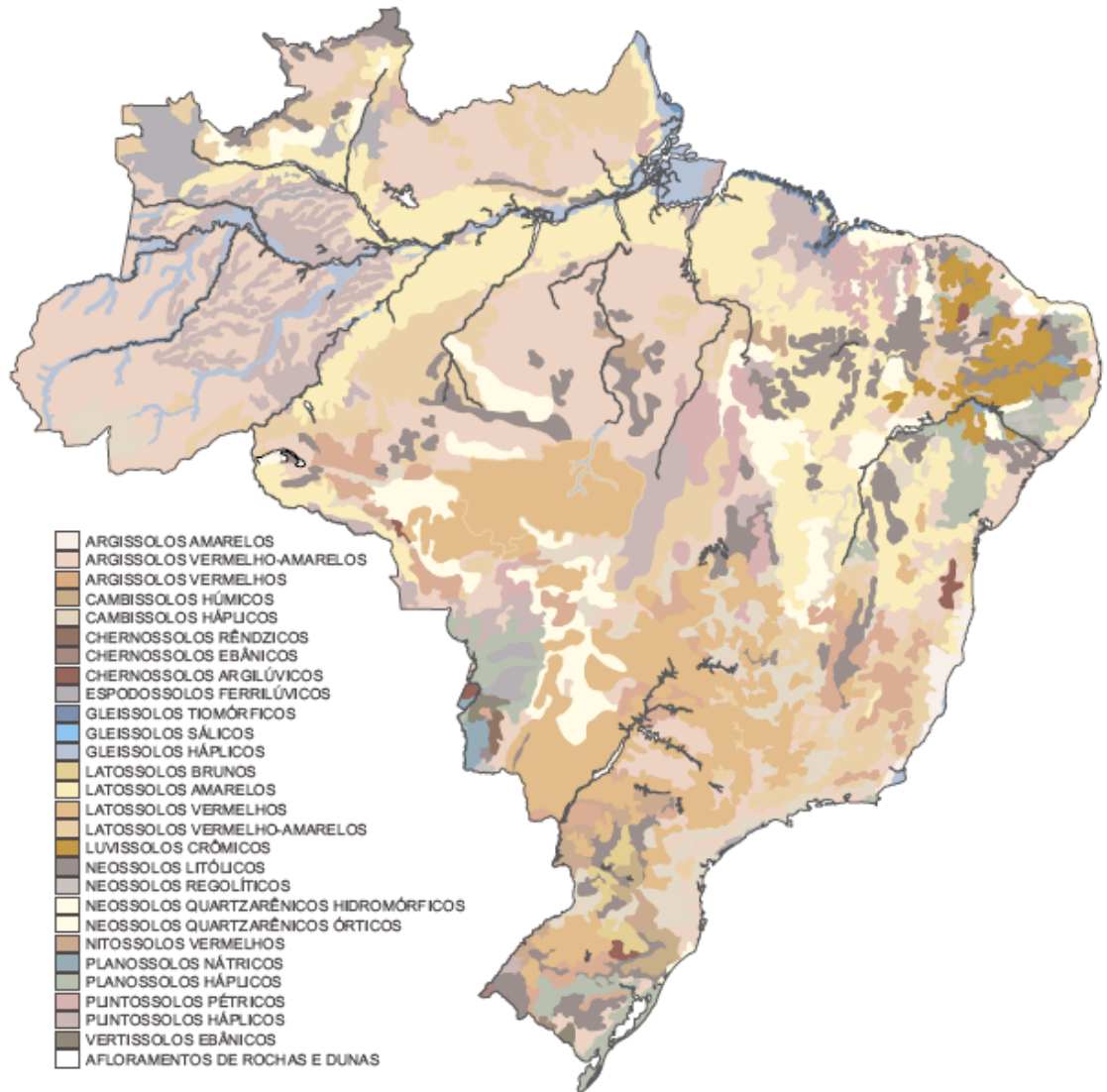
- disposição de resíduos sólidos urbanos da cidade de Londrina/PR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 6.; SIMPÓSIO BRASILEIRO DE GEOSINTÉTICOS, 5., 2007. v.1. CDROOM.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Washington, v.51, n. 7, p.844-850,1979.
- THIRY, M., VAN OORT, F. De l'échantillonnage à la spéciation : pertinence des analyses minéralogiques par diffraction des Rayons-X dans les sites et sols pollués par des métaux. In: LES CAHIERS des Clubs Crin. **Spéciation des métaux dans les sols**. Paris: Ecrin, 1999. p. 96-107.
- _____. Les phases majeures et mineures d'une friche industrielle de métallurgie des métaux nonferreux: état d'altération, évolution géochimique et devenir des métaux polluants du site de Mortagne-du-Nord.In: LES CAHIERS des Clubs Crin. **Spéciation des métaux dans les sols**. Paris: Ecrin, 1999. p. 108-135.
- UEHARA, G. Mineralo-chemical properties of oxisols. In: SECOND INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, Malasya, 1978. Part I, p. 45-60.
- URE, A. M. Trace element speciation in soils, soils extracts and solution. **Microchim. Acta** (Wien), v. 2, p. 49-57, 1991.
- URE, A. M., QUEVAUVILLER, P. H., MUNTAU, H., GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the european communities. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, v.51, p.135-151, 1993.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **A review of methods for assessing aquifer sensitivity and groundwater vulnerability to pesticide contamination**. Washington, DC.: USEPA, 1993.
- _____. **Handbook of groundwater and wellhead protection**. Washington, DC.: USEPA, 1994.
- VAN OORT, F., BALABANE, M., DAHMANI-MULLER, H., JONGMANS, A. G., NAHMANI, J. Approche intégrée du fonctionnement d'un système sol-plante fortement pollué en métaux : la pelouse métallicole de Mortagne-du-Nord. In: BAIZE, D.; TERCÉ, M. (Ed.). **Un point sur... Les Eléments métalliques dans les sols**: approches fonctionnelles et spatiales. Versailles: INRA-Éditions, 2002. p. 313-330.
- VAN OORT, F., BALABANE, M., GAULTIER, J.P., HARDY, R., BOURENANNE, H. Dissemination and spatial variability of metal pollutants generated by past metallurgical activity of a zinc smelter complex in surrounding agricultural land (Mortagne-du-Nord, northern France). **Mémoires des Sciences de la Terre**, n.40, p.157-160, 2001.
- VAN OORT, F., GAULTIER, J. P., HARDY, R., BOURENANNE, H. Distributions spatiales de métaux et stratégies d'échantillonnage dans les sols du périmètre agricole d'une friche industrielle. In: BAIZE, D.; TERCÉ, M. (Ed.). **Un point sur... Les Eléments métalliques**

dans les sols: approches fonctionnelles et spatiales. Versailles: INRA-Éditions, 2002. p 283-298.

- VAN OORT, F., JONGMANS, A.G., CITEAU, L., LAMY, I., CHEVALLIER, P. Microscale Zn and Pb distribution patterns in subsurface soil horizons: an indication for metal transport dynamics. **European Journal of Soil Science**, Oxford, n.57, p.154-166, Apr. 2006.
- VITORINA, A. C. T., FERREIRA, M. M., CURI, N.; LIMA, J. .; SILVA, M. L.; MOTTA, P. E. F. Mineralogia, química e estabilidade de agregados do tamanho de silte de solos da região Sudeste do Brasil. **Revista de Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.38, n.1, p.133-141, 2003.
- WILCKE, W., KRETZSCHMAR, S., BUNDT, M., SABORÍO, G., ZECH, W. Aluminum and heavy metal partitioning in a horizons of soils in Costa Rican coffee plantations. **Soil Science**, Baltimore, v.163, n.6, p.463-471, 1998.
- YAUQUN, Z.; YUAN, L.; JIANJUM, C.; HAIYUN, C.; LI, Q.; SHVARTZ, C. Hyperaccumulation of Ph, Zn and Cd in herbaceous grown on lead-Zin mining area in Yunnan, China. **Environmental International**, n.31, p. 755-762, 2005.
- YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils**. 2.ed. Amsterdam: Elsevier, 1996.
- YU, S.; HE, Z. L.; HUANG, C. Y.; CHEN, G. C.; CALVET, D. V. Cooper fractionation and extractability in two contaminated variable charge soils. **Geoderma**, Amsterdam, n.123, p. 163-175, 2004.

APÊNDICES

Apêndice 1 – Mapa de solos do Brasil (Manual técnico de pedologia do IBGE, 2007)

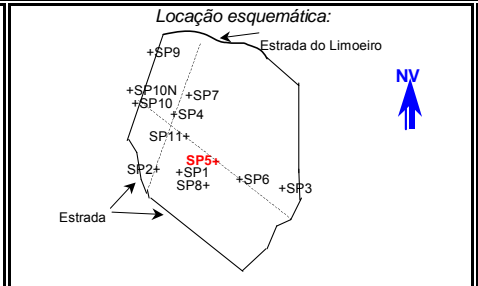


Adaptado de Atlas nacional do Brasil (2000).

Planilha de sondagem do tipo SPT do poço P5

Informações gerais			RESULTADOS DOS ENSAIOS "SPT-T"										DESCRICOÃO DO SUBSOLO				
Cotas (m) em rel.à R.N.	Avanço do furo	Revestimento	n.º de golpes pela penetração (cm)			N	T máximo	T mínimo	N — (n.º de golpes) T máx — (kgf.m)					Prof. (m) N.A.	Posição e n.º das amostras	Prof. (m) das camadas	ANÁLISE VISUAL-TÁTIL
476	TH*	1,00	2	4	6				10	20	30	40	50	0			ARGILA SILTOSA, MOLE A RIJA, marrom escura
475			17	13	15	10,2	14	10						1	traços orgânicos		
			2	2	3	4,8	9	6						2			
			15	15	16									3	chorume		
			2	3	4	7,0	12	8						4			
			15	15	15	7,0	13	10						5			
			4	5	8									6			
			15	15	15	13,0	20	16						7	manchas pretas, orgânicas		
470	TH	6,00	5	7	8	15,0	25	10						8			ARGILA SILTOSA, RESIDUAL, DURA A RIJA, variegada (marrom amarelada)
			15	15	15	21,0	28	22						9			
			5	10	11	17,0	26	21						10	pintas verdes		
			15	15	15	17,0	26	21						11			
			6	15	24									12			
			15	15	15	39,0	40	40						13			
			6	7	10	17,0	27	22						14			
465,60			15	15	15	17,0	27	22						15	manchas pretas		SILTE ARGILOSO, RESIDUAL, DURO A RIJO, variegado (marrom a cinza)
465			15	15	15	11,0	17	13						16			LIMITE DA SONDAAGEM
														17			
														18			
														19			
														20			
460																	

Legenda:
 TH*=trado hel. D=76 mm
 TH=trado hel. D=57 mm
 CA=circulação d'água
 R.N.=conforme locação
 N.A.=após estabilização
 485=após estabilização
 +SP=furos de sondagem



TECNICON Relatório individual de sondagem
 CREA 38006-F/PR Relatório: **SS0903** Furo: **SP5**
 Interessado: Sandra Marcia Cesário Pereira da Silva - CNPq

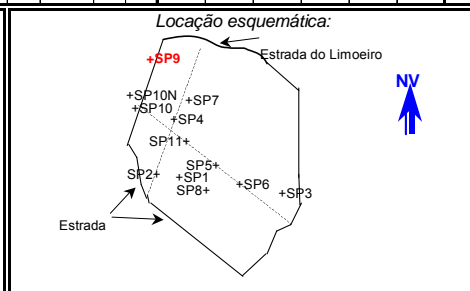
Obra:
 Local: Área em torno do Aterro Sanitário de Londrina

Revestimento:	R.N. (m):	0,00	Início:	28/07/2003
De=73,0mm Di=63,5mm	Cota (m) furo:	476,00	termino:	29/07/2003
Amostrador: Raymond	Escaia vertical:	1/100	Visto:	
De=50,8mm Di=34,9mm				

Planilha de sondagem do tipo SPT do poço P9

Informações gerais			RESULTADOS DOS ENSAIOS "SPT-T"							DESCRIÇÃO DO SUBSOLO					
Cotas (m) em relação R.N.	Avanço do furo	Revestimento	n.º de golpes pela penetração (cm)	N	T _{máximo}	T _{mínimo}	N — (n.º de golpes) T _{máx} --- (kgf.m)					Prof. (m) N.A.	Posição e n.º das amostras	Prof. (m) das camadas	ANÁLISE VISUAL-TÁTIL
							10	20	30	40	50				
541	TH*		2	2	2										ATERRO, LIXO
540			15	15	15	4,0	7	5						1	ARGILA SILTOSA, MOLE A MÉDIA, marrom a preta
			1	2	2	4,0	6	5					2	solo contaminado	
			15	15	15	3,0	5	4					3	solo contaminado	
			1	1	2	6,0	9	7					4	solo contaminado	
			15	15	15	7,0	11	9					5	solo contaminado	
535			2	3	3	3,8	6	4					6	ARGILA SILTOSA, RESIDUAL, MOLE A MÉDIA, variegada (marrom a rósea)	
			15	17	15	6,0	9	7					7		manchas pretas, orgânicas
			2	3	3	8,0	15	10					8		
			3	4	4	35/23	40	40					9	SILTE ARGILOSO, RESIDUAL, MÉDIO A DURO, marrom a cinza	
			15	20	8								9,23	LIMITE DA SONDAGEM (material impenetrável ao amostrador)	
530															
525															

Legenda:
 TH*=trado hel. D=76 mm
 TH=trado hel. D=57 mm
 CA=circulação d'água
 R.N.=conforme locação
 N.A.=após estabilização
 +SP=furos de sondagem



TECNICON Relatório individual de sondagem
 CREA 38006-F/PR Relatório: **SS0903** Furo: **SP9L**

Interessado: Sandra Marcia Cesário Pereira da Silva - CNPq

Obra:
 Local: Áreas em torno do Aterro Sanitário de Londrina

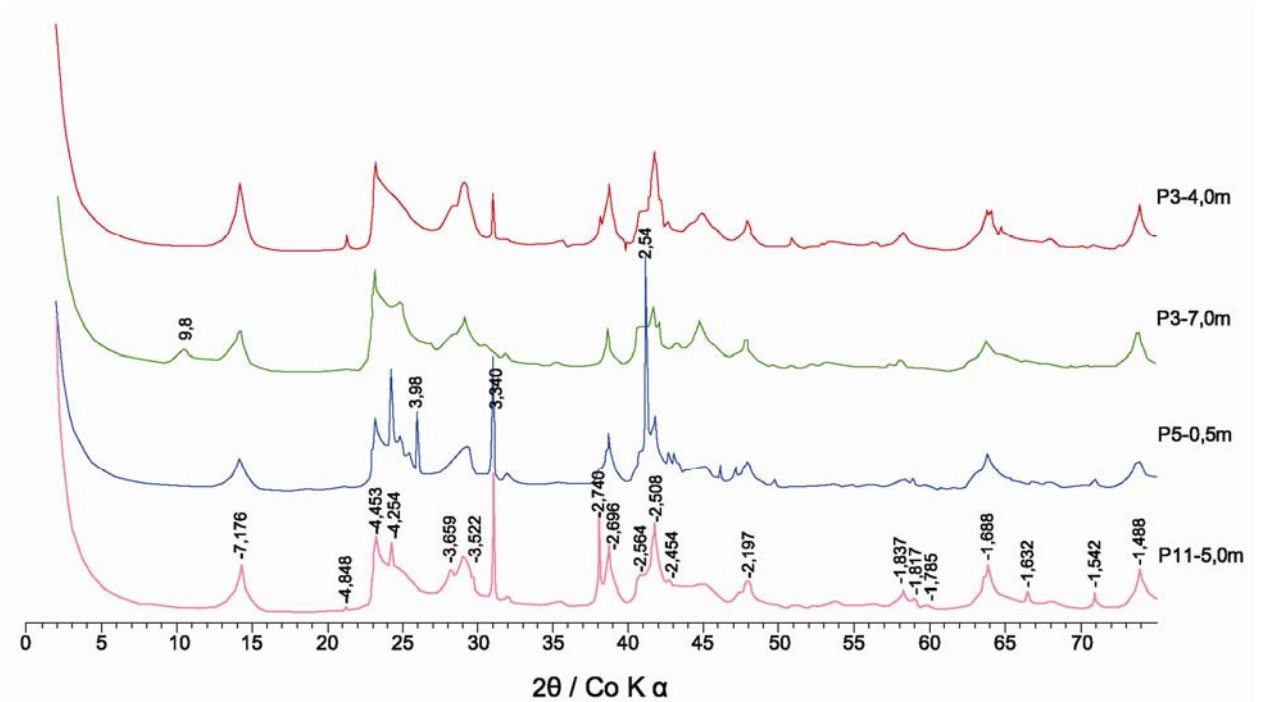
Revestimento:	R.N. (m):	0,00	Início:	02/09/2003
De=73,0mm Di=63,5mm	Cota (m) furo:	541,00	Termínio:	02/09/2003
Amostrador: Raymond	Escala vertical:	1/100	Visto:	
De=50,8mm Di=34,9mm				

Planilha de sondagem do tipo SPT do poço P11

Informações gerais			RESULTADOS DOS ENSAIOS "SPT-T"										DESCRIÇÃO DO SUBSOLO					
Cotas (m) em rela. R.N.	Avanço do furo	Revestimento	n.º de golpes pela penetração (cm)			N		T _{máximo}		T _{mínimo}		N — (n.º de golpes)		T _{máx} --- (kgf.m)		ANÁLISE VISUAL-TÁTIL		
486	TH*		1	1	1	2,0	4	2										ARGILA SILTOSA, POROSA, MUITO MOLE A MOLE, marrom avermelhada
485	1,00	1,00	15	15	15	3,0	4	2										
			1	1	2	3,0	4	3										
			15	15	15	4,0	5	4										
			3	4	5	9,2	14	12										
			16	14	15	10,6	17	13										ARGILA SILTOSA, RIJA A DURA, marrom avermelhada
480	TH	8,00	3	5	6	15,0	24	18										
			15	16	15	17,0	26	21										
			4	7	8	19,0	30	24										
			15	15	15	27,0	40	34										
			6	8	11	12,0	23	14										ARGILA SILTOSA, RESIDUAL, RIJA A MÉDIA, marrom a rósea variegada (marrom a rósea)
475			15	15	15	16,0	25	20										
			5	7	9	8,0	13	9										
			15	15	15	7,0	11	7										
			2	4	4	10,4	16	12										
			15	17	13													LIMITE DA SONDAGEM
470			3	5	5													
			17	13	15													

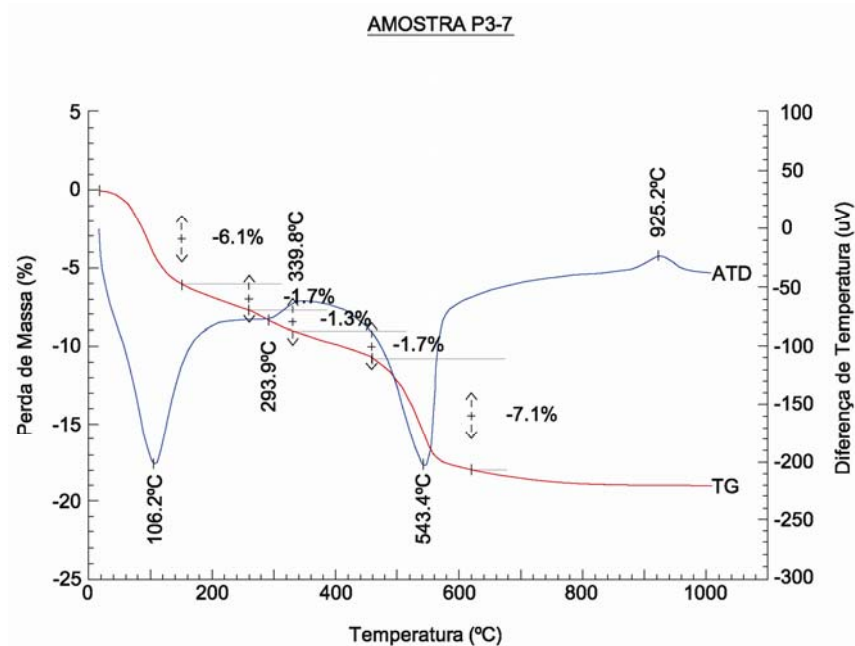
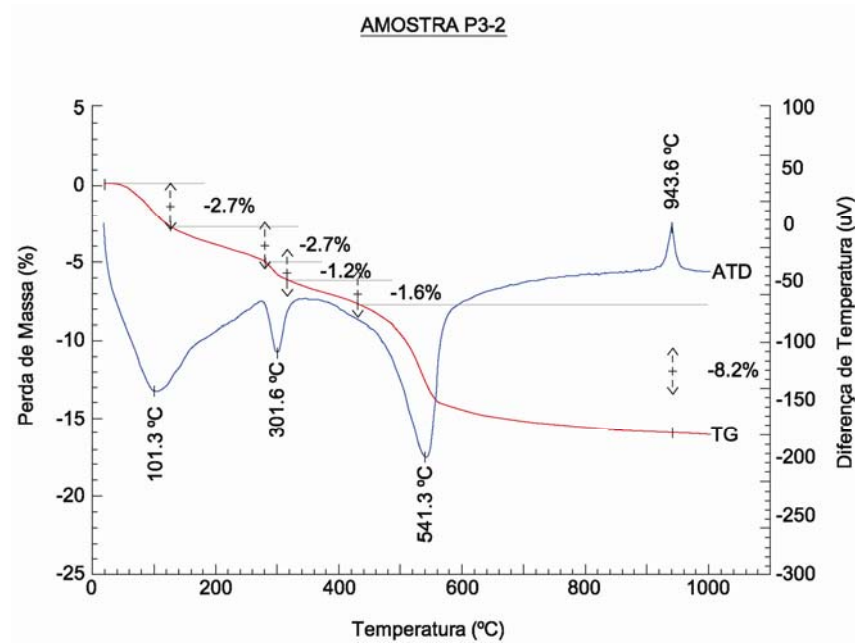
Legenda: TH*=trado hel. D=76 mm TH=trado hel. D=57 mm CA=circulação d'água R.N.=conforme locação N.A.=após estabilização +SP=furos de sondagem	Locação esquemática: 	TECNICON CREA 38006-F/PR	Relatório individual de sondagem
		Interessado: Sandra Marcia Cesário Pereira da Silva - CNPq	Relatório: SS0903 Furo: SP11
Obra:		Local: Áreas em torno do Aterro Sanitário de Londrina	
Revestimento: De=73,0mm Di=63,5mm Amostrador: Raymond De=50,8mm Di=34,9mm	R.N. (m): 0,00 Cota (m) furo: 486,00 Escala vertical: 1/100	Início: 30/07/2003 término: 31/07/2003 Visto:	

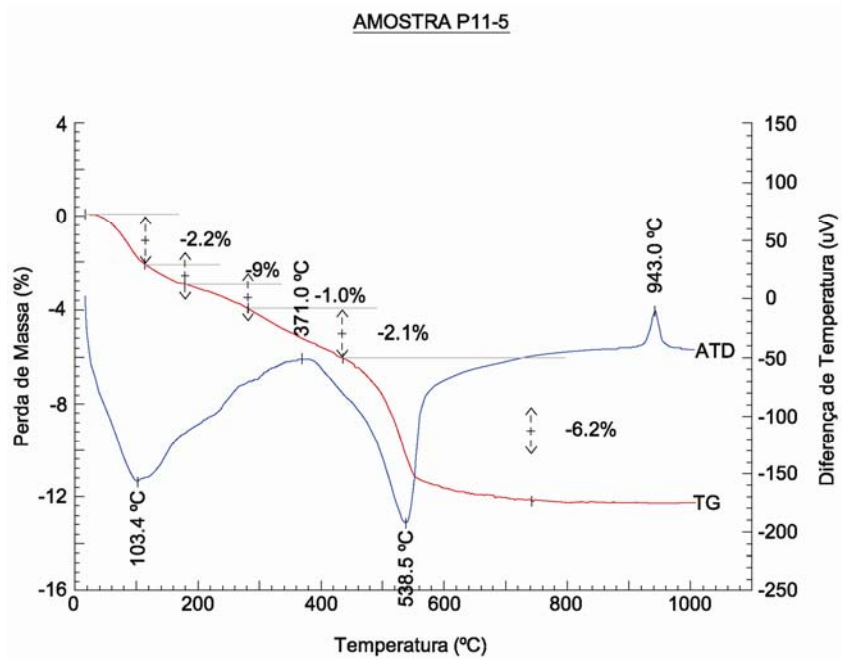
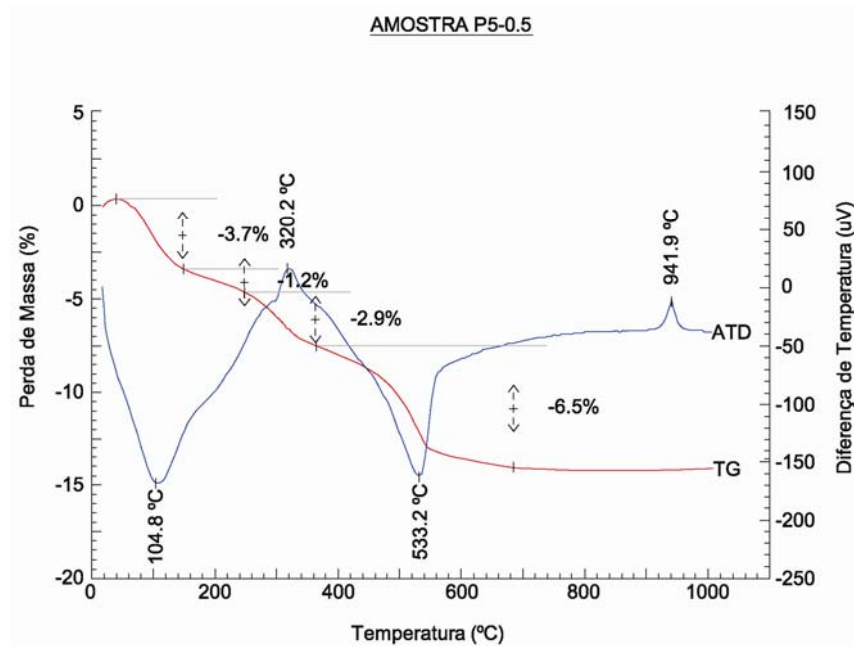
Apêndice 3 - Difratoformas de raio-X



Picos característicos de alguns minerais	
Mineral	Pico (Å)
Vermiculita	14 a 15
Caulinita	≈ 7,1 (principal) e ≈ 3,5 (secundário)
Gibbsite	≈ 4,8
Goetite	≈ 4,18
Quartz	≈ 3,34
Hematite	≈ 2,7
Magnetite	≈ 2,51

Apêndice 4 – Curvas de ATG e TG





Apêndice 5 – Teores dos elementos metálicos e controle de qualidade das análises

Teores do Fe nas etapas E1 e E2 obtidos pela extração sequencial BCR (2001) e controle de qualidade das análises

Elemento: Fe			
Método: EAA / HNO ₃ 1%			
E1 - solução HAc 0,11 mol			
Amostra 1	Fe (mg/kg)	Amostra 2	Fe (mg/kg)
E1P3-05	89,24	E1P3-05	77,08
E1P3-2	73,20	E1P3-2	65,68
E1P3-4	81,60	E1P3-4	68,64
E1P3-6	82,48	E1P3-6	43,72
E1P3-7	41,28	E1P3-7	29,16
E1P4-05	133,60	E1P4-05	118,96
E1P4-2	114,76	E1P4-2	98,88
E1P4-4	138,04	E1P4-4	114,04
E1P4-7	161,60	E1P4-7	180,28
E1P11-05	65,04	E1P11-05	65,52
E1P11-2	46,36	E1P11-2	50,08
E1P11-4	60,40	E1P11-3	74,00
E1P11-6	87,32	E1P11-5	79,44
E1P11-7	91,00	E1P11-7	56,12
E2 - solução NH ₂ OH.HCl 0,1 mol			
Amostra 1	Fe (mg/kg)	Amostra 2	Fe (mg/kg)
E2P3-05	719,20	E2P3-05	736,80
E2P3-2	623,20	E2P3-2	546,40
E2P3-4	252,00	E2P3-4	293,60
E2P3-6	205,60	E2P3-6	226,40
E2P3-7	455,20	E2P3-7	385,60
E2P4-05	1278,40	E2P4-05	1236,80
E2P4-2	1078,40	E2P4-2	976,00
E2P4-4	832,80	E2P4-4	824,80
E2P4-7	205,60	E2P4-7	205,60
E2P11-05	1376,00	E2P11-05	1455,20
E2P11-2	1325,60	E2P11-2	1328,80
E2P11-4	1319,20	E2P11-3	1344,80
E2P11-6	964,80	E2P11-5	973,60
E2P11-7	1142,40	E2P11-7	1236,80

Parâmetros de controle de qualidade das análises					
LD (mg/kg)	Nist (0,12mg/L)	Branco E1 (mg/L)	Branco E2 (mg/L)	AP E1 (2 mg/L)	AP E2 (2 mg/L)
2,4		0,010	0,003	2,006	1,807
				99,7% ok	88,9% ok
LD - limite de detecção					
Nist - amostra padrão do elemento					
AP - adição padrão					
ok - aceito para variação ±10%					

Teores do Mn nas etapas E1 e E2 obtidos pela extração sequencial BCR (2001) e controle de qualidade das análises

Elemento: Mn			
Método: EAA / HNO ₃ 1%			
E1 - solução HAc 0,11 mol			
Amostra 1	Mn (mg/kg)	Amostra 2	Mn (mg/kg)
E1P3-05	26,96	E1P3-05	27,12
E1P3-2	19,16	E1P3-2	17,72
E1P3-4	7,68	E1P3-4	8,36
E1P3-6	6,76	E1P3-6	7,28
E1P3-7	12,52	E1P3-7	14,36
E1P4-05	29,56	E1P4-05	29,08
E1P4-2	19,84	E1P4-2	18,56
E1P4-4	43,52	E1P4-4	44,16
E1P4-7	15,08	E1P4-7	14,96
E1P11-05	1044,00	E1P11-05	1038,40
E1P11-2	376,00	E1P11-2	363,20
E1P11-4	421,60	E1P11-3	470,80
E1P11-6	90,00	E1P11-5	58,80
E1P11-7	290,00	E1P11-7	291,60
E2 - solução NH ₂ OH.HCl 0,1 mol			
Amostra 1	Mn (mg/kg)	Amostra 2	Mn (mg/kg)
E2P3-05	604,80	E2P3-05	656,00
E2P3-2	820,80	E2P3-2	542,40
E2P3-4	150,40	E2P3-4	209,60
E2P3-6	199,20	E2P3-6	116,80
E2P3-7	672,00	E2P3-7	782,40
E2P4-05	1672,00	E2P4-05	1643,20
E2P4-2	753,60	E2P4-2	648,80
E2P4-4	412,80	E2P4-4	438,40
E2P4-7	31,20	E2P4-7	26,40
E2P11-05	1134,40	E2P11-05	1290,40
E2P11-2	1128,00	E2P11-2	1142,40
E2P11-4	682,40	E2P11-3	668,00
E2P11-6	255,20	E2P11-5	186,40
E2P11-7	944,80	E2P11-7	1182,40

Parâmetros de controle de qualidade das análises					
LQ (mg/kg)	Nist (0,122mg/L)	Branco E1 (mg/L)	Branco E2 (mg/L)	AP E1 (1 mg/L)	AP E2 (1 mg/L)
0,8	0,12	0,000	0,003	0,978	0,979
				97,8% ok	97,9% ok
LQ - limite inferior de quantificação					
Nist - amostra padrão do elemento					
AP - adição padrão					
ok - aceito para variação ±10%					

Teores do Cu nas etapas E1 e E2 obtidos pela extração sequencial BCR (2001) e controle de qualidade das análises

Elemento: Cu			
Método: EAA / HNO ₃ 1%			
E1 - solução HAc 0,11 mol			
Amostra 1	Cu (mg/kg)	Amostra 2	Cu (mg/kg)
E1P3-05	8,48	E1P3-05	8,28
E1P3-2	5,20	E1P3-2	4,92
E1P3-4	5,28	E1P3-4	4,88
E1P3-6	18,28	E1P3-6	16,84
E1P3-7	33,20	E1P3-7	33,12
E1P4-05	6,00	E1P4-05	5,96
E1P4-2	4,92	E1P4-2	4,64
E1P4-4	5,56	E1P4-4	5,48
E1P4-7	4,60	E1P4-7	4,72
E1P11-05	10,92	E1P11-05	10,48
E1P11-2	11,56	E1P11-2	11,68
E1P11-4	6,64	E1P11-3	6,48
E1P11-6	8,16	E1P11-5	8,28
E1P11-7	11,88	E1P11-7	11,72
E2 - solução NH ₂ OH.HCl 0,1 mol			
Amostra 1	Cu (mg/kg)	Amostra 2	Cu (mg/kg)
E2P3-05	19,52	E2P3-05	20,00
E2P3-2	13,32	E2P3-2	11,08
E2P3-4	7,24	E2P3-4	6,96
E2P3-6	20,04	E2P3-6	15,40
E2P3-7	41,92	E2P3-7	42,24
E2P4-05	31,68	E2P4-05	29,60
E2P4-2	15,68	E2P4-2	14,16
E2P4-4	7,24	E2P4-4	7,48
E2P4-7	5,16	E2P4-7	4,96
E2P11-05	30,76	E2P11-05	33,48
E2P11-2	21,00	E2P11-2	20,88
E2P11-4	20,60	E2P11-3	20,48
E2P11-6	19,56	E2P11-5	19,76
E2P11-7	21,12	E2P11-7	23,76

Parâmetros de controle de qualidade das análises					
LD (mg/kg)	Nist (0,085mg/L)	Branco E1 (mg/L)	Branco E2 (mg/L)	AP E1 (1 mg/L)	AP E2 (1 mg/L)
1,2	0,094	0,0	0,0	1,001	1,01
				100,1% ok	101% ok
LD - limite de detecção					
Nist - amostra padrão do elemento					
AP - adição padrão					
ok - aceito para variação ±10%					

Teores do Zn nas etapas E1 e E2 obtidos pela extração sequencial BCR (2001) e controle de qualidade das análises

Elemento: Zn			
Método: EAA / HNO ₃ 1%			
E1 - solução HAc 0,11 mol			
Amostra 1	Zn (mg/kg)	Amostra 2	Zn (mg/kg)
E1P3-05	1,72	E1P3-05	1,00
E1P3-2	0,32	E1P3-2	0,40
E1P3-4	0,44	E1P3-4	0,36
E1P3-6	8,04	E1P3-6	7,76
E1P3-7	3,84	E1P3-7	3,88
E1P4-05	3,16	E1P4-05	4,64
E1P4-2	2,36	E1P4-2	1,36
E1P4-4	0,52	E1P4-4	0,48
E1P4-7	0,36	E1P4-7	0,44
E1P11-05	10,68	E1P11-05	10,40
E1P11-2	2,00	E1P11-2	1,88
E1P11-4	2,24	E1P11-3	2,08
E1P11-6	2,28	E1P11-5	2,24
E1P11-7	5,76	E1P11-7	5,64
E2 - solução NH ₂ OH.HCl 0,1 mol			
Amostra 1	Zn (mg/kg)	Amostra 2	Zn (mg/kg)
E2P3-05	8,72	E2P3-05	4,24
E2P3-2	2,16	E2P3-2	1,20
E2P3-4	0,84	E2P3-4	0,88
E2P3-6	2,56	E2P3-6	4,36
E2P3-7	3,16	E2P3-7	4,24
E2P4-05	4,52	E2P4-05	4,88
E2P4-2	1,40	E2P4-2	0,64
E2P4-4	1,84	E2P4-4	0,20
E2P4-7	0,28	E2P4-7	0,04
E2P11-05	9,80	E2P11-05	10,40
E2P11-2	2,08	E2P11-2	1,88
E2P11-4	3,60	E2P11-3	2,08
E2P11-6	2,12	E2P11-5	2,24
E2P11-7	5,56	E2P11-7	5,64

Parâmetros de controle de qualidade das análises					
LD (mg/kg)	Nist (0,05mg/L)	Branco E1 (mg/L)	Branco E2 (mg/L)	AP E1 (0,2 mg/L)	AP E2 (0,2 mg/L)
0,4	0,01	0,006	0,008	0,206	0,208
				100% ok	100% ok
LD - limite de detecção					
Nist - amostra padrão do elemento					
AP - adição padrão					
ok - conforme para variação ±10%					

Teores do Co nas etapas E1 e E2 obtidos pela extração sequencial BCR (2001) e controle de qualidade das análises

Elemento: Co			
Método: EAA / HNO ₃ 1%			
E1 - solução HAc 0,11 mol			
Amostra 1	Co (mg/kg)	Amostra 2	Co (mg/kg)
E1P3-05	0,36	E1P3-05	0,56
E1P3-2	0,56	E1P3-2	0,56
E1P3-4	0,12	E1P3-4	0,08
E1P3-6	0,48	E1P3-6	0,44
E1P3-7	0,92	E1P3-7	1,24
E1P4-05	0,04	E1P4-05	0,04
E1P4-2	0,32	E1P4-2	0,64
E1P4-4	0,60	E1P4-4	0,72
E1P4-7	0,16	E1P4-7	0,24
E1P11-05	13,36	E1P11-05	13,36
E1P11-2	5,20	E1P11-2	5,08
E1P11-4	7,16	E1P11-3	7,32
E1P11-6	3,36	E1P11-5	3,28
E1P11-7	10,88	E1P11-7	10,84
E2 - solução NH ₂ OH.HCl 0,1 mol			
Amostra 1	Co (mg/kg)	Amostra 2	Co (mg/kg)
E2P3-05	25,00	E2P3-05	28,40
E2P3-2	48,88	E2P3-2	38,60
E2P3-4	10,04	E2P3-4	9,36
E2P3-6	42,64	E2P3-6	16,80
E2P3-7	53,32	E2P3-7	57,96
E2P4-05	33,72	E2P4-05	22,44
E2P4-2	27,68	E2P4-2	19,92
E2P4-4	6,76	E2P4-4	8,48
E2P4-7	1,84	E2P4-7	0,32
E2P11-05	35,84	E2P11-05	20,92
E2P11-2	20,92	E2P11-2	20,32
E2P11-4	6,96	E2P11-3	6,88
E2P11-6	7,04	E2P11-5	3,80
E2P11-7	40,64	E2P11-7	40,04

Parâmetros de controle de qualidade das análises					
LD (mg/kg)	Nist (0,02mg/L)	Branco E1 (mg/L)	Branco E2 (mg/L)	AP E1 (0,5mg/L)	AP E2 (0,5mg/L)
1,6	0,028	0	0,003	0,51	0,547
				102% ok	109% ok
LD - limite de detecção					
Nist - amostra padrão do elemento					
AP - adição padrão					
ok - aceito para variação ±10%					

Teores do Fe na digestão total e controle de qualidade das análises

Elemento: Fe			
Método: EAA / HNO ₃ 1%			
Solução 9ml HNO ₃ e 3ml HF			
Amostra 1	Fe (mg/kg)	Amostra 2	Fe (mg/kg)
P3-05	135.420,80	P3-05	151.986,10
P3-2	164.960,63	P3-2	169.337,29
P3-4	148.703,48	P3-4	141.966,76
P3-6	135.052,88	P3-6	133.607,04
P3-7	114.728,07	P3-7	129.293,23
P4-05	165.944,88	P4-05	171.052,63
P4-2	159.072,98	P4-2	147.397,99
P4-4	141.125,02	P4-4	170.087,25
P4-7	132.123,84	P4-7	148.911,97
P11-05	183.442,53	P11-05	176.389,44
P11-2	156.510,52	P11-2	155.196,49
P11-3	171.459,74	P11-3	167.519,69
P11-5	155.221,67	P11-5	164.610,07
P11-7	168.189,86	P11-7	163.607,66

Parâmetros de controle de qualidade das análises				
LD (mg/kg)	Nist (0,034mg/L)	Branco (mg/L)	AP (2 mg/L)	LKSD-1 (28.000mg/kg)
6,0	0,049	0,618	2,18	25.761,0
109% Ok				
LD - limite de detecção				
Nist - amostra padrão do elemento				
AP - adição padrão				
LKSD-1 - amostra padrão para solo				
Ok - aceito para variação ±10%				

Teores do Mn na digestão total e controle de qualidade das análises

Elemento: Mn			
Método: EAA / HNO ₃ 1%			
Solução 9ml HNO ₃ e 3ml HF			
Amostra 1	Mn (mg/kg)	Amostra 2	Mn (mg/kg)
P3-05	962,68	P3-05	1.325,72
P3-2	1.451,77	P3-2	1.503,46
P3-4	1.019,40	P3-4	1.048,67
P3-6	693,47	P3-6	741,99
P3-7	1.210,80	P3-7	1.325,19
P4-05	2.332,68	P4-05	2.587,23
P4-2	1.311,64	P4-2	1.128,52
P4-4	1.142,91	P4-4	1.189,77
P4-7	596,53	P4-7	626,85
P11-05	3.265,83	P11-05	3.104,06
P11-2	2.247,92	P11-2	2.244,17
P11-3	2.196,55	P11-3	2.116,14
P11-5	1.073,89	P11-5	1.169,79
P11-7	2.206,17	P11-7	2.052,50

Parâmetros de controle de qualidade das análises				
LD (mg/kg)	Nist (0,122mg/L)	Branco (mg/L)	AP (1 mg/L)	LKSD-1 (700mg/kg)
2,0	0,124	0,009	0,992	666,0
99,2% Ok				
LD - limite de detecção				
Nist - amostra padrão do elemento				
AP - adição padrão				
LKSD-1 - amostra padrão para solo				
Ok - aceito para variação ±10%				

Teores do Cu na digestão total e controle de qualidade das análises

Elemento: Cu			
Método: EAA / HNO ₃ 1%			
Solução 9ml HNO ₃ e 3ml HF			
Amostra 1	Cu (mg/kg)	Amostra 2	Cu (mg/kg)
P3-05	345,97	P3-05	348,16
P3-2	357,48	P3-2	351,14
P3-4	329,18	P3-4	331,62
P3-6	273,80	P3-6	277,40
P3-7	344,78	P3-7	348,42
P4-05	362,60	P4-05	372,95
P4-2	340,63	P4-2	335,11
P4-4	347,64	P4-4	362,09
P4-7	336,82	P4-7	344,13
P11-05	372,64	P11-05	372,09
P11-2	379,71	P11-2	371,23
P11-3	346,89	P11-3	360,43
P11-5	348,77	P11-5	352,22
P11-7	376,38	P11-7	371,03

Parâmetros de controle de qualidade das análises				
LD (mg/kg)	Nist (0,085mg/L)	Branco (mg/L)	AP (1 mg/L)	LKSD-1 (44,0 mg/kg)
3	0,088	0,005	0,968	44,6
96,8% OK				
LD - limite detecção				
Nist - amostra padrão do elemento				
AP - adição padrão				
LKSD-1 - amostra padrão para solo				
Ok - aceito para variação ±10%				

Teores do Zn na digestão total e controle de qualidade das análises

Elemento: Zn			
Método: EAA / HNO ₃ 1%			
Solução 9ml HNO ₃ e 3ml HF			
Amostra 1	Zn (mg/kg)	Amostra 2	Zn (mg/kg)
P3-05	131,40	P3-05	136,44
P3-2	152,95	P3-2	150,35
P3-4	128,46	P3-4	125,84
P3-6	85,41	P3-6	87,46
P3-7	97,86	P3-7	97,88
P4-05	164,57	P4-05	163,02
P4-2	149,70	P4-2	140,75
P4-4	138,34	P4-4	141,58
P4-7	111,42	P4-7	114,91
P11-05	183,64	P11-05	182,70
P11-2	166,14	P11-2	166,37
P11-3	161,44	P11-3	163,58
P11-5	157,44	P11-5	157,95
P11-7	181,31	P11-7	195,38

Parâmetros de controle de qualidade das análises				
LD (mg/kg)	Nist (0,053mg/L)	Branco E1 (mg/L)	AP E1 (0,2 mg/L)	LKSD-1 (331,0mg/kg)
1,0	0,052	0,0	0,196	302,0
98% OK				
LD - limite de detecção				
Nist - amostra padrão do elemento				
AP - adição padrão				
LKSD-1 - amostra padrão para solo				
Ok - aceito para variação ±10%				

Teores do Co na digestão total e controle de qualidade das análises

Elemento: Co			
Método: EAA / HNO ₃ 1%			
Solução 9ml HNO ₃ e 3ml HF			
Amostra 1	Co (mg/kg)	Amostra 2	Co (mg/kg)
P3-05	46,55	P3-05	49,85
P3-2	59,74	P3-2	59,55
P3-4	44,04	P3-4	39,18
P3-6	38,81	P3-6	42,54
P3-7	95,28	P3-7	103,34
P4-05	52,36	P4-05	79,24
P4-2	44,48	P4-2	45,73
P4-4	32,10	P4-4	33,81
P4-7	26,62	P4-7	25,96
P11-05	68,49	P11-05	69,18
P11-2	56,37	P11-2	54,36
P11-3	48,99	P11-3	46,56
P11-5	34,29	P11-5	34,55
P11-7	65,74	P11-7	64,44

Parâmetros de controle de qualidade das análises				
LD	Nist	Branco	AP	LKSD-1
(mg/kg)	(0,02 mg/L)	(mg/L)	(0,5 mg/L)	(11,0 mg/kg)
4,0	0,028	0,006	0,482	11,4
95,2% Ok				
LD - limite de detecção				
Nist - amostra padrão do elemento				
AP - adição padrão				
LKSD-1 - amostra padrão para solo				
Ok - aceito para variação ±10%				