

## MINERALOGIA E TEORES DE CROMO, NÍQUEL, COBRE, ZINCO E CHUMBO NOS SOLOS NO ENTORNO DO ATERRO SANITÁRIO DA CAXIMBA EM CURITIBA-PR<sup>1</sup>

## MINERALOGY AND CHROMIUM, NICKEL, COPPER, ZINC AND LEAD CONTENTS AROUND CAXIMBA LANDFILL IN CURITIBA-PR

Sonia ZANELLO<sup>2</sup>

Vander de Freitas MELO<sup>3</sup>

Gisele Inês Taraszkiecwicz Harbar WOWK<sup>4</sup>

### RESUMO

Sete perfis de solos do entorno do Aterro Sanitário da Caximba em Curitiba-PR, foram coletados para caracterização e quantificação dos minerais da fração argila e determinação dos teores totais e trocáveis de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb. A fração argila foi estudada por difratometria de raios-X, análise térmica e extrações químicas com oxalato de amônio, ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. Os teores totais e trocáveis dos metais pesados foram determinados nas amostras de solo por espectroscopia de absorção atômica, após digestão ácida ( $H_2SO_4$ , HF,  $HNO_3$  e  $HClO_4$  concentrados) e extração com solução de  $BaCl_2$  1 mol  $dm^{-3}$ , respectivamente. O predomínio de caulinita, com teores variando de 548,5 a 702,1 g  $kg^{-1}$ , e a ocorrência de vermiculita com hidróxi entre camadas na fração argila determinaram os relativamente altos valores de CTC dos solos. Os teores de óxidos de Fe foram baixos, evidenciando a natureza do material de origem (granito/ganisse e sedimentos argilo-siltosos) e as condições de redução e remoção de Fe para os solos sob influência de hidromorfismo. De maneira geral, verificou-se incremento nos teores de metais pesados nos solos do entorno do aterro sanitário. Contudo, o nível de contaminação não foi muito expressivo, relacionado às baixas concentrações de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb no chorume; facilidade de lixiviação nos solos hidromórficos e; altos teores de cátions divalentes e trivalentes ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ ) no complexo sortivo dos solos.

**Palavras-chave:** caulinita; vermiculita com hidróxi entre camadas; óxidos de Fe e Al; contaminação por metais pesados.

### ABSTRACT

Seven soil profiles were collected around Caximba Landfill, in Curitiba – PR, to characterize and quantify clay fraction mineral and to determine total and exchangeable Cr, Ni, Cu, Zn and Pb contents. Clay Fraction was studied by x-ray diffractometry (XRD), thermal analysis and chemical extractions with ammonium oxalate (AO) and sodium dithionite-citrate-bicarbonate (DCB). Heavy metals total and exchangeable contents were determined by atomic absorption spectrophotometry, after sample acid digestion ( $H_2SO_4$ , HF,  $HNO_3$  e  $HClO_4$  concentrated) and extraction with  $BaCl_2$  1 mol  $dm^{-3}$ , respectively. The predominance of kaolinite, which varied between 548,5 to 702,1 g  $kg^{-1}$ , and the occurrence of vermiculite with hidróxi between layers in clay fraction, determined the soils relatively high CEC. Iron oxide contents were low, making the nature of the parent material evident (granite/gneiss and clay-silt sediments) and the Fe reduction conditions and removal to soils under hydromorphism influence. In a general way, increase of heavy metals contents around Caximba Landfill soil was observed. Although, contamination levels were not very expressive, related to the low concentrations of Cr, Ni, Cu, Zn and Pb in leachate; leaching facility in hydromorphic soils; high divalent and trivalent cation contents ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ ) in sorptive soil complexes.

**Key-words:** kaolinite; hidróxi interlayer vermiculite; Fe and Al oxides; heavy metal contamination.

<sup>1</sup> Parte da Dissertação de Mestrado do primeiro autor.

<sup>2</sup> Departamento de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Av. Sete de Setembro, 3165, Rebouças, CEP 80230-010, Curitiba – PR, Brasil. E-mail: zanello@utfpr.edu.br.

<sup>3</sup> Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, Universidade Federal do Paraná (UFPR). Rua dos Funcionários, 1540, CEP: 80035-050, Curitiba – PR, Brasil. Bolsista CNPq. E-mail: vanderfm@ufpr.br. Autor para correspondência.

<sup>4</sup> Mestre em Ciência do Solo. Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, Universidade Federal do Paraná. Rua dos Funcionários, 1540, CEP: 80035-050, Curitiba – PR, Brasil. E-mail: giselewowk@brturbo.com.

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, ampliações emergenciais no Aterro Sanitário da Caximba, em Curitiba, Paraná, fizeram com que as lagoas de tratamento do chorume não suportassem mais os seus volumes crescentes. Boa parte do chorume não tratado é lançado diretamente em valetas que o conduzem diretamente ao Rio Iguaçu, encharcando os solos por onde passa e comprometendo a qualidade destes, das águas superficiais e subterrâneas e o abastecimento de vários municípios, como por exemplo, União da Vitória (MP-PR, 2004; Morais, 2005).

Segundo Alloway (1993) os metais pesados podem entrar na cadeia alimentar, acumular-se no solo, alterar a atividade microbiana, causar fitotoxicidade e também contaminar os recursos hídricos. Dessa forma, constituir grande risco para a saúde de animais e seres humanos, por causar distúrbios em seus processos metabólicos.

O comportamento de metais pesados nos solos, provenientes de uma carga poluidora como chorume (Koh et al., 2004; Silva et al., 2004), é controlada por atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos (Kabata Pendias & Pendias, 2001; Fontes et al., 2001), que definem suas diversas formas químicas (solúvel, precipitado, complexado e adsorvido). A retenção de cátions metálicos no solo é devida à capacidade de troca catiônica (CTC), seletividade do metal, concentração de outros cátions, pH e atividade iônica da solução. A fração argila e matéria orgânica humificada do solo apresentam tanto cargas positivas quanto negativas, normalmente, com predomínio de CTC. As cargas originadas da protonação e desprotonação dos grupamentos funcionais fenólicos (-OH) e carboxílicos (-COOH) da matéria orgânica, e grupamentos hidroxila (OH) dos óxidos de Fe e Al e bordas de argilas silicatadas (principalmente minerais 1:1), manifestam-se de acordo com o pH meio (Sparks, 1995; Naidu et al., 1998). Nos minerais de argila silicatados do tipo 2:1 as cargas originam-se em maior parte por substituição isomórfica de íons na rede cristalina. Desta forma, estas cargas são permanentes, assim, os cátions podem ser adsorvidos eletrostaticamente em qualquer valor de pH do solo.

A adsorção na superfície dos minerais de argila e da matéria orgânica do solo pode ser específica (complexo de esfera interna), onde a ligação metal-superfície hidroxilada apresenta alto caráter covalente (Sodré et al., 2001; Sparks, 1995), ou, não específica (complexo de esfera externa ou atração eletrostática), o que facilita as reações de troca iônica devido a menor energia de retenção de metais pesados (Sparks, 1995). Complexos de esfera interna ocorrem mais comumente em minerais de argila com cargas pH dependentes, como a hematita, goethita, gibbsita e caulinita e complexos de esfera externa em minerais de argila com carga permanente, como as esmectitas e a vermiculita (Sparks, 1995; Naidu et al., 1998).

O objetivo deste trabalho foi estudar a

mineralogia da fração argila dos solos do entorno do Aterro Sanitário da Caximba em Curitiba-PR, e determinar a concentração de metais pesados nos solos para averiguar se ocorreu incremento desses metais em decorrência da atividade do aterro.

## MATERIAL E MÉTODOS

Realizou-se a amostragem em sete perfis de solos no entorno do Aterro Sanitário da Caximba (Figura 1) nas profundidades de 0 a 20; 20 a 40 e 40 a 60 cm. Os solos amostrados foram classificados e descritos, como mostra a Tabela 1. Os perfis R1 e R2 (Cambissolo Háplico e Gleissolo Háplico, respectivamente), foram amostrados como referência para estabelecer os teores naturais de metais pesados nestas amostras supostamente livres de influência antrópica.

Foram coletadas amostras de chorume dos três emissários de líquidos percolados, referente às fases I, II e III do aterro, denominadas CH1, CH2 e CH3, respectivamente. No momento da amostragem de solo e chorume (2004), as fases I e II já estavam lacradas e a fase III ainda estava em atividade, recebendo o lixo da região metropolitana de Curitiba.

As análises químicas da terra fina seca ao ar (TFSA), como pH, bases trocáveis, e acidez potencial, foram conduzidas segundo as metodologias apresentadas por EMBRAPA (1999b). Os teores de carbono orgânico e fósforo foram determinados por colorimetria conforme descrito em UFPR (2003).

A análise textural da TFSA foi determinada pelo método da pipeta (EMBRAPA, 1997).

As amostras de solo (TFSA) foram solubilizadas com ácidos concentrados (HF, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HClO<sub>4</sub>), segundo o método de Lim & Jackson (1986). Os teores totais de metais nos extratos foram determinados por espectrometria de absorção atômica (EAA) com chama ar-acetileno por equipamento Avanta GBC. Para determinação dos teores trocáveis de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb, 1 g de TFSA foi agitado com 30 cm<sup>3</sup> de solução extratora de BaCl<sub>2</sub> 0,1 mol dm<sup>3</sup> por 2 h (Gomes et al., 1997). A suspensão foi filtrada e a determinação dos teores de metais foi feita conforme descrito anteriormente.

Foi transferido 0,1 cm<sup>3</sup> de cada amostra de chorume (CH1, CH2 e CH3) para cadinho de teflon de 150 cm<sup>3</sup>, e feita a digestão ácida (Lim & Jackson, 1986). A determinação dos teores totais de metais foi feita por EAA.

Para o estudo da mineralogia da fração argila dos solos, amostras de TFSA foram tratadas com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a 30% para a oxidação da matéria orgânica (Kunze & Dixon, 1986). O resíduo deste tratamento foi agitado por duas horas com solução de NaOH 0,2 mol dm<sup>3</sup> para dispersão das frações (Jackson, 1979). A fração areia foi retida em peneira de 0,053 mm e a suspensão de argila e silte foi recolhida em uma proveta de 1000 cm<sup>3</sup>. O volume das provetas foi completado com água deionizada para a separação das frações argila e silte por sedimentação com base na lei de Stokes (Gee & Bauder, 1986).

TABELA 1 – Material de origem, classificação dos solos e detalhes dos ambientes de amostragem.

Pontos de Coleta	Material de origem	Classe <sup>(3)</sup>	Descrição
R1 <sup>(1)</sup>	Granito gnaisse	Cambissolo Háplico	Fora dos limites e a montante do aterro. Seco, supostamente sem influências antropogênicas. Altitude: 913 m.
P1	Granito gnaisse	Antropossolo Lítico	Localiza-se próximo a borda da parte superior do aterro, local de convergência de águas pluviais provenientes da Fase I, em cota mais baixa que o perfil R1 e sem influência direta do chorume superficial. Lençol freático elevado. Altitude: 908 m.
P2	Granito gnaisse	Antropossolo Lítico	A jusante do aterro, recebe águas pluviais oriundas da Fase I, várzea típica do Rio Iguaçu com vegetação de taboa, apresenta hidromorfismo e lixo miúdo, fragmentos de plásticos, misturado aos sedimentos, nível freático oscilante. Sem influência direta do chorume. Altitude: 881 m.
P3	Sedimentos Argilo-siltosos	Antropossolo Lítico	Além dos limites do aterro, a jusante deste, várzea típica do Rio Iguaçu com vegetação de taboa, onde o córrego afluente do Iguaçu está rico em chorume, apresenta hidromorfismo e lixo miúdo, fragmentos plásticos, misturado aos sedimentos. Solo visivelmente impregnado com chorume e de odor intenso. Presença de agricultura de subsistência, animais domésticos como bovinos e eqüinos, nível freático oscilante. Altitude: 872 m.
P4	Sedimentos Argilo-siltosos	Antropossolo Lítico	Ponto da várzea mais distante do aterro e mais próximo ao Rio Iguaçu à margem de uma cava de extração de areia desativada, leito maior do rio. Local sob influência direta do chorume. Altitude: 871m
P5	Sedimentos Argilo-siltosos	Antropossolo Lítico	Margem do córrego oposta ao ponto P3 e sob mesmas condições que este. Altitude: 869m
R2 <sup>(2)</sup>	Sedimentos Argilo-siltosos	Gleissolo Háplico	Ponto de várzea também próximo ao Rio Iguaçu, inundado durante todo o ano. Apresenta alto grau de hidromorfismo. Sob influências do Rio Iguaçu no período de cheias. Localiza-se a montante da área que recebe o chorume. Altitude: 879 m.

<sup>(1)</sup> Solo de referência que representa os perfis P1 e P2; <sup>(2)</sup> Solo de referência que representa os perfis P3, P4 e P5; <sup>(3)</sup> EMBRAPA (1999 a) e Curcio et al. (2004).

Amostras da fração argila secas em estufa a 60 °C foram trituradas em almofariz de ágata e montadas em placas de Koch para identificação dos minerais por difração de raios-X (DRX), em difratômetro Philips, modelo PW1050/70 equipado com tubo de cobre, filtro de Ni, operando a 20 mA e 40 kV e velocidade angular do goniômetro de 1 °2 $\theta$  min<sup>-1</sup>, numa amplitude de 4 a 65 °2 $\theta$ .

Para determinar os teores e a composição química dos óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade e óxidos de Fe cristalinos foram utilizadas extrações com oxalato ácido de amônio 0,2 mol dm<sup>3</sup>, pH 3,0 (OA) (McKeague, 1978) e com ditionito-citrato-bicarbonato-de sódio (DCB) (Mehra & Jackson, 1960), respectivamente, conforme detalhes apresentados por Melo et al. (2001b). Nos extratos, os teores de Fe e Al foram determinados por EAA. Os resíduos da extração com DCB e OA foram secos em estufa (24 h em estufa a 105 °C) e pesados para determinação da perda de massa promovida pelas extrações.

Para diferenciar os minerais 2:1 da fração argila foram realizados tratamentos adicionais (Whittig & Allardice, 1986) em amostras desferrificadas (tratadas com DCB): saturação com Mg, saturação com Mg e solvatação com etileno glicol, saturação com K e secagem ao ar, saturação com K e secagem a 550 °C em mufla. Após os tratamentos, as amostras foram montadas em lâminas de vidro utilizando-se a técnica do esfregaço para obtenção de amostras orientadas e analisadas por DRX, numa amplitude de 3 a 15 °2 $\theta$ .

A fração argila desferrificada também foi analisada termo-gravimetricamente pelo aquecimento de 20 mg de amostra a partir da temperatura ambiente até 1.000°C, numa taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e fluxo de gás de 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de N<sub>2</sub>. A interpretação qualitativa foi feita pelas características dos picos endotérmico e exotérmico dos minerais, e a quantificação da caulinita e gibbsita foi feita de acordo com a perda de massa da amostra, em decorrência da desidroxilação dos minerais (Jackson, 1979).



FIGURA 1 – Imagem de satélite (GeoEye) com os pontos de amostragem dos solos no entorno do Aterro Sanitário da Caximba (13 nov 2007).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Características gerais dos solos

Os solos desenvolvidos de granito/gnaiss são de textura argilosa (R1 e P1) e textura média (P2) (Tabelas 1 e 2). Os solos desenvolvidos de sedimentos inconsolidados (P3, P4, P5 e R2) são de textura média a argilosa, com teores de argila variando de 300 a 720 g kg<sup>-1</sup>. Os sedimentos aluvionares holocênicos que ocorrem nas várzeas do Rio Iguaçu são constituídos predominantemente por argila e silte (MINEROPAR, 2004).

Os solos amostrados são de reação ácida (Tabela 2), o que favorece a disponibilidade e ação tóxica de metais pesados (Kabata Pendias & Pendias, 2001). Em condições ácidas, o fenômeno de adsorção é mais importante no controle da biodisponibilidade de metais, enquanto que reações de solubilidade ou precipitação e complexação têm maior influência em condições neutras ou alcalinas dos solos (Sparks, 1995).

Os valores de CTC total dos solos foram altos (Tabela 2), conferindo-lhes grande potencial

na retenção de cátions, inclusive metais pesados (Sodré et al., 2001). Os altos valores de atividade da fração argila (valor T), iguais e superiores a 27 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, em particular nas amostras do P2 (Tabela 2), são relacionados à presença de minerais filossilicatados do tipo 2:1, ou ainda, às concentrações expressivas de matéria orgânica (teor de carbono orgânica superior a 10 g kg<sup>-1</sup>, exceto no P2II).

As elevadas concentrações de bases trocáveis, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>, ocupando os sítios de troca dos Antropossolos, juntamente com o incremento nos teores de fósforo em alguns perfis (Tabela 2) podem ser atribuídos ao contato do chorume do aterro com os solos da várzea (Tabela 1).

As formas mal cristalizadas de Fe e Al apresentam alta superfície específica e elevada carga superficial dependente de pH (McKeague & Day, 1966; Fontes et al., 2001), portanto maior capacidade de adsorção e retenção de metais pesados (Shuman, 1982). O material amorfo dissolvido pelo oxalato de amônio é constituído,

TABELA 2 – Características químicas e teor de argila dos solos.

Am.	Prof.	pH H <sub>2</sub> O	pH CaCl <sub>2</sub>	Al <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup> + Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	CTC total	CO <sup>(1)</sup>	P	Ar <sup>(2)</sup>	T <sup>(3)</sup>
	cm	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>								g kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	
P1-I	0-20	6,0	5,1	0,1	3,7	6,5	5,0	0,4	0,3	16,0	30,5	6,2	490	32,7
P1-II	20-	5,5	4,6	0,3	4,5	7,5	4,0	0,1	0,2	16,4	17,8	4,4	540	30,3
P1-III	40-	5,8	4,8	0,1	4,9	9	5,5	0,1	0,1	19,6	17,2	2,0	520	37,8
P2-I	0-20	5,8	5,0	0,1	3,1	9,5	3,5	0,4	0,3	16,8	15,4	1,7	180	93,7
P2-II	20-	5,5	4,5	0,4	3,4	7,5	3,5	0,4	0,2	15,0	9,4	1,9	180	83,8
P2-III	40-	5,6	4,7	0,2	3,0	5,4	3,0	0,2	0,2	11,4	12,4	1,1	180	63,8
R1-I	0-20	4,6	3,8	4,3	13,1	nd	0,3	0,1	0,0	13,5	37,7	1,6	530	27,0
R1-II	20-	4,6	3,8	4,2	11,8	nd	0,1	0,0	0,0	11,9	27,5	0,5	520	26,9
R1-III	40-	4,5	3,7	4,3	10,3	nd	0,1	0,0	0,0	10,4	21,4	0,2	500	19,7
P3-I	0-20	6,4	5,6	1,3	2,5	4,0	6,0	2,4	1,1	16,1	10,6	12,	300	53,7
P3-II	20-	5,5	5,0	0,2	6,4	6,0	7,0	3,2	1,5	24,2	37,7	5,9	520	46,5
P3-III	40-	5,5	5,0	0,1	5,2	4,0	3,0	1,6	1,0	14,8	35,5	5,6	360	41,2
P4-I	0-20	5,3	4,2	1,3	6,4	3,0	3,0	0,7	0,5	13,6	17,2	2,3	370	36,8
P4-II	20-	5,4	4,0	1,7	6,2	1,8	3,2	0,6	0,5	12,3	13,6	1,4	400	30,9
P4-III	40-	5,2	4,0	2,6	6,0	0,8	1,5	0,3	0,3	9,0	12,4	1,0	360	25,0
P5-I	0-20	5,0	3,9	0,5	5,7	4,9	3,3	1,3	0,8	16,0	23,2	3,4	430	37,2
P5-II	20-	5,7	5,2	0,1	5,0	4,5	3,0	1,9	1,2	15,6	14,2	3,9	580	27,0
P5-III	40-	5,6	5,3	0,1	6,2	7,5	4,5	2,9	1,5	22,6	34,1	3,5	720	31,5
R2-I	0-20	4,5	3,8	2,9	8,0	6,2	5,3	0,2	0,1	19,8	20,8	1,1	450	44,0
R2-II	20-	4,3	3,6	3,4	10,5	5,5	5,8	0,1	0,1	22,0	24,5	0,8	400	55,2
R2-III	40-	4,3	2,8	3,5	9,8	5,0	5,9	0,1	0,1	20,9	23,2	0,6	400	52,4

<sup>(1)</sup> CO = carbono orgânico <sup>(2)</sup> Ar=Teor de argila <sup>(3)</sup> T = Atividade da fração argila ou CTC da fração argila: CTC x 100 / % argila (EMBRAPA, 1999b). nd = valores abaixo do nível de detecção do método analítico.

principalmente, por Fe, com menor participação de Al, com exceção do Cambissolo (R1) (Tabela 3). Valores superiores de Fe oxalato de amônio foram observados por outros autores em solos de ambientes hidromórficos (Wowk & Melo, 2005; Lima et al., 2006).

Os teores de Fe de óxidos mais cristalinos (ditionito-citrato bicarbonato) variaram de 20,9 a 52,3 g kg<sup>-1</sup> e de 39,0 a 39,7 g kg<sup>-1</sup> para os Antropossolos e Cambissolo, respectivamente (Tabela 3). As baixas concentrações de Fe mais cristalinos, em todos os solos, justificam-se pelo baixo conteúdo de Fe nos materiais de origem. As condições de hidromorfismo presentes nos perfis P1, P2, P3, P4 e P5 (Tabela 1) também favoreceram a remoção do Fe<sup>2+</sup> do pedoambiente. Para o Gleissolo (R2), apesar de apresentar o mesmo material de origem dos solos P3, P4 e P5, os teores de Fe foram ainda inferiores (9,2 a 13,0 g kg<sup>-1</sup>) em razão do hidromorfismo mais intenso nesse solo de referência (Tabela 1). Em solos alagados, a ausência de oxigênio e a presença de compostos orgânicos criam condições para a redução de vários compostos: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mn<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, entre outros (Sparks, 1995; Rowell, 1981).

Os valores da relação Feo/Fed dos solos hidromórficos (P1, P2, P3, P4, P5 e R2) foram superiores aos observados para o Cambissolo (R1) (Tabela 3), uma vez que, o excesso de umidade favorece a formação de formas de ferro com menor grau de cristalinidade (Melo et al., 2001a; Wowk & Melo, 2005). Em solos mais intemperizados e bem drenados é comum encontrar valores para a relação Feo/Fed inferiores a 0,01 (Fontes & Weed, 1991; Melo et al.,

2001b; Ghidin et al., 2006).

Dado os baixos teores de óxidos de Fe cristalinos (hematita e goethita) nos Antropossolos (P1, P2, P3, P4 e P5) (Tabela 4), espera-se baixo potencial de adsorção específica de metais pesados (complexos de esfera interna). A adsorção específica é importante devido ao forte caráter covalente da ligação entre o metal e o oxigênio da superfície destes óxidos (Fontes et al., 2001), o que reduz a possibilidade de contaminação dos aquíferos. Os teores mais elevados de gibbsita no Cambissolo (R1) em relação aos demais solos estão relacionados às melhores condições de drenagem no local, associada à posição mais elevada no relevo, favorecendo a perda de sílica e de bases.

A fração argila dos solos é constituída principalmente por caulinita, com teores variando de 548,5 a 702,1 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 4). O grupo silanol (Si-O) presente na borda da superfície siloxana da caulinita permite a formação de cargas negativas mesmo em baixos valores de pH (TARI et al., 1999). O ponto de carga zero (PCZ) deste mineral é em torno de 4,0 (Sparks, 1995) e o pH dos Antropossolos amostrados é superior a 5,0 (Tabela 2), o que determina predomínio de cargas negativas na superfície da caulinita e favorece a adsorção de cátions.

A vermiculita com hidróxi entre camadas (VHE) (Figura 2) está presente em todos os solos, porém não foi quantificada (Tabela 4). Tem-se a expectativa de expressiva ocorrência desse

TABELA 3 – Teores de ferro e alumínio extraídos pelo oxalato de amônio ácido (Feo e Alo) e ditionito-citrato-bicarbonato (Fed e Ald) da fração argila.

Amostra	Prof.	Feo	Alo	Relação ao Total <sup>(1)</sup>		Fed	Ald	Feo/Fed
				Feo	Alo			
	cm	g kg <sup>-1</sup>		%		g kg <sup>-1</sup>		
P1-I	0-20	4,7	0,4	91,7	8,3	21,8	3,8	0,216
P1-II	20-40	2,1	0,7	75,3	24,7	38,5	3,9	0,113
P1-III	40-60	4,5	0,9	83,3	16,7	38,6	5,1	0,178
P2-I	0-20	11,5	1,7	87,1	12,9	45,8	4,3	0,175
P2-II	20-40	8,4	2,4	77,9	22,1	45,0	5,1	0,395
P2-III	40-60	11,5	1,7	87,2	12,8	48,2	4,9	0,469
R1-I	0-20	1,7	1,7	49,0	51,0	39,7	11,6	0,348
R1-II	20-40	1,7	1,9	46,8	53,2	39,0	11,8	0,150
R1-III	40-60	2,1	2,1	49,8	50,2	39,1	12,1	0,162
P3-I	0-20	0,8	1,1	42,1	57,9	41,8	4,3	0,175
P3-II	20-40	7,8	2,0	79,4	20,6	26,7	3,5	0,244
P3-III	40-60	9,8	2,4	80,4	19,6	20,9	3,4	0,576
P4-I	0-20	5,9	2,5	70,1	29,9	32,9	4,3	0,703
P4-II	20-40	4,3	2,1	67,8	32,2	43,9	5,2	0,585
P4-III	40-60	7,1	2,4	74,8	25,2	39,5	5,1	0,398
P5-I	0-20	7,3	1,7	81,3	18,7	44,6	4,8	0,464
P5-II	20-40	6,9	2,0	77,8	22,2	52,3	4,7	0,352
P5-III	40-60	10,6	2,1	83,7	16,3	24,5	3,7	0,420
R2-I	0-20	5,4	1,5	77,8	22,2	9,2	2,3	0,557
R2-II	20-40	6,4	1,7	79,0	21,0	9,9	2,2	0,674
R2-III	40-60	6,6	1,5	81,2	18,8	13,0	2,1	0,762

<sup>(1)</sup> Participação de Feo e Alo em relação ao total (soma dos óxidos).

TABELA 4 – Composição mineralógica da fração argila de amostras dos solos <sup>(1)</sup>

Amostra	Profundidade	Ct	Gb	Gt	Hm	Material amorfo	Total	VHE
P1-I	0-20	602,2	41,8	28,8	7,2	17,0	697,0	nq
P1-II	20-40	548,5	42,7	44,9	13,4	29,0	678,5	nq
P1-III	40-60	620,0	61,4	51,2	12,8	14,0	759,4	nq
P2-I	0-20	633,3	57,7	59,4	16,8	44,0	811,2	nq
P2-II	20-40	602,3	51,5	57,4	15,2	44,0	770,4	nq
P2-III	40-60	620,4	42,8	57,9	24,8	47,0	792,9	nq
R1-I	0-20	702,1	140,2	65,4	5,7	26,0	939,4	nq
R1-II	20-40	644,3	136,9	59,1	11,3	43,0	894,6	nq
R1-III	40-60	668,0	133,0	55,5	13,9	36,0	906,4	nq
P3-I	0-20	611,8	31,4	45,7	22,5	10,0	721,4	nq
P3-II	20-40	621,2	52,6	47,4	nq	50,0	771,2	nq
P3-III	40-60	661,2	53,5	36,7	nq	45,0	796,4	nq
P4-I	0-20	650,1	56,8	56,0	nq	43,0	805,9	nq
P4-II	20-40	645,2	49,0	76,5	nq	27,0	797,7	nq
P4-III	40-60	674,8	52,3	66,7	nq	36,0	829,8	nq
P5-I	0-20	633,4	41,2	62,3	13,7	38,0	788,6	nq
P5-II	20-40	607,2	48,0	87,4	nq	40,0	782,6	nq
P5-III	40-60	593,6	42,7	41,9	nq	55,0	733,2	nq
R2-I	0-20	700,7	54,2	14,7	nq	18,0	787,6	nq
R2-II	20-40	655,4	43,8	17,6	nq	20,0	736,8	nq
R2-III	40-60	652,4	42,3	13,6	6,4	20,0	734,7	nq

<sup>(1)</sup> Ct (Caulinita) e Gb (Gibbsita) determinadas com base na perda de massa da amostra de argila por meio de análise termo gravimétrica (Jackson, 1979); Hm (hematita) e Gt (Goethita) quantificadas com base no teor de Fe extraído pelo Ditionito-Citrato-Bicarbonato (DCB) e características obtidas por difratograma de raios-X (DRX) (Melo et al. 2001b); Material amorfo, determinado pela redução em peso da amostra pelo tratamento com oxalato de amônio [redução em massa da amostra = (peso inicial - peso final) x 1000 / peso inicial]. VHE, vermiculita com hidróxi entre camadas; nq – mineral apenas identificado por DRX (análise qualitativa).

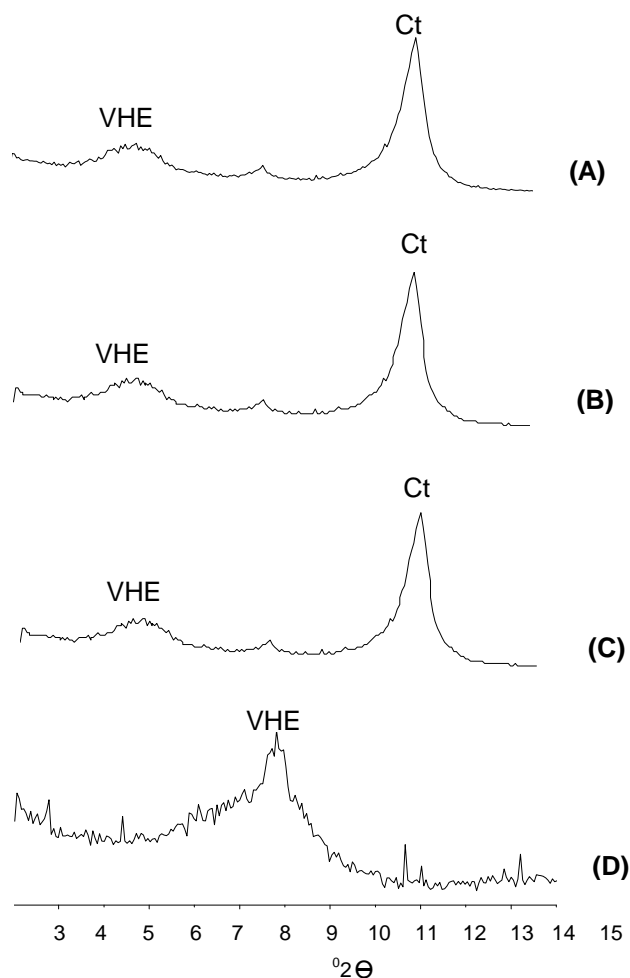


FIGURA 2 – Difratogramas de raios-x (radiação Cu-k  $\alpha$ ) de amostras orientadas da fração argila desferrificada do Antropossolo (P3-II) ao serem submetidas aos tratamentos com Mg (A), Mg com etileno glicol (B), K (C) e aquecimento a 550 °C - destruição das ilhas de hidróxi e colapso do espaçamento basal do mineral (1,4 para 1,0 nm) (D).

mineral nos solos, dada a diferença entre a soma de minerais da fração argila (média de 787,4 g kg<sup>-1</sup>) em relação a 1000 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 4) e elevados valores de CTC (Tabela 2) dos solos. A retenção de cátions metálicos na superfície de minerais 2:1, como o VHE, através de complexos de esfera externa, é majoritariamente reversível, rápida e influenciada pela força iônica da solução (Sparks, 1995).

#### Teores de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de chorume e de solos

Para a amostra CH1, referente ao chorume do emissário de líquidos percolados da Fase I do aterro sanitário, somente o Pb foi detectado, apresentando concentração de 1,25 mg dm<sup>3</sup>. Para a amostra CH2, somente o Ni foi detectado (0,19 mg dm<sup>3</sup>) e, para a amostra CH3, não foram detectados metais pelo método analítico empregado. Morais (2005) analisou o chorume referente à Fase I do aterro em 2004 e detectou concentrações de 0,28 mg dm<sup>3</sup>; 0,36 mg dm<sup>3</sup>; 0,45

mg dm<sup>3</sup>; 1,06 mg dm<sup>3</sup> e 1,43 mg dm<sup>3</sup> de Pb, Cu, Cr, Zn e Ni, respectivamente. O autor atribuiu as baixas concentrações de metais ao pH alcalino do chorume (média de 8,1), o que contribui para a imobilização destes metais no aterro e no fundo das lagoas de tratamento: precipitação na forma de hidróxidos ou sulfetos; complexação pela matéria orgânica; etc. (Christensen et al., 2001; Jucá, 2003; Koh et al., 2004; SILVA et al., 2004).

Observou-se um incremento nos teores totais de metais no Antropossolo P1, em relação ao perfil de referência R1, em todas as profundidades (Tabela 5). Dada a proximidade do local de amostragem com a borda da parte de superior do aterro (Figura 1 e Tabela 1), suspeita-se que houve comunicação subsuperficial entre o chorume do aterro da Fase I e o perfil P1.

De modo geral, o maior incremento dos teores totais de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb, em relação ao perfil de referência R2, foram para os perfis P3 e P5 (Tabela 5), ambos sob influência direta do escoamento do chorume na várzea em direção ao rio Iguaçu (Tabela 1).

TABELA 5 – Teores totais e teores trocáveis de Pb, Cu, Ni, Cr e Zn obtidos nas amostras de solos.

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

nd = não detectado: nível de detecção abaixo do limite do método empregado.

Dada a falta de valores de segurança para concentração de metais pesados para os solos do Paraná, optou-se por utilizar os valores preconizados pela CETESB (2005) como referência para o presente trabalho. Os teores totais encontrados para os metais Cr e Ni, estão em concentrações superiores aos valores de prevenção, 75 mg kg<sup>-1</sup> e 30 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, nos perfis P1, P2 e P3 (Tabela 5). Para o Zn, estes teores foram superiores aos valores de referência de qualidade (CETESB, 2005), porém, inferiores aos de prevenção. Os teores totais de Pb e Cu analisados, estão dentro dos parâmetros de qualidade para solos. Cabe citar que o perfil de referência R2, com teores totais de metais pesados superiores aos valores encontrados em algumas das amostras dos antropossolos, apesar de situar-se a montante da área de influência do chorume (Figura 1 e Tabela 1), possivelmente esteja sofrendo contaminação pelas águas do rio Iguçu em épocas de cheias.

A concentração de Cu, Ni e Cr trocáveis também foi baixa, ao ponto de não ser detectada pelo método analítico empregado (Tabela 5). A grande diferença entre os teores totais e trocáveis, se deve a formas mais estáveis dos metais, preferencialmente, nas formas estruturais e adsorvidas especificamente.

Ainda na fração trocável, para o Antropossolo P1, o Pb aparece em concentrações superiores às do perfil de referência R1, o que confirma o incremento deste metal no solo. Segundo Alloway (1993) não é comum encontrar Pb nas formas solúvel e trocável nos solos e sedimentos, a não ser em caso de contaminação recente, pois o Pb<sup>2+</sup>, após ser adicionado aos solos, leva em média de

24 a 48 h para ser imobilizado fortemente pelos colóides do solo.

Mesmo com as amostras dos solos apresentando diferentes características químicas (Tabela 2) e mineralógicas (Tabelas 3 e 4), os coeficientes de correlação simples de Pearson entre os teores totais e trocáveis de metais e CTC total, atividade da fração argila, carbono orgânico e teores dos minerais da fração argila, foram baixos e não significativos.

Dos metais estudados, o Ni e o Zn são os mais móveis no solo (Kabata Pendias & Pendias, 2001), sendo que os valores de pH devem exceder 6,5, a fim de minimizar a mobilidade e a toxicidade dos metais pesados nos solos (Alloway, 1993; Kabata Pendias & Pendias, 2001), o que não se verifica nos solos no entorno do Aterro Sanitário da Caximba (Tabela 2). Segundo Sparks (1995), outro fator que pode influenciar a atividade dos metais pesados na solução do solo é o efeito da concentração total de eletrólitos, pois os altos teores de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, principalmente nos Antropossolos P1, P2 e P3 (Tabela 2), podem estar contribuindo para a lixiviação daqueles metais pela competição entre os cátions pelos sítios de adsorção. Segundo Morais et al. (2006) o chorume do Aterro Sanitário da Caximba apresenta concentrações elevadas de Ca, Mg, Na, K e Fe.

## CONCLUSÕES

1) As amostras dos solos sob influência do chorume do Aterro Sanitário da Caximba apresentaram alta capacidade adsorptiva de metais pesados: elevados valores de CTC total e atividade da fração argila, altos teores de argila, com



predominância de caulinita e ocorrência de vermiculita com hidróxi entre camadas. Contudo não se observou relação direta entre essas características e teores de metais pesados nos solos.

2) De maneira geral, verificou-se incremento nos teores de metais pesados nos solos do entorno do aterro sanitário. Contudo, o nível de contaminação desses solos não foi muito expressivo, com base nos teores totais e trocáveis dos metais, devido a um ou mais dos seguintes fatores: (i) baixos teores

de metais pesados no chorume; (ii) solos hidromórficos, o que permite a comunicação direta do chorume com a água do nível hidrostático; (iii) altos teores de cátions divalentes e trivalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ) saturando as cargas negativas das argilas e da matéria orgânica, o que dificulta a adsorção dos metais pesados adicionados ao solo via chorume; e (iv) solos com valores de pH inferiores a 6,0, o que favorece a mobilização e a lixiviação dos metais.

## REFERÊNCIAS

1. ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. 368 p.
2. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Decisão de Diretoria nº 195-2005 E**. 2005. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela\\_valores\\_2005.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf)>. Acesso em: 10/10/2008.
3. CHRISTENSEN, T. et al. Biogeochemistry of landfill leachates plumes. **Applied Geochemistry**. v. 16, n. 7-8, p. 659-718, 2001.
4. CURCIO, G. R.; LIMA, V. C.; GIAROLA, N. F. B. **Antropossolos: proposta de ordem (1ª aproximação)**. Colombo: Embrapa Florestas, 2004. 49 p.
5. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPq, 1997. 212 p.
6. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). – Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Serviço de Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999a. 412 p.
7. SILVA, F. C. (Org.). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999b. 370 p.
8. FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Iron oxides in selected brazilian Oxisols. I. Mineralogy. **Soil Science Society of American Journal**, v. 55, n. 4, p. 1143-1149, 1991.
9. FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agrícola**, v. 58, n. 3, p. 627-646, 2001.
10. GEE, G. W.; BAUDER, J. W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p. 383-412.
11. GHIDIN, A. A. et al. Topossequências de latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. I-Mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, n. 2, p. 293-306, 2006.
12. GOMES, P. C. et al. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, n. 4, p.543-551, 1997.
13. JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis – advanced course**. Madison: Prentice Hall, 1979. 895 p.
14. JENSEN, D. L.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Speciation of heavy metals in landfill-leachate polluted groundwater. **Water Research**. v. 33, n. 11, p. 2642-2650, 1999.
15. JUCÁ, J. F.T. destino final de los residuos sólidos en Brasil: situación actual e perspectivas. **Resíduos**, v. 72, n. 72, p. 58-66, 2003.
16. KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413 p.
17. KOH, O. et al. Leachate treatment by the combination of photochemical oxidation with biological process. **Journal of Photochemistry and Photobiology**. v. 162, n. 2-3, p. 261-271, 2004.
18. KUNZE, G. W.; DIXON, J. B. Pretreatment for mineralogical analysis. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p. 91-100.
19. LIM, C. H.; JACKSON, M. L. Dissolution for total elemental analysis. In: PAGE, A. L. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Part 2: Chemical and microbiological properties. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p. 1-12.
20. LIMA, H. N. et al. Mineralogia e química de três solos de uma topossequência da bacia sedimentar do Alto Solimões, Amazônia ocidental. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, n. 1, p. 59-68, 2006.
21. LOPEZ, A. et al. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. **Chemosphere**. v. 54, n. 7, p. 1005-1010, 2004.
22. McKEAGUE, J. A. **Manual on soil sampling and methods of analysis**. Ottawa Canadian: Society of Soil Science, 1978. 212 p.
23. McKEAGUE, J. A.; DAY, J. H. D. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 46, p. 13-22, 1966.
24. MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays Clay Mineralogy**, v. 7, p. 317-327, 1960.
25. MELO, V. F. et al. Chemical and mineralogical properties of kaolinite – rich Brazilian soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, p. 1.324-1.333, 2001a.
26. MELO, V. F. et al. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, p. 19-32, 2001b.
27. MINERAIS DO PARANÁ (MINEROPAR). **Atlas geológico do estado do Paraná**. Curitiba, 2004. 1 CD-ROM.

28. MINISTÉRIO PÚBLICO DO ESTADO DO PARANÁ (MP-PR). Procuradoria-Geral de Justiça. Assessoria de imprensa. **IAP só libera caximba com o aval do MP**. Disponível em: <<http://celepar7cta.pr.gov.br/mppr/noticiamp.nsf/9401e882a180c9bc03256d790046d022/e490c8f09f613bf303256e910052b3b4?OpenDocument>> Acesso em: 28/11/2004.
29. MORAIS, J. L. de. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. 207 f. Tese (Doutorado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
30. MORAIS, J. L. de; SIRTORI, C.; ZAMORA, P. P. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 20-23, 2006.
31. NAIDU, R.; SUMNER, M. E.; HARTER, R. D. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview. **Environmental Geochemical and Health**, v. 20, n. 1, p. 5-9, 1998.
32. ROWELL, D. L. Oxidation and reduction. In: GREENLAND, D. J.; HAYES, M. H. B. (Ed.). **The chemistry of soil processes**. Chichester: Wiley, 1981. p. 401-461.
33. SHUMAN, L. M. Separating soil iron and manganese-oxide fractions for microelement analysis. **Soil Science Society of America Journal**, v. 46, n. 5, p. 1099-1102, 1982.
34. SILVA, A. C.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JR, G. L. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. **Chemosphere**, v. 55, n. 2, p. 207-214, 2004.
35. SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. da Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.
36. SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. 267 p.
37. TARI, G. et al. Modification of surface charge properties during kaolinite to halloysite-7Å transformation. **Journal Colloid Interface Science**, v. 210, n. 2, p. 360-366, 1999.
38. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - UFPR. **Manual de diagnóstico da fertilidade e manejo dos solos agrícolas**. 2. ed. rev. e ampl. Curitiba: Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, 2003. 143 p.
39. WHITTIG, L. D.; ALLARDICE, W. R. X-Ray diffraction techniques. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy. part 1. 1986, p. 331-362.
40. WOWK, G. I. T.; MELO, V. F. Avaliação do nível de chumbo, em solo de várzea, proveniente da reciclagem de baterias. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 613-622, 2005.

Recebido em 19/02/2008  
Aceito em 01/10/2008