

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

QUÍMICA E MINERALOGIA DA FRAÇÃO SÓLIDA DO  
MATERIAL ACUMULADO NOS ANTIGOS LIXÕES DE NOVO  
ISRAEL E HORTO MUNICIPAL NA ÁREA URBANA DE  
MANAUS

KEILA CRISTINA PEREIRA ANICETO

MANAUS  
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

KEILA CRISTINA PEREIRA ANICETO

QUÍMICA E MINERALOGIA DA FRAÇÃO SÓLIDA DO MATERIAL  
ACUMULADO NOS ANTIGOS LIXÕES DE NOVO ISRAEL E HORTO  
MUNICIPAL NA ÁREA URBANA DE MANAUS

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação  
em Geociências da  
Universidade Federal do  
Amazonas, como requisito  
parcial para a obtenção do  
Título de Mestre em  
Geociências. Área de  
concentração: Geologia  
Ambiental.

Orientadora: Profa. Adriana Maria Coimbra Horbe, Dra.

MANAUS  
2008

Ficha Catalográfica  
(Catalogação realizada pela Biblioteca Central da UFAM)

Aniceto, Keila Cristina Pereira

A597q      Química e mineralogia da fração sólida do material acumulado nos antigos lixões de Novo Israel e Horto Municipal na área urbana de Manaus / Keila Cristina Pereira Aniceto. - Manaus: UFAM, 2008. 70 f.; il.

Dissertação (Mestrado em Geociências) — Universidade Federal do Amazonas, 2008.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Adriana Maria Coimbra Horbe

1. Resíduos sólidos 2. Especificação química I. Horbe, Adriana Maria Coimbra II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CDU 631.41(811.3)(043.3)

KEILA CRISTINA PEREIRA ANICETO

QUÍMICA E MINERALOGIA DA FRAÇÃO SÓLIDA DO MATERIAL  
ACUMULADO NOS ANTIGOS LIXÕES DE NOVO ISRAEL E HORTO  
MUNICIPAL NA ÁREA URBANA DE MANAUS

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação  
em Geociências da  
Universidade Federal do  
Amazonas, como requisito  
parcial para a obtenção do  
Título de Mestre em  
Geociências. Área de  
concentração: Geologia  
Ambiental.

Aprovada em 26 de novembro de 2008.

BANCA EXAMINADORA

---

Profa. Dra. Adriana Maria Coimbra Horbe – Orientadora

---

Prof. Dr. Hedinaldo Narciso Lima

---

Profa. Dra. Maria Lúcia Belém Pinheiro

MANAUS  
2008

*À minha mãe, por seu  
incentivo, compreensão e  
amor incondicionais.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que em seu infinito amor e compreensão me guiou em mais essa etapa.

À minha orientadora Profa. Dra. Adriana Horbe, pelo incentivo, sugestões e principalmente pela paciência em lidar com minhas limitações.

Ao Programa de Pós-Graduação e ao Departamento de Geociências da UFAM.

À CAPES pela concessão da bolsa.

Aos professores dos departamentos de geologia e química pelos conhecimentos transmitidos.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Hedinaldo Lima e Profa. Dra. Ana Lúcia Belém pelas críticas e sugestões apresentadas.

Aos profissionais da Central Analítica, Profa. Lídia Medina, Diego e Carmem pela paciência na realização das análises de EEA e IV.

Ao professor Genilson Santana pelos equipamentos cedidos para a extração sequencial. Ao professor Cláudio Lamarão pela paciência e orientação na realização das análises no MEV.

A Sanclever Peixoto, inestimável amigo, pelo incentivo na continuação dos estudos e por se fazer presente em todos os momentos.

A Rita Mileni pela amizade e apoio nas análises de matéria orgânica.

Ao colega Marcelo Motta pela orientação no uso da DRX, pelo companheirismo, apoio e boa convivência.

À Joemes Simas, Débora Collyer, Benícia, Mireide Queiroz, Paulo Mota, Tenylle Navarro, Kássia Franco, Suelen Marques, Moeme Máximo, Aroldo Aragão, Anderson Lages, Rielva Nascimento, Ivaldo Trindade, Antonio Marcos Gonçalves, Rosária Carmo, Lourene Felix, Ranyelle Queiroz, Sátya Vieira, Marilúcia Rodrigues, Ieda Almeida, Maria Conceição Rosa, Enila Fermin e Ana Cristina Aguiar, agradeço o companheirismo e amizade.

Aos meus irmãos queridos, Lisvilane, William e Kátia pelo apoio. Meus sobrinhos amados, Déborah, Leonardo, Geovane e Vitória por contribuírem com sua alegria. Minhas tias queridas Angelita e Albena, pela torcida. Meus primos Paula, Mara, Soraia e Janderson pelo apoio. À Jorge Chaves, por seu amor e compreensão.

A todos que ajudaram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

## RESUMO

A forma como o elemento está associado ao solo é determinante para sua biodisponibilidade. Vários atributos são relevantes na sua partição geoquímica, entre eles, a composição mineralógica, teor de matéria orgânica e pH. Com o objetivo de avaliar o potencial de retenção dos elementos na porção sólida do material acumulado em áreas urbanas de Manaus foram selecionadas duas áreas, o Horto Municipal e o bairro de Novo Israel, onde se localizam antigas lixões da cidade. Foram coletadas 52 amostras correspondentes a três perfis, um em cada local e um terceiro correspondente a um solo natural. Foram determinadas a composição mineralógica por difratometria de raios-x (DRX), pH em água e KCl, percentual de matéria orgânica, caracterização dos ácidos húmicos por espectrometria de infravermelho e especiação química dos elementos por extração sequencial de Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, Mn, Fe, Cd, Ca, Mg, Na e K. Os elementos associados à fração solúvel em água, trocável, amorfo, matéria orgânica, óxi-hidróxidos de Fe e residual foram quantificados por espectroscopia de absorção atômica. Os resultados mostram pH ácido no solo natural (4,2-4,7) e alcalino no material acumulado nos antigos lixões (6,2-7,6). O  $\Delta$ pH mostra inversão na carga líquida do material de negativo para positivo em 100% das amostras do Novo Israel e em 50% do Horto Municipal. O percentual de matéria orgânica que é mais elevada no material acumulado (8%) que no solo natural (2%), é compatível com a presença de grupos funcionais de álcoois, fenóis ou ácidos carboxílicos, bem como, de compostos alifáticos, aromáticos e amidas, que indicam a presença de substâncias húmicas. As análises mineralógicas evidenciam a predominância de caulinita e traços de óxi-hidróxidos de Fe. A extração sequencial mostrou que a maioria dos elementos ocorrem na fração residual, porém, as frações amorfo, matéria orgânica, óxi-hidróxidos de Fe, também contribuem para a fixação dos elementos. Apenas Ni, Cr e Cd, no Horto Municipal e Cr e Cd em Novo Israel estão restritos à fração residual, o que significa que são os mais imóveis e com menor grau de contaminação no material estudado. O Zn, Mn, Ca, Mg e K têm maior conteúdo nas frações solúvel e trocável e são mais biodisponíveis para a contaminação das águas subterrâneas, plantas e animais. Em relação ao material natural, houve enriquecimento para a maioria dos elementos tanto no Horto Municipal (Zn, Cu, Pb, Mg e K) quanto em Novo Israel (Zn, Cu, Pb, Cr, Mn, Cd, Ca Mg e K).

**Palavras-chaves:** resíduos sólidos, especiação química, adsorção, ácidos húmicos e fúlvicos.

## ABSTRACT

The way the item is associated with the soil is decisive for its bioavailability. Several attributes are relevant in your the partition geochemistry, among them, the mineralogical composition, organic matter content and pH. Aiming to evaluate the potential of retaining elements in the solid portion of the material accumulated in urban areas in Manaus were selected two areas, the Garden City and the district of the Novo Israel where are located old landfills in the city. We collected 52 samples corresponding to three profiles, one in each place and a third for a natural soil. Were determined by X-ray diffraction (XRD) mineralogical composition, pH in water and KCl, the percentage of organic matter, characterization of the humic acids by infrared spectrometry and chemical speciation of the elements by sequential extraction of Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, Mn, Fe, Cd, Ca, Mg, Na and K. The elements associated with water-soluble fraction, exchangeable, amorphous, organic matter, oxy-hydroxides of residual Fe and were quantified by atomic absorption spectroscopy. The results show pH acid in Natural soil (4.2-4.7) and more alkaline in the material accumulated on the old landfills (6.2-7.6). These values indicate reversal in the net charge of the material from negative to positive in 100% of the samples of the Novo Israel and 50% of Garden City. The percentage of organic matter that is higher in the material accumulated (8%) than in the natural soil (2%), is compatible with of functionals groups of alcohols phenols or carboxylic acids, as well as, compounds aliphatic, aromatic and amides, , that indicate the presence of humic substances. The mineralogical analysis show up the predominance of kaolinite and traces of oxy-hydroxides of Fe. The sequential extraction showed that the majority of the items have preference for the residual fraction, however, the amorphous fractions, organic matter, oxy-hydroxides of Fe, also contribute to the setting of the elements. Only Ni, Cr and Cd in Garden City, and Cr and Cd in Novo Israel are restricted to the residual fraction, which means they are more stable and with less contamination in the material studied. The Zn, Mn, Ca, Mg and K are more content in soluble fractions and exchangeable and are more bioavailability to the contamination of groundwater, plants and animals. For the material naturally, there was enrichment for most elements, in both the Garden City (Zn, Cu, Pb, Mg and K) as the Novo Isral (Zn, Cu, Pb, Cr, Mn, Cd, Ca, Mg and K).

**Key words:** solid waste, chemical speciation, adsorption, humic and fulvic acids

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1 -</b>	Impacto na mobilidade de elementos	10
<b>Tabela 2 -</b>	Composição média percentual, em massa, do lixo urbano de Manaus	17
<b>Tabela 3 -</b>	Descrição do material encontrado em cada amostra (Horto Municipal)	29
<b>Tabela 4 -</b>	Descrição do material encontrado em cada amostra (Novo Israel)	31
<b>Tabela 5 -</b>	Índice de cristalinidade da caulinita das amostras	36
<b>Tabela 6 -</b>	Dados de pH e MO dos perfis dos lixões do Horto Municipal , Novo Israel e do perfil natural	40
<b>Tabela 7 -</b>	Principais regiões e bandas de absorção encontradas nos espectros de infravermelho do Horto Municipal e Novo Israel	42
<b>Tabela 8 -</b>	Percentual médio dos elementos adsorvidos à cada fração geoquímica	53
<b>Tabela 9 -</b>	Taxa de empobrecimento/enriquecimento dos perfis do Horto Municipal e Novo Israel em relação ao solo natural	58

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 -</b>	A) Estrutura da folha unitária (1:1) da caulinita. B) Espaço basal	05
<b>Figura 2 -</b>	Desidroxilação de superfície de minerais que apresentam carga dependente de pH	08
<b>Figura 3 -</b>	Ilustração da partícula de argila carregada negativamente e da camada dupla	09
<b>Figura 4 -</b>	Cargas negativas geradas pelas desprotonações dos grupos carboxílicos e fenólica e a complexação de elementos metálicos de cargas 2+	09
<b>Figura 5 -</b>	Localização dos bairros onde foram realizadas as coletas das amostras	23
<b>Figura 6 -</b>	Amostras em agitação orbital	27
<b>Figura 7 -</b>	Estruturação dos perfis do Horto Municipal e Novo Israel	30
<b>Figura 8 -</b>	Foto de amostras. A) Horto Municipal e B) Novo Israel, ordenadas do topo (esquerda) para a base (direita).	31
<b>Figura 9 -</b>	A) Perfil Natural B) Detalhe da linha de pedra; C) Amostras do perfil do solo natural	32
<b>Figura 10 -</b>	Estrutura do material natural	33
<b>Figura 11 -</b>	Difratogramas das frações total, areia, silte e argila	35
<b>Figura 12 -</b>	Detalhe das reflexões da caulinita entre 18 e 24 ° 2 $\theta$	36
<b>Figura 13 -</b>	Imagens MEV: Aspecto da caulinita dos perfis estudados. A), C) e E), textura maciça da caulinita do solo urbano do Horto Municipal, Novo Israel e natural, respectivamente; B) Placas hexagonais da caulinita da Formação Alter do Chão na base do perfil Horto Municipal; D) Textura maciça na base do perfil do solo em Novo Israel; F) Textura maciça na base do mosqueado no material natural	37
<b>Figura 14 -</b>	Espectros de infravermelho da fração argila	38
<b>Figura 15 -</b>	Espectros de infravermelho dos ácidos húmicos do Horto Municipal e Novo Israel	41
<b>Figura 16 -</b>	Concentração dos elementos na fração solúvel em água	44
<b>Figura 17 -</b>	Concentração dos elementos associados à fração trocável	45
<b>Figura 18 -</b>	Concentração dos elementos associados aos óxi-hidróxidos amorfos	47
<b>Figura 19 -</b>	Concentração dos elementos associados à matéria orgânica	48

<b>Figura 20</b> -	Concentração dos elementos associados aos óxi-hidróxidos de Fe	50
<b>Figura 21</b> -	Concentração dos elementos associados à fração residual	51
<b>Figura 22</b> -	Distribuição média dos elementos por fração geoquímica	54

## LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira De Normas Técnicas

AF – Ácidos Fúlvios

AH – Ácidos Húmicos

CETESB – Companhia e Tecnologia de Saneamento Ambiental

CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear

CTC – Capacidade de Troca Catiônica

Eh – Potencial Redox

PNSB – Pesquisa Nacional de Saneamento Básico

pH – Potencial Hidrogeniônico

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	01
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b>	02
<b>3</b>	<b>LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO</b>	02
3.1	CARACTERÍSTICAS DO SOLO	03
3.2	MINERALOGIA	04
3.2.1	Caulinita	04
3.2.2	Quartzo	05
3.2.3	Hematita e Goethita	05
3.3	MATERIA ORGÂNICA	06
3.4	PROCESSOS ATUANTES NO SOLO	07
3.4.1	Sorção	07
3.4.2	Precipitação	09
3.5	PRINCIPAIS ELEMENTOS QUÍMICOS CONTAMINANTES DO SOLO	10
3.5.1	Cobre	11
3.5.2	Zinco	11
3.5.3	Níquel	12
3.5.4	Chumbo	12
3.5.5	Manganês	13
3.5.6	Cromo	14
3.5.7	Cádmio	14
3.6	CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS	15
3.6.1	Composição e Destino dos Resíduos	17
3.6.2	Aterros Sanitários e Lixões	18
3.6.3	Processo de Degradação dos Resíduos	19
3.7	HISTÓRICO DOS LIXÕES DE MANAUS	20
3.8	ESPECIAÇÃO QUÍMICA	21
3.8.1	Extração Sequencial	21
<b>4</b>	<b>GEOLOGIA DA ÁREA</b>	22
<b>5</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	23
5.1	LOCALIZAÇÃO E ACESSO DAS ÁREAS DE ESTUDO	23
5.2	SEPARAÇÃO GRANULOMÉTICA	24
5.3	POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH) EM ÁGUA E EM KCl	25
5.4	EXTRAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA	25
5.5	SEPARAÇÃO ÁCIDO HÚMICO-FÚLVICO	26
5.6	EXTRAÇÃO SEQUENCIAL	26
5.7	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	28
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	29
6.1	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	29
6.1.1	Horto Municipal	29
6.1.2	Novo Israel	29
6.1.3	Material Natural	32
6.2	COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA	34
6.3	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	39
6.3.1	Potencial Hidrogeniônico (Ph) em Água em em KCl	39

6.3.2	Matéria Orgânica	39
6.3.3	Infravermelho dos Ácidos Húmicos	40
6.4	EXTRAÇÃO SEQUENCIAL	42
6.4.1	Fração Solúvel em Água	42
6.4.2	Trocável	43
6.4.3	Óxi-hidróxidos de Fe Amorfos	45
6.4.4	Matéria Orgânica	46
6.4.5	Óxi-hidróxidos de Fe	48
6.4.6	Residual	49
6.5	AFINIDADE DOS ELEMENTOS COM AS FASES GEOQUÍMICAS	52
6.5.1	Fator de Acumulação	57
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>60</b>
	REFERÊNCIAS	62
	ANEXOS	69

## 1. INTRODUÇÃO

São numerosas as práticas que podem levar à contaminação do solo e das águas subterrâneas. Entre as principais estão as emissões atmosféricas e efluentes de indústrias, resíduos de mineração, fertilizantes e pesticidas na agricultura e atividades domésticas.

As atividades domésticas, os resíduos gerados pelo crescimento populacional e a intensa urbanização, acompanhados da produção e consumo dos mais diversos produtos, torna a composição dos resíduos gerados pela população uma característica de seu estágio de desenvolvimento. Contudo, o descarte desses resíduos é um dos graves problemas ambientais enfrentados pelos grandes centros urbanos em todo planeta, que tende a se agravar com aumento do consumo de bens descartáveis.

A destinação final dos resíduos nem sempre é adequada do ponto de vista da saúde pública e do meio ambiente, como é o caso dos depósitos de resíduos a céu aberto conhecidos como lixões. Apesar da capacidade do solo em minimizar a passagem de contaminantes da superfície para as águas subterrâneas, com o tempo suas condições podem ser alteradas, de forma que ele não seja capaz de absorver a carga de contaminantes. O resultado disso é a contaminação das plantas e das águas superficiais e subterrâneas por uma variedade de poluentes.

Além disso, a dinâmica do espaço urbano gera uma constante sucessão de usos do solo, e uma área utilizada como depósito de lixo ao ser desativado pode ser reutilizada sem passar por tratamento prévio. Quando a reutilização desse espaço se dá em função da expansão urbana, constitui um risco potencial à população, já que esta estará exposta à contaminação.

Neste trabalho, são apresentados os resultados das análises químicas e mineralógicas no material sólido acumulado em dois antigos lixões de Manaus, e sua importância se dá em

função das áreas estarem inseridas no perímetro urbano da cidade. Em Novo Israel, a população está em contato com os resíduos e faz-se uso do material como adubo orgânico. O Horto Municipal é responsável pela distribuição de plantas ornamentais para a cidade e a possibilidade de distribuição de árvores frutíferas deve ser pensada em função da biodisponibilidade dos elementos para as plantas cultivadas no local.

## **2. OBJETIVO**

Avaliar a composição química e mineralógica da parte sólida do material acumulado nos antigos lixões do Horto Municipal e Novo Israel, em Manaus-AM.

### **Objetivos específicos:**

- Estabelecer relação entre a sorção de elementos e a composição mineralógica do material.
- Caracterizar o potencial de retenção de elementos, com intuito de estimar a migração de elementos pelo material dos antigos lixões;
- Comparar lixões de idades distintas;
- Verificar o enriquecimento ou empobrecimento de elementos no material acumulado, comparando-os a um solo natural.

### 3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

A origem dos elementos no solo pode ser litogênica, oriunda de fontes geológicas. Neste caso, sua concentração depende do grau de intemperismo, da intensidade de lixiviação e da composição química do material original. Fontes antropogênicas, tais como fertilizantes, pesticidas, resíduo de mineração, emissões industriais, efluentes e atividades domésticas também podem contribuir para o aumento da concentração de elementos no meio ambiente (Silveira, 2002). Alguns dos elementos que estão presentes no meio ambiente são, em sua maioria, essenciais às plantas, animais e homem, dentre eles destacam-se: Na, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Se e Mo. Os não-essenciais, como Hg, Pb, Cd e As, são tóxicos ao ser humano e responsáveis pela maioria dos problemas de saúde, especialmente quando relacionados à poluição do meio ambiente (Berglund et al., 1984 *apud* Silveira, 2002).

#### 3.1. CARACTERÍSTICAS DO SOLO

O solo é uma mistura de materiais orgânicos e inorgânicos produto do intemperismo, transporte e organização das camadas superiores da crosta terrestre, sob a ação da atmosfera, hidrosfera, biosfera e das trocas de energia envolvidas. É considerado um sistema heterogêneo e complexo que desempenha papel fundamental na sustentabilidade do ecossistema terrestre (Hunt, 1972 *apud* Sodré et al., 2001).

No solo são encontradas três fases fundamentais: a sólida formada por minerais e pela matéria orgânica, a líquida pela solução do solo e a gasosa, pelo ar do solo. As partículas minerais da fase sólida são classificadas de acordo com o diâmetro de suas partículas em areia, silte e argila (Resende et al., 2002). Na interface existente entre a solução do solo e os constituintes da fase sólida se formam os colóides. Os principais componentes dessa fração

são os materiais orgânicos, os argilominerais e os oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (Sodré et al., 2001).

Na fase sólida os elementos podem se acumular de diversas formas, com níveis energéticos distintos, o que determina a reversibilidade de suas reações. Normalmente eles ocorrem: 1) na estrutura cristalina de silicatos, óxidos ou hidróxidos; 2) adsorvidos na superfície dos argilominerais; 3) substituindo o elemento principal na estrutura de um mineral; 4) como íons trocáveis neste e no material orgânico; 5) como quelatos em complexos orgânicos ou organometálicos. Essa partição dos elementos é influenciada pelo pH, potencial redox (Eh), temperatura, capacidade de troca catiônica (CTC), textura, composição mineral e pela quantidade e tipo de componente orgânico do solo e podem ocorrer tanto na fração líquida como na sólida. Esses fatores controlam os processos de sorção/dessorção e a precipitação/dissolução bem como a distribuição dos elementos, pois influenciam a solubilidade, disponibilidade e mobilidade dos elementos no solo

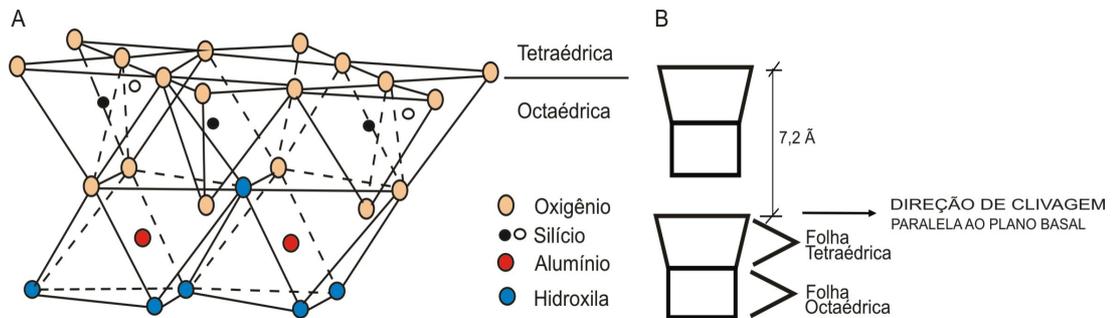
## 3.2. MINERALOGIA

A maioria dos solos da Amazônia é constituída basicamente por caulinita, quartzo, oxi-hidróxidos de Fe e de Al e em menor proporção, de acordo com o grau de lixiviação, ocorrem illita, esmectita, anatásio, oxi-hidróxidos de Mn e matéria orgânica (Caputo et al. 1972)

### 3.2.1. *Caulinita*

A caulinita é um filossilicato do tipo 1:1, com estrutura filossilicatada, formado pelo empilhamento regular de lâminas de tetraedros de Si e octaedros de Al (mineral dioctaedral) que forma unidades básicas 1:1 ligadas por pontes de hidrogênio entre o oxigênio basal dos tetraedros e as oxidrilas da camada octaédrica (Dixon, 1989). Normalmente, tem baixo ordenamento devido à presença de ferro na camada octaédrica, substituindo em pequena

escala o Al (Melo *et al.*, 2001a). Segundo Ker (1995) o alto teor do ferro na solução do solo retarda a cristalização da caulinita, além de aumentar sua área superficial. Como resultado a caulinita com menor tamanho e grau de cristalinidade apresenta maior capacidade de adsorção de íons.



**Figura 1-** A) Estrutura da folha unitária (1:1) da caulinita. B) Espaço basal. (Santos, 1989)

### 3.2.2. Quartzo

O quartzo é um mineral do grupo dos tectosilicatos, do sistema trigonal. O quartzo é incolor e completamente transparente, constituído unicamente por  $\text{SiO}_2$ , contendo, algumas vezes, impurezas que lhe emprestam a coloração.

### 3.2.3. Hematita e Goethita

A hematita e a goethita, abundantes em solos muito intemperizados, apresentam características cristalográficas distintas (trigonal e ortorrômbica respectivamente), como nível de substituição isomórfica de ferro por alumínio na estrutura, grau de cristalinidade, tamanho e forma do mineral. Essas características são influenciadas pelo material de origem, estágio de intemperismo e condições biopedoclimáticas (Melo *et al.*, 2001b).

Os principais fatores que favorecem a formação da goethita em relação à hematita no solo são: 1) baixos teores de ferro no material de origem, 2) baixas temperaturas, 3) maior umidade e teor de matéria orgânica e 4) pH mais baixo (Schwertmann & Taylor, 1989). Neste aspecto, para temperaturas médias anuais do ar menores que  $15^\circ\text{C}$  e teor de carbono orgânico

acima de 3%, a goethita é o único óxido de ferro formado. Já as condições de clima quente e úmido favorecem maior mineralização da matéria orgânica que promove maior liberação do ferro e formação de ferrihidrita, precursora essencial da hematita (Schwertmann, 1991).

Melo *et al.* (2001b) determinaram que a goethita tem aproximadamente três vezes maior capacidade de substituição isomórfica que a hematita. Alto nível de substituição isomórfica promove redução pronunciada no tamanho de cristais aumentando a superfície específica do mineral e sua capacidade adsortiva.

### 3.3. MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica que compõe solos e sedimentos pode ser dividida em dois grandes grupos que formam uma mistura de compostos com variações em suas propriedades moleculares: 1) compostos de fácil decomposição por microrganismos, como carboidratos, aminoácidos, ácidos orgânicos, ligninas, resinas, entre outros; 2) e os de difícil decomposição, as substâncias húmicas (SH), de estrutura química indefinida. As SH são divididas operacionalmente em função de sua solubilidade em ácidos húmicos (AH), que são solúveis apenas em condições alcalinas, e em ácidos fúlvicos (AF), que permanecem solúveis tanto em condições alcalinas quanto ácidas; e humina insolúvel em pH ácido e alcalino (Stevenson, 1994).

O grupo das SH tem um papel fundamental na retenção de água e minimização do processo de lixiviação dos elementos no solo, além de influenciar na mobilidade e disponibilidade dos elementos e dos poluentes orgânicos ou inorgânicos (Stevenson, 1994). Os grupos funcionais carboxílicos e fenólicos presentes em grande número na estrutura do AH e AF são os maiores responsáveis pela capacidade adsortiva da matéria orgânica. Em pH ácido a maioria dos elementos encontra-se na forma iônica, e devido à elevada capacidade de

troca catiônica (CTC) a matéria orgânica adsorve inespecificamente, enquanto em pH alcalino há formação de complexos com AH por adsorção específica.

### 3.4. PROCESSOS ATUANTES NO SOLO

A composição química do solo é determinada pelo grau de intemperismo, intensidade de lixiviação e pela composição da rocha de origem. Porém, para entender a disponibilidade dos seus constituintes é necessária a compreensão dos processos de sorção/dessorção e precipitação/dissolução atuantes entre o solo e o percolado (Barrow, 1989). Estes processos atuam no sistema de forma a transferir elementos da fase sólida para a líquida e vice-versa, e são importantes na atenuação dos contaminantes por reduzir sua mobilidade e, conseqüentemente, a concentração dos elementos que migram em solução pelos poros do solo.

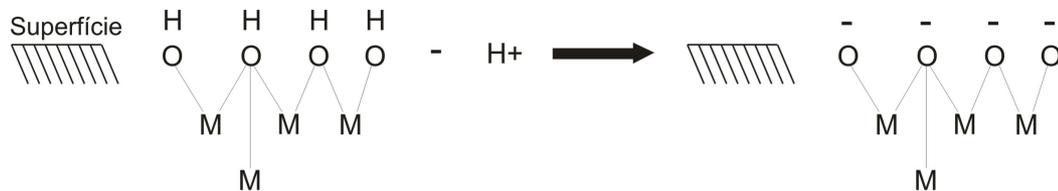
#### **3.4.1 Sorção**

A sorção é um termo geral que descreve a partição de constituintes da fase líquida para a sólida. A dessorção dá-se de forma inversa, ou seja, a liberação dos elementos para a água subterrânea (Borma, 1998).

A adsorção se dá quando há ligação ou retenção de moléculas ou íons na interface entre partículas sólidas e a solução adjacente (Sposito, 1989). Segundo Sparks (1995), vários mecanismos estão envolvidos, ligações eletrostáticas, interação dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio. Esses mecanismos influenciam a natureza da fase sólida do solo, a concentração do elemento e dos ligantes capazes de formar complexos organo-minerais.

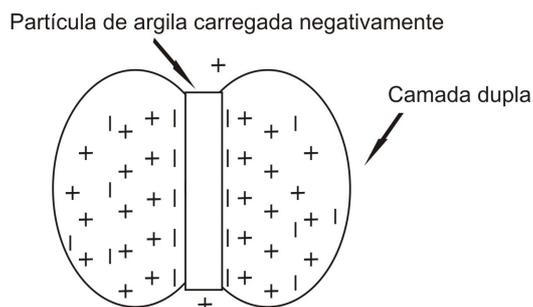
O material inorgânico do solo, formado por argilominerais e óxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn têm cargas negativas em suas superfícies. Por substituição isomórfica, é gerada carga permanente, que não depende do pH, enquanto por dissociação do  $H^+$  as cargas são dependentes do pH (Fig. 2). Na matéria orgânica, a carga também, normalmente negativa, tem

sua origem na dissociação de hidroxilas de grupamentos carboxílicos, fenólicos, enólicos etc e desenvolve-se em pH bem baixo. Nas condições de pH do solo é menos provável a ocorrência de cargas positivas (Fontes et al, 2001).



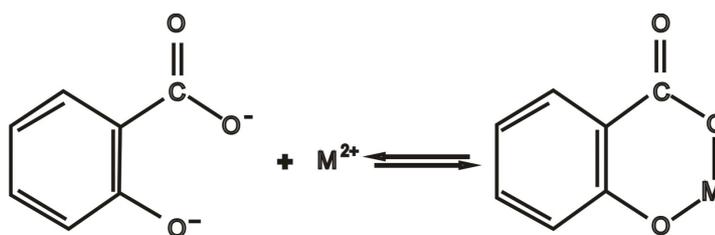
**Figura 2** - Desidroxilação de superfície de minerais que apresentam carga dependente de pH (Fontes et al., 2001).

A fim de manter a eletroneutralidade, a superfície carregada eletricamente é balanceada por igual quantidade de carga oposta na forma de prótons ou de espécies catiônicas, que formam uma camada adsorvida a superfície dos colóides. Os cátions estão em agitação permanente e tendem a escapar da influência das cargas negativas, que por sua vez os atraem para a superfície. Esta interação faz com que se forme uma nuvem catiônica ao redor da partícula, chamada de teoria da dupla camada difusa (Camargo et al., 2001) (Fig. 3). Os cátions da nuvem são retidos por interação eletrostática, e devido à sua agitação térmica e exposição aos outros cátions da solução do solo, podem ser trocados por estes, daí o nome troca iônica. A quantidade de cátions que pode ser reversivelmente adsorvida de forma trocável no solo é chamada de capacidade de troca catiônica (CTC) (Camargo et al, 2001). Esse tipo de adsorção, em que a natureza das interações é eletrostática ou de van der Waals, é chamada de adsorção não-específica ou adsorção física e tanto colóides orgânicos quanto inorgânicos estão envolvidos neste tipo de adsorção. Conseqüentemente, a CTC está relacionada à capacidade do solo em adsorver elementos inespecificamente.



**Figura 3** – Ilustração da partícula de argila carregada negativamente e da camada dupla (Oliveira, 2002).

Quando o caráter das ligações é covalente, a adsorção é chamada de específica ou adsorção química e que implica em íons adsorvidos com maior afinidade o que resulta em complexos estáveis. Esse mecanismo é muitas vezes irreversível, e com o tempo os elementos adsorvidos especificamente na superfície dos colóides difundem para o interior das partículas dificultando posterior dessorção (Barrow, 1985). Desta forma, a matéria orgânica com unidades funcionais carboxílicas e fenólicas que formam estruturas carregadas negativamente, e os óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn e a superfície dos argilominerais com os grupos funcionais originados pela dissociação de grupamentos hidroxila, são excelentes na sorção de elementos (Fig. 4).



**Figura 4** – Cargas negativas geradas pela desprotonação dos grupos carboxílicos e fenólica e a complexação de elementos metálicos de cargas  $2^+$  (Adaptção de Titã et al, 2002)

### 3.4.2. Precipitação

A precipitação está diretamente relacionada com a conversão da dissolução. No transporte de contaminantes, assume-se que a precipitação ocorra quando há transferência do soluto para a interface líquido-sólido, resultando em uma nova substância sólida e pode se dá tanto na superfície dos poros quanto na água dos poros (Yong, 1992 *apud* Maia, 2004).

Os íons na solução do solo também são utilizados por microorganismos ou capturados por plantas, o que causa desequilíbrio entre a sua concentração na fase dissolvida em relação aos sítios de troca. Deste modo a concentração do cátion no solo pode ser reabastecida pela dissolução de sais precipitados. Portanto, os sítios de troca e precipitados podem ser considerados como reserva de suprimento de cátions para reabastecer a solução do solo.

A solubilidade e mobilidade dos elementos no solo depende de fatores como o pH do solo, uma vez que a sua disponibilidade é relativamente baixa em valores de pH ao redor de 6,5 a 7,0 (Kabata-Pendias & Pendias, 1987 *apud* Silveira, 2002). As soluções ácidas têm alta concentração de  $H^+$ , resultando em uma menor CTC em relação a soluções alcalinas o que dificulta a adsorção de cátions (McBride, 1989). Por outro lado, o aumento do pH facilita a precipitação de formas insolúveis como hidróxidos, carbonatos e complexos orgânicos, o que reduz a mobilidade dos elementos, pois há aumento de cargas negativas, que favorecem a atração eletrostática entre o sorvente e o elemento (Sposito, 1989 *apud* Sodr e et al, 2001). A tabela 1 sumariza as rela es entre pH e Eh com a mobilidade e disponibilidade dos elementos.

**Tabela 1** - Impacto na mobilidade de elementos

Característica do Solo	Base para a Mobilidade	Mobilidade
Diminui�o do pH	Redu�o da adsor�o de c�tions por �xidos de Fe, Al e Mn	Aumento
	Aumenta da adsor�o de �nions em �xidos de Fe, Al e Mn	Diminui�o
	Precipita�o crescente de oxi�nions	Diminui�o
Eleva�o do pH	Cresce a precipita�o de c�tions como carbonatos e hidr�xidos do metal.	Diminui�o
	Aumento da adsor�o de c�tions em �xidos de Fe, Al e Mn	Aumento
	Complexa�o crescente de alguns c�tions por ligantes org�nicos e inorg�nicos dissolvidos	Aumento
	Aumento da adsor�o de c�tions por material humificado s�lido	Diminui�o
Potencial redox	Diminui�o da solubilidade em baixos valores de Eh na forma de sulfetos do metal quando na presen�a de S	Diminui�o
	Aumento da solubilidade de �xidos e hidr�xidos de formas divalentes quando comparados com os trivalentes	Aumento
	Diminui�o da complexa�o em solu�o para os menores estados de oxida�o	Aumento
	Redu�o da adsor�o para os menores estados de oxida�o	Aumento

Adapta o de Hayes & Traina *apud* Huang, 1998.

### 3.5. PRINCIPAIS ELEMENTOS QUÍMICOS CONTAMINANTES DO SOLO

Embora os elementos estejam presentes nos solos em condições naturais, as atividades humanas acabam adicionando materiais que contêm esses elementos, os quais podem atingir concentrações muito altas e comprometer sua qualidade.

#### 3.5.1. *Cobre*

O cobre ocorre na estrutura da calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), covelita ( $\text{CuS}$ ) e calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). É um cátion muito versátil e possui grande habilidade em interagir com os minerais e compostos orgânicos do solo. Ocorre nas formas cuprosa ( $\text{Cu}^{1+}$ ) e cúprica ( $\text{Cu}^{2+}$ ), mas também como Cu nativo. Em ambiente oxidante é mais solúvel sob condições ácidas que alcalinas (Garrels & Christ, 1965), sendo o cátion divalente a espécie dominante.

Na matéria orgânica é retido, principalmente pelos AH e AF e forma quelato que exerce papel fundamental, tanto na mobilidade quanto na disponibilidade deste para as plantas (Lopes et al., 2006). É adsorvido nos óxidos de Fe, Mn, Al e argilominerais. Pode precipitar como sulfeto, carbonato e hidróxido sob condições redutoras, e como sulfato em oxidantes. Isso demonstra que é relativamente imóvel no solo. Apesar de ser um dos metais menos móveis, é abundante nas soluções de todos os tipos de solos.

Sua contaminação ocorre por resíduos industriais, nas minas e refinarias de Cu, na fabricação de latão, por resíduos agrícolas, no uso excessivo de fertilizantes contendo Cu e no esterco de porco, e por resíduos domiciliares (Alloway & Ayres, 1997).

#### 3.5.2. *Zinco*

O zinco ocorre geralmente na estrutura da esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), zincita ( $\text{ZnO}$ ), willemita ( $\text{ZnSO}_4$ ) e smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ) e em substituições isomórficas no lugar do  $\text{Mg}^{2+}$  em silicatos (olivina,  $\text{MgSiO}_4$ ; piroxênios, biotita,  $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]$ ). Nos minerais secundários precipita sob a forma de cloretos, fosfatos, nitratos, carbonatos e sulfatos. Em

ambientes redutores, o sulfeto de zinco (ZnS) é relativamente estável e insolúvel, porém, em ambientes oxidados o ZnS se oxida a  $Zn^{2+}$  e sulfato ( $SO_4^{2-}$ ).

Sua solubilidade diminui em pH elevado e Eh entre -0.3 e 1.1 V, sendo o  $Zn^{2+}$  a espécie predominante. É insolúvel quando forma carbonatos/óxidos/hidróxidos. Em solução com valores de pH maiores que 9, as espécies neutras como  $Zn(OH)_2$  predominam (Drever, 1988).

É muito utilizado em coberturas protetoras para outros metais, como ferro e aço, em ligas de bronze e latão, baterias e componentes elétricos, além de lodo de esgoto e esterco de porco (Alloway; Ayres, 1997).

### **3.5.3. Níquel**

Ocorre como sulfeto, a pentlandita ( $FeNi_9S_8$ ). A espécie ( $Ni^{2+}$ ) predomina em pH neutro (Morel et al, 1973). Sob condições anaeróbicas ocorre freqüentemente em sedimentos de fundo de lagos e estuários enquanto sob condições aeróbicas, a sua solubilidade é controlada por co-precipitados,  $NiFe_2O_4$  (Hem, 1977),  $Ni(OH)_{2(s)}$  e óxi-hidróxidos amorfos de Fe e Mn (Hsu, 1978 *apud* Lollar, 2005).

Emissões por combustão de combustíveis fósseis, resíduo de incineração e produção de metais não ferrosos são a principal fonte de Ni para a natureza (Nriagu, 1980b *apud* Lollar, 2005). Os principais usos de níquel incluem o uso metalúrgico como uma liga (sem mancha e ligas resistentes à corrosão), galvanização e galvanoplastia, com o principal componente de baterias Ni-Cd e como um catalizador para hidrogenação de óleos vegetais (National Science Foundation, 1975).

### **3.5.4. Chumbo**

Ocorre na estrutura da galena ( $PbS$ ), anglesita ( $PbSO_4$ ) e cerusita ( $PbCO_3$ ). Tem dois estados de oxidação,  $Pb^{2+}$  e  $Pb^{4+}$ . O tetravalente é um forte oxidante, porém, não é comum no ambiente superficial. O  $Pb^{2+}$  é o mais estável e forma complexos estáveis com  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,

AH e AF em condições de pH elevado. Sua solubilidade é mais elevada em pH baixo e ambiente oxidante e é adsorvido por íons carbonatos e por óxi-hidróxidos (Drever, 1988). Em pH fortemente alcalino sua solubilidade pode aumentar pela formação de Pb-orgânico solúvel (McBride, 1994). Ocorre associado aos argilominerais, óxi-hidróxidos de Fe, Mn e Al ou em carbonatos de Ca e precipita como sulfeto sob condições redutoras.

Este metal é liberado para o solo, água superficial e subterrânea, no seu refino, por despejo de fábricas de bateria, escapamentos de carros, pigmentos e indústrias químicas. Outras fontes de contaminação são petróleo e sua combustão, soldas utilizadas em latas que contém alimentos, encanamento de água potável e pesticida (Alloway e Ayres, 1997).

### **3.5.5. Manganês**

Os minerais mais importantes onde ocorre são pirolusita ( $\text{MnO}_2$ ), manganita ( $\text{MnOOH}$ ), carbonatos ( $\text{MnCO}_3$ ) e silicatos ( $\text{MnSiO}_3$ ). Pode apresentar três valências:  $\text{Mn}^{2+}$  (em solução, hidratado ou como cátion adsorvido),  $\text{Mn}^{3+}$  (bastante reativo) e  $\text{Mn}^{4+}$  (óxidos de grande estabilidade) e, portanto é altamente dependente das reações de oxirredução (Hypolito et al, 1989). Desse modo a disponibilidade do Mn no solo depende do Eh e também do pH, matéria orgânica e do equilíbrio com outros cátions, principalmente ferro, cálcio e magnésio (Bartlett, 1988).

Nas condições redox encontradas em solos bem drenados, a espécie  $\text{Mn}^{2+}$  forma complexos com os íon cloreto, sulfato e carbonato ( $\text{MnCl}^+$ ,  $\text{MnCO}_3^0$ ,  $\text{MnSO}_4^0$ ), que em certas circunstâncias podem assumir alguma importância em solução. Em ambientes redutores a hausmannita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), torna-se a fase mais estável.

A adsorção de  $\text{Mn}^{2+}$  por matéria orgânica parece ser importante e foi demonstrada pela primeira vez por Heintze & Mann (1947). Adsorção entre  $\text{Mn}^{2+}$  e minerais de argila ou por óxidos de ferro e alumínio ou de manganês, parecem ter um papel de menor importância no controle do manganês na solução do solo.

Entre as principais aplicações industriais do manganês, destacam-se a fabricação de fósforos de segurança, pilhas secas, ligas não-ferrosas (com cobre e níquel), esmalte porcelanizado, fertilizantes, fungicidas, rações, eletrodos para solda, magnetos, catalisadores, vidros, tintas, cerâmicas, materiais elétricos e produtos farmacêuticos (cloreto, óxido e sulfato de manganês). As exposições mais significativas ocorrem por fumos e poeiras de manganês.

### **3.5.6. Cromo**

Ocorre na natureza principalmente no mineral cromita; também ocorre em baixas quantidades em muitos minerais nos quais ele substitui  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  (Faust and Aly, 1981 *apud* Lollar, 2005).

O  $\text{Cr}^{3+}$  forma complexos pouco solúveis com hidróxidos. Raí et al (1987) relatou que as espécies dominantes são  $\text{CrOH}^{2+}$  em pH 4-6,  $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$  em pH de 6-11,5 e  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  em pH acima de 11,5. O principal composto sólido de Cr é o  $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ , que é conhecido por controlar a solubilidade do  $\text{Cr}^{3+}$  na natureza (Lollar, 2005). Os óxidos de ferro são adsorventes predominantes de cromato ( $\text{Cr}^{6+}$ ) em pH ácido a neutro e ambientes oxidantes.

As maiores emissões atmosféricas são produzidas industrialmente. Uma pequena parte das emissões provém da queima do carvão e incineração municipal. O  $\text{Cr}^{6+}$  hexavalente é um potente carcinogêno, mas o  $\text{Cr}^{3+}$  trivalente é um elemento traço essencial (Krishnamurthy and Wilkens, 1994).

### **3.5.7. Cádmio**

Ocorre como os minerais greenockita ( $\text{CdS}$ ) e otavita ( $\text{CdCO}_3$ ). O estudo da especiação do Cd tem mostrado que, na água dos poros do solo, a espécie predominante é  $\text{Cd}^{+2}$ . Dependendo do pH e de outros íons em solução, o metal também pode formar íons complexos, tais como:  $[\text{CdCl}]^+$ ,  $[\text{CdOH}]^+$ ,  $[\text{Cd}(\text{HCO}_3)]^+$ ,  $[\text{Cd}(\text{Cl}_3)]^-$ ,  $[\text{Cd}(\text{Cl}_4)]^{-2}$ ,  $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$ , e  $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{-2}$ . O Cd pode ser adsorvido pelos argilominerais, carbonatos ou óxidos de hidróxidos de ferro ou precipitado como carbonato, hidróxido e fosfato (USEPA, 1992). Sob

condições ácidas, aumenta a solubilidade e é pouco adsorvido pelos colóides do solo e pela matéria orgânica.

Mesmo que os níveis de Cd no solo não alcancem valores alarmantes, o metal permanecerá em uma forma potencialmente disponível, por muitos anos. A estimativa de retenção do Cd nos solos varia entre 15 e 1.100 anos (Alloway, 1990 *apud* Silveira, 2002). Ao lado do Hg, o Cd é considerado o metal mais tóxico para o ser humano (Ferguson, 1989), pode ser encontrado em baterias para veículos automotores.

### 3.6. CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS

Segundo dados da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB), elaborada pelo IBGE em 2000, a geração *per capita* diária de resíduos no Brasil varia entre 0,45 e 0,70 kg para os municípios com população inferior a 200 mil habitantes e entre 0,70 e 1,2 kg em municípios com população superior a 200 mil habitantes.

O lixo pode ser classificado como “seco” ou “úmido”. O lixo “seco” é composto por materiais potencialmente recicláveis (papel, vidro, lata, plástico etc.) e o “úmido” corresponde à parte orgânica dos resíduos, como as sobras de alimentos, cascas de frutas, restos de poda etc. Essa classificação é muito usada nos programas de coleta seletiva, por ser facilmente compreendida pela população.

O lixo também pode ser classificado de acordo com seus riscos potenciais. De acordo com a NBR/ABNT 10.004 (2004), os resíduos dividem-se em **Classe I**, que engloba os perigosos, e **Classe II**, que são os não perigosos. Estes ainda são divididos em resíduos **Classe IIA**, que inclui os não-inertes (que apresentam características como biodegradabilidade, solubilidade ou combustibilidade, como os restos de alimentos e o papel) e **Classe IIB**, os inertes (que não são decompostos facilmente, como plásticos e borrachas). Materiais resultantes de atividades que contenham radionuclídeos e para os quais a reutilização é

imprópria são considerados rejeitos radioativos e devem obedecer às exigências definidas pela Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN.

Existem ainda outras formas de classificação, dependendo do local onde são gerados, urbano ou rural. Baseada na origem dos resíduos sólidos, nesse caso, o lixo pode ser, por exemplo, domiciliar ou doméstico, público, de serviços de saúde, industrial, agrícola, de construção civil e outros. Essa é a forma de classificação usada nos cálculos de geração de lixo. Apresenta-se a seguir as principais características dessas categorias:

- **domiciliar:** é muito diversificado, mas contém principalmente restos de alimentos, produtos deteriorados, embalagens em geral, retalhos de tecido, jornais e revistas, papel higiênico, fraldas descartáveis etc.
- **comercial:** são originados nos estabelecimentos comerciais e de serviços, tais como supermercados, bancos, lojas, bares, restaurantes etc..
- **público:** são originados nos serviços de limpeza urbana, como restos de poda e produtos da varrição das áreas públicas, limpeza de praias e galerias pluviais, resíduos das feiras livres e outros.
- **de serviços de saúde:** provenientes de hospitais, clínicas médicas ou odontológicas, laboratórios, farmácias etc. É potencialmente perigoso, pois pode conter materiais contaminados com agentes biológicos ou perigosos, produtos químicos e quimioterápicos, agulhas, seringas, lâminas, ampolas de vidro, brocas etc.
- **industrial:** varia de acordo com o ramo de atividade da indústria. Nessa categoria está a maior parte dos materiais considerados perigosos ou tóxicos;
- **agrícola:** é constituído por embalagens de agrotóxicos, rações, adubos, restos de colheita, dejetos da criação de animais etc.
- **entulho:** restos da construção civil, reformas, demolições, solos de escavações etc.

### 3.6.1. Composição e Destino dos Resíduos

A composição dos resíduos acompanha as modificações econômicas e transformações tecnológicas que influenciam o modo de vida dos centros urbanos, em ritmo mais acelerado, gerando, conseqüentemente, mais resíduos. Em países industrializados, nota-se a predominância de produtos industrializados e suas respectivas embalagens e maior geração de resíduos (Ensinas, 2003).

Os resíduos sólidos urbanos brasileiro geralmente apresentam taxas de matéria orgânica putrescível da ordem de 50% a 70%, o que os diferencia dos resíduos sólidos de outros locais. Para Meldonian (1998), estes números vêm baixando, o que demonstra uma alteração no hábito brasileiro, reflexo das mudanças econômicas. A tabela 2 mostra a composição do resíduo urbano da cidade de Manaus.

**Tabela 2.** Composição média percentual, em massa, do lixo urbano de Manaus

<b>Componente</b>	<b>% do matéria sem secagem</b>
Matéria orgânica putrescível	51,1
Papel e papelão	29
Metal	6,8
Trapo, couro e borracha	3,4
Plástico	2,8
Vidro, terra e resíduos de rochas	4,7
Madeira	2,1
Diversos	0,1

**Fonte: Lima (1991)**

O destino dado a esses resíduos nem sempre é adequado do ponto de vista da segurança pública ou do meio ambiente. No Brasil, segundo o Programa Nacional de Saneamento Básico (IBGE, 2000), cerca de 228 mil toneladas resíduos sólidos são produzidos diariamente. Desse total cerca de 21,3% é disposto em vazadouros ou áreas alagadas, sem qualquer tipo de tratamento. Outros 73,2% destinam-se a aterros controlados ou sanitários. Nas regiões norte e nordeste a parcela do lixo recolhido que é jogada em vazadouros é em

torno de 56,7% e 48,2%, respectivamente. Na região norte, dentro desses 56,7%, aproximadamente 0,5% são jogados em áreas alagadas.

### ***3.6.2. Aterros Sanitários e Lixões***

Os resíduos gerados pelo crescimento populacional nos grandes centros urbanos são a principal forma de contaminação do solo. A deposição desses resíduos a céu aberto, sem qualquer tipo de controle ou tratamento, é conhecida como lixão. Mantidos em grandes áreas, normalmente afastadas dos centros urbanos, esses lugares são completamente tomados por toda sorte de resíduos vindos dos mais diversos lugares, como residências, indústrias, feiras e hospitais. O resultado é o intenso mau cheiro, a proliferação de vetores de doenças, como moscas, mosquitos, baratas e ratos.

De acordo com a NBR 8419 (ABNT, 1984), um aterro sanitário de resíduos sólidos urbanos consiste na técnica de disposição de resíduos, sem causar danos ou riscos a saúde pública. Antes da colocação do lixo, o solo é impermeabilizado com 50 cm de argila compactada e membranas plásticas, para evitar que o chorume contamine os lençóis freáticos. O lixo é disposto em trincheiras, abertas no solo, sendo coberto diariamente com terra, após compactação com tratores de esteira. Os gases (metano, dióxido de carbono, dioxinas, etc), também gerados na composição da matéria orgânica, são drenados e queimados nos próprios coletores de gases. Esses drenos são formados por tubos de concreto com 20 centímetros de diâmetro, cheios ou não de pedra britada, aos quais vão sobrepondo outros tubos à medida que o aterro cresce (CEMPRE 2000). O aterro sanitário ainda é o processo mais utilizado no mundo devido seu baixo custo.

As áreas destinadas ao Horto Municipal e ao bairro de Novo Israel podem ser caracterizadas como lixões, pois não houve nenhum tipo de cuidado com a disposição dos resíduos. No entanto, por estarem inseridas no espaço urbano do município de Manaus e pela vegetação ter se desenvolvido sobre eles, neste trabalho, serão denominados solos urbanos.

### 3.6.3. Processo de Degradação dos Resíduos

Os resíduos oriundos da atividade antrópica passam por transformações químicas que podem liberar elementos e causar toxidez às plantas e organismos. A degradação dos resíduos ocorre em duas fases principais: a aeróbica e a anaeróbica.

A fase aeróbica começa logo após a deposição dos resíduos e tem duração de aproximadamente um mês, e é limitada pela demanda de oxigênio presente no interior da massa de lixo. Há, neste estágio, liberação de calor devido reações de oxidação biológica. Nesta fase, os microorganismos aeróbicos decompõem a fração orgânica mais facilmente degradável (Andreottola et al, 1997 *apud* Schuler, 2005) e há grande quantidade de calor devido às reações exotérmicas e oxidação biológica.

Na fase anaeróbica, a degradação é feita por microorganismos que não usam oxigênio na decomposição da matéria orgânica, reduzindo o Eh do meio e favorecendo o surgimento das bactérias metanogênicas. Nesse ambiente, para continuarem em atividade o Eh é inferior a 330 mV (Christensen & Kjeldsen, 1989). O pH das soluções percolantes diminui devido a altas concentrações de ácidos voláteis e íons inorgânicos (p. ex.,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), além da alta pressão do  $\text{CO}_2$ . O teor de sulfatos é reduzido com a diminuição do Eh, e os sulfetos gerados precipitam com ferro, manganês ou outros elementos dissolvidos pela fermentação ácida. A partir daí ocorre aumento na concentração de cátions e ânions devido à lixiviação do material solúvel. Num estágio intermediário, iniciado com o crescimento de bactérias metanogênicas, a concentração de metano aumenta, enquanto que as concentrações de hidrogênio, gás carbônico e ácidos graxos voláteis decrescem, o que gera aumento no pH e diminuição da solubilidade do cálcio, ferro, manganês e outros elementos, além da precipitação como sulfetos (Andreottola & Cannas, 1997 *apud* Schueler, 2005). A atividade das bactérias metanogênicas, em pH entre 6 e 8 produz biogás, os mais frequentes são o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ) e a

solubilização da maioria dos componentes orgânicos diminui, embora o processo de estabilização do lixo continue por muitos anos (Schueler, 2005).

A água da chuva, ao percolar os lixões gera o chorume, este tem coloração cinza escuro com forte odor fétido. É decorrente de reações físicas e químicas e pode conter altas concentrações de sólidos suspensos, elementos como  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Pb$ ,  $Hg$ ,  $Fe$ ,  $Mn$  e compostos orgânicos como  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ , originados da degradação dos resíduos, que são metabolizadas como carboidratos, proteínas e gorduras (Christensen et al., 2001). O resultado é a exposição do solo e das águas superficiais e subterrâneas a uma variedade de substâncias poluentes, decorrentes dessa forma de contaminação.

### 3.7. HISTÓRICO DOS LIXÕES DE MANAUS

A cidade de Manaus passou por várias transformações ao longo do século XX. Em 1960, a população de Manaus era de 173.703 habitantes. Nessa época, a cidade contava com uma lixeira localizada onde hoje é o bairro do Aleixo, na zona centro-oeste. Até então, o lixo produzido pela população era constituído basicamente por matéria orgânica, cacos de porcelana e vidro, latas e estruturas metálicas e em menor quantidade embalagens plásticas e papel. Em 1967 o Projeto Lei Nº 288 criou condições especiais para a implantação de importante centro industrial. Em 1969, a lixeira foi desativada, e instalou-se no local o Horto Municipal da cidade. A nova lixeira foi para onde hoje está o bairro de Novo Israel, localizado à zona norte da cidade. Em 1986, um decreto municipal transferiu novamente a lixeira para a AM-010 do Km 19. A antiga lixeira foi invadida e deu origem ao bairro de Novo Israel.

### 3.8. ESPECIAÇÃO QUÍMICA

Especiação química pode ser definida como um processo de identificação e quantificação das diferentes espécies, formas ou fases de um elemento presente em um material (Lima et al., 2001). Na literatura, existem diferentes procedimentos de especiação, do mais simples, onde se utiliza apenas um extrator, ao mais complexo que apresenta as extrações em seqüência.

#### *3.8.1. Extração Sequencial*

Para determinar o modo de ocorrência dos elementos no solo, usa-se a técnica de extração seqüencial, cujo principal objetivo é medir seletivamente a distribuição de metais nos diferentes constituintes do solo (Shannon & White, 1991). Para tal usam-se vários tipos de reagentes com o objetivo de solubilizar frações específicas da fase sólida, por exemplo, a água e terminar com um extrator forte, como um ácido concentrado. Assim, pode-se identificar e quantificar os elementos químicos nos distintos constituintes do solo, prever possíveis efeitos tóxicos, avaliar o potencial de remobilização de metais e caracterizar as formas de associação metal/mineral.

Entre os vários métodos de extrações seqüenciais encontrados na literatura, o método de Tessier é o mais citado e foi desenvolvido para determinar elementos-traço em sedimentos, mas teve seu uso estendido para solos contaminados (Calvet, 1990; Nowak, 1995; Shuman, 1979). O método de Tessier permite a determinação das seguintes frações: trocável, ligada a carbonatos, a ligada a óxi-hidróxidos de ferro e manganês, ligada à matéria orgânica e residual. A desvantagem deste tipo de extração é que a fase de extração de óxi-hidróxidos não determina a que tipo de óxido o metal está ligado.

Outro método é o de Miller (Miller, 1986), que foi desenvolvido especificamente para solos contaminados com metais pesados. Individualiza as seguintes frações: solúvel, trocável (com sal neutro), adsorvido especificamente, ácido solúvel, ocluso em óxido de manganês,

matéria orgânica, óxido de ferro amorfo, óxido de ferro cristalino e residual. Contudo, o elevado número de frações extraídas reduz a seletividade dos extratores posteriores mais específicos.

#### **4. GEOLOGIA DA ÁREA**

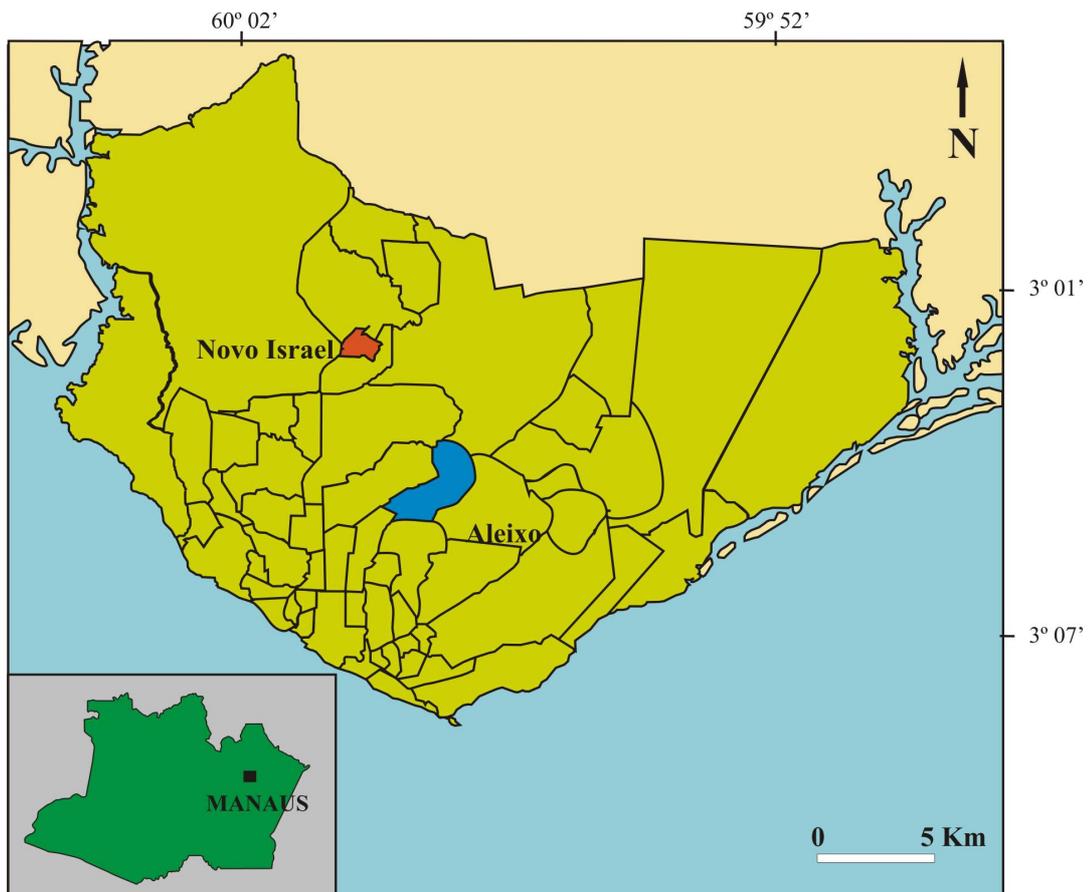
A litologia da cidade de Manaus é constituída por rochas sedimentares cretáceas da Formação Alter do Chão, constituída por arenitos, siltitos e conglomerados de coloração avermelhada. A lateritização promoveu intensa alteração das rochas com desenvolvimento de perfis constituídos da base para o topo pelos horizontes saprolítico, mosqueado, crosta laterítica ferruginosa e solo (Fernandes *et al*, 1997). Muitos perfis da região de Manaus estão, em geral, truncados de modo que o solo desenvolveu-se diretamente sobre o horizonte mosqueado. Segundo Leal (1996), os solos de Manaus são do tipo Latossolo, Argissolo e Espodosolos, sendo os dois primeiros a classe predominante.

## 5. MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1. LOCALIZAÇÃO E ACESSO DAS ÁREAS DE ESTUDO

Para esta dissertação foram selecionadas duas áreas do perímetro urbana da cidade de Manaus. A primeira área de estudo é o Horto Municipal de Manaus, localizado à zona centro-oeste, na Avenida André Araújo, bairro do Aleixo, que se limita ao sul com São Francisco, ao leste com Coroadó, a oeste com Adrianópolis e a norte com Parque Dez de Novembro (Fig. 5).

A segunda localizada no bairro de Novo Israel, que se limita ao sul com a Colônia de Santo Antônio, ao leste com a Cidade Nova, a oeste com o Aeroporto Internacional Eduardo Gomes e a nordeste com a Rodovia AM-010.



*Figura 5 - Localização dos bairros onde foram realizadas as coletas das amostras.*

Em Novo Israel, devido à grande quantidade de sacos plásticos, não foi possível utilizar o trado. Assim, a coleta foi feita ao longo de um barranco na encosta de colina, onde foram acumulados os resíduos. As amostras foram coletadas a cada 30 cm, num perfil de 9,6 m de profundidade. No Horto Municipal, as amostras foram coletadas a cada 30 cm a partir de um furo de trado com 6,90 m de profundidade. Para se obter parâmetros de referência, foram coletadas amostras de um solo sob vegetação natural próximo ao Novo Israel.

Em seguida, as amostras foram secas à temperatura ambiente, retirados os resíduos e realizada a desagregação manual e o quarteamento. Com base na textura, variabilidade de cor e material encontrado selecionaram-se 24 amostras para as análises químicas e mineralógicas.

No estudo foram aplicadas várias técnicas:

- Leitura do pH em água e em KCl para determinar a carga líquida do solo;
- Separação da fração argila para estudar as características da caulinita;
- Separação da matéria orgânica para identificar a composição dos AH;
- Extração sequencial para quantificar os teores de Zn, Cu, Pb, Ni, Mn, Fe, Cr, Cd, Ca, Mg, Na e K;

Os métodos aplicados estão descritos abaixo:

## 5.2. SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA

Pesou-se 20 g do material seco e quarteado de cada amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 20 ml de peróxido de hidrogênio, acrescentou-se água deionizada para 600 mL. Em seguida, o material foi levado à chapa aquecedora para destruição da matéria orgânica. Após atingir a temperatura ambiente, acrescentou-se 40 ml de pirofosfato de sódio e levou-se para o ultrassom. Na separação granulométrica do material pelítico utilizou-se uma peneira de 0,062 mm, o retido corresponde a areia, que foi submetida à análise de DRX. O material constituído pelas frações silte e argila foi levado novamente ao ultrassom e após 8 horas de

decantação retirou-se a solução contendo argila em suspensão, da qual se preparou as lamina para as análises difratométricas e infravermelho, O material decantado, o silte, depois de seco em estufa foi submetido à DRX. As análises de DRX foram realizadas em com intervalo de leitura entre 3° a 60° para as frações total, areia, silte e argila, e de 18 a 22° para o detalhe da fração argila.

### 5.3. POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH) EM ÁGUA E EM KCl

O material desagregado foi passado em peneira de 2 mm. O princípio utilizado na leitura de pH em água foi o da medição eletroquímica da concentração efetiva de H<sup>+</sup> na solução do solo, por meio de eletrodo combinado imerso em suspensão solo:água na proporção 1:2,5.

A determinação do pH em KCl seguiu o mesmo princípio de medição eletroquímica. Porém, a água foi substituída por solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, mantendo-se a proporção solo:solução.

### 5.4. EXTRAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

O princípio utilizado foi o do método volumétrico pelo dicromato de potássio, titulando o excesso de dicromato de potássio com sulfato ferroso amoniacal, segundo Manual de Análises de Solos da Embrapa (Embrapa, 1997).

Tomou-se 20 g do material desagregado e quarteado, triturado em gral e passado em peneira de 0,177 mm. Pesou-se 0,5 g do material e colocou-se em erlenmeyer de 250 mL. Pipetou-se 10 mL de solução de dicromato de potássio 0,2 mol L<sup>-1</sup> e adicionou-se à amostra do solo. Cobriu-se erlenmeyer com placa de vidro e levou-se a fervura branda durante 5 min. Em seguida procedeu-se à titulação do excesso de dicromato de potássio pelo sulfato ferroso

amoniacoal. O teor de matéria orgânica foi calculado em função dos volumes utilizados na titulação.

### 5.5. SEPARAÇÃO ÁCIDO HÚMICO-FÚLVICO

Tomou-se 5,0 g do material desagregado, adicionou-se 50 mL de solução HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e ajustou-se o pH da solução para 1,5 com solução de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Deixou-se a mistura HCl/solo sob agitação por 1 h e em seguida fez-se centrifugação por 10 minutos em 10.000 rpm, separando o sobrenadante do resíduo. Ajustou-se o pH do resíduo para 7,0 com solução NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> e adicionou-se 50 mL de solução NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Deixou-se a mistura sob agitação mecânica por 4 horas. A seguir, centrifugou-se a mistura por 10 minutos, separando o sobrenadante (SH) do resíduo (Humina). A humina foi descartada e o sobrenadante (SH) acidificado até pH 1,5 com solução HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup> e reservado por uma noite. Após decantação do AH (fração solúvel em pH < 2,0) separou-se o AF (fração solúvel em qualquer intervalo de pH) por centrifugação por 10 minutos. O AH foi solubilizado e reprecipitado por centrifugação. As SHs foram liofilizadas para posterior caracterização no infravermelho.

### 5.6. EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

Para este procedimento, o material desagregado foi passado em peneira de 0,177 mm. A extração utilizada neste trabalho é uma adaptação dos métodos de Tessier (1979) e Keller & Vedy (1994) devido, principalmente, a necessidade de se obter as frações ligadas aos óxidos de Fe cristalinos e óxidos de Fe amorfos de forma separada, levando em conta a influência da matéria orgânica na cristalinidade dos óxidos de Fe. Em que:

- **FRAÇÃO 1:** Solúvel em água, extrator H<sub>2</sub>O, à temperatura ambiente sob agitação por 2 horas (Fig. 6).

- **FRAÇÃO 2:** Trocável + adsorvida, extratores  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{CH}_3\text{COONa}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 5, temperatura ambiente, sob agitação por 5 horas.
- **FRAÇÃO 3:** Óxi-hidróxidos de Fe amorfo, extrator  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,175 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , em pH 3.5, temperatura ambiente, sob agitação por 4 horas.
- **FRAÇÃO 4:** Matéria orgânica, reagente oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (m/v) e o  $\text{HNO}_3$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ , pH < 2, sob agitação por 5 horas e posterior aquecimento à  $85^\circ \text{C}$  por 1 hora.
- **FRAÇÃO 5:** Óxi-hidróxido de Fe, extrator principal o  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{CH}_3\text{COOH}$  25% (v/v), pH 2, temperatura ambiente, sob agitação por 4 horas.
- **FRAÇÃO 6:** Residual, HF +  $\text{HClO}_4$  (10:1), em aquecimento até total dissolução do material.

Após cada extração o sobrenadante contendo o material dissolvido foi separado do resíduo por centrifugação durante 30 minutos. O resíduo foi lavado com água deionizada e depois centrifugado. A água de lavagem foi descartada e o resíduo submetido à extração seguinte. O sobrenadante foi filtrado e uma alíquota de 5 mL foi tomada em balão de 25 mL, acrescentados 2 mL de  $\text{HNO}_3$  bidestilado e avolumado com água mili-Q. Este extrato foi submetido à análise química por EAA (Espectroscopia de Absorção Atômica). O Na e K foram lidos por emissão e os demais por absorção atômica. Para reduzir o efeitos de interferentes na quantificação de Ca, Mg, Na e K, as amostras foram complexadas com La (1.0%).



*Figura 6 - Amostras em agitação orbital.*

Os valores de acumulação foram calculados usando a fórmula:  $FA = A_R/A_N$ , onde  $A_R$  é a média do elemento na amostra do material residual urbano e  $A_N$  da amostra do material natural.

## 5.7. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

### **Análises mineralógicas e químicas:**

- ***pH***: aparelho Scott, modelo handylab 1;
- ***Espectroscopia no infravermelho (IV) com Transformada de Fourier***: aparelho Perkin Elmer, modelo Spectrum 2000. Central Analítica, Universidade Federal do Amazonas (UFAM);
- ***Difratometria de Raio-X***: equipamento Shimadzu XRD 6000, equipado com anodo de Cu. Laboratório de Raio-X, Departamento de Geociências (UFAM);
- ***Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA)***: Espectrofotômetro Perkin Elmer 3300. Central Analítica da Universidade Federal do Amazonas (UFAM);
- ***Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)***: LEO-ZEISS modelo 1430. Laboratório Universidade Federal do Pará (UFPA).

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

#### 6.1.1. Horto Municipal

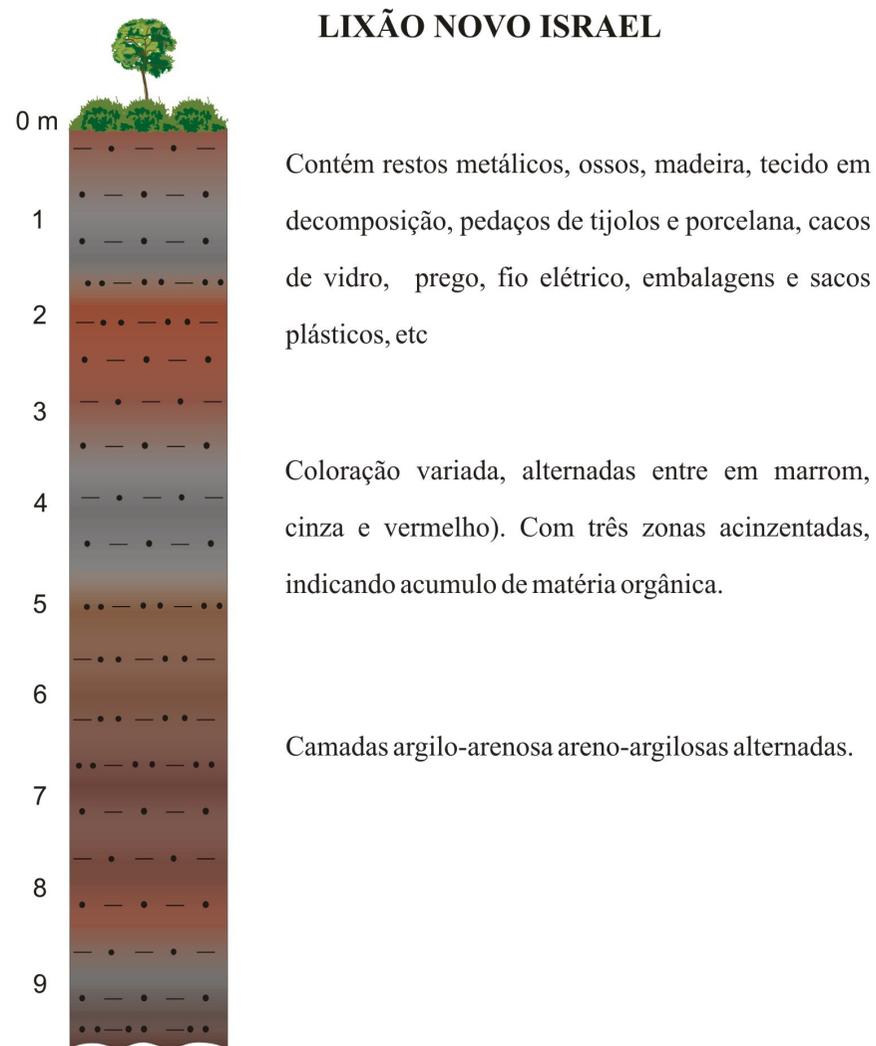
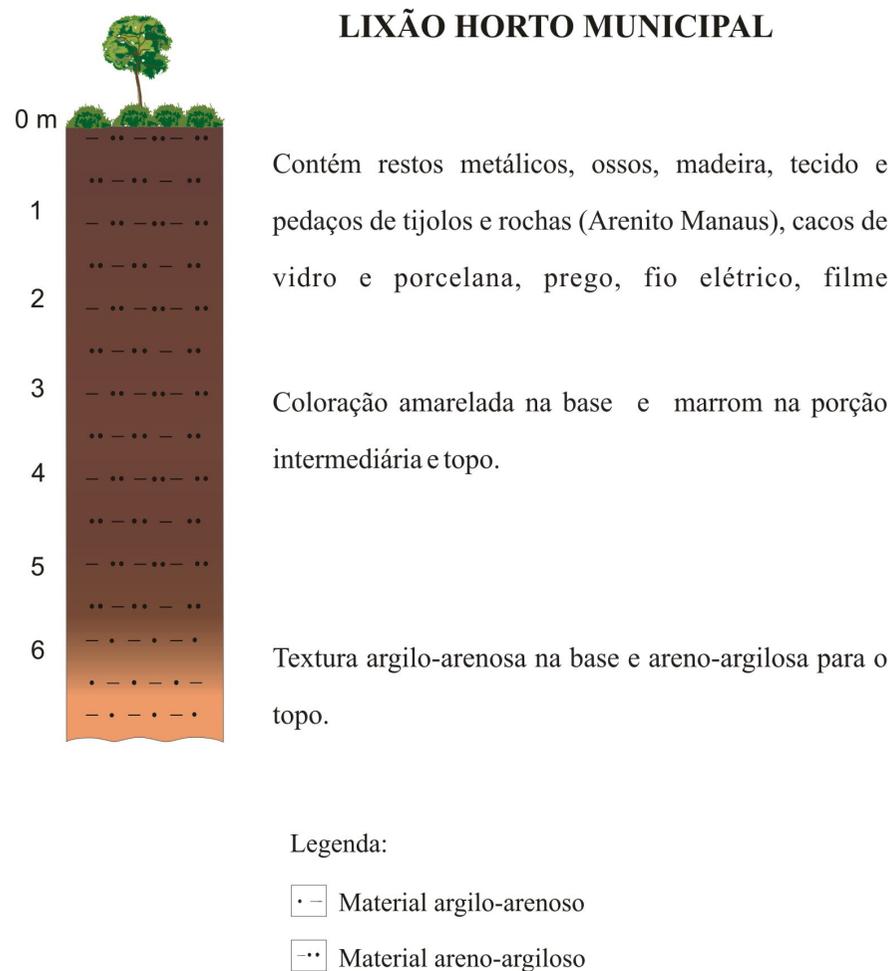
O material amostrado no Horto Municipal apresenta estrutura friável, textura argilo-arenosa na base e areno-argilosa para o topo. Tem 6,9 m de espessura, cor amarelada na base que passa a marrom da porção intermediária para o topo (Fig. 7). Uma variedade de resíduos encontra-se misturada a esse material fino, principalmente restos metálicos e cacos de porcelana e vidro (Tab. 3)(Fig. 8).

**Tabela 3** – Descrição do material encontrado em cada amostra.(Horto Municipal)

<b>Amostra</b>	<b>Profundidade (m)</b>	<b>Material encontrado</b>
<b>01</b>	0,30	Cacos de vidro.
<b>02</b>	1,50	Cacos de vidro, restos metálicos, pedaços de tijolo e de material acrílico.
<b>03</b>	2,10	Cacos de vidro, restos de tecido, fio elétrico, tijolo, pedaços de arenito Manaus e restos metálicos.
<b>04</b>	3,00	Cacos de vidro e porcelana, pedaços de tijolo.
<b>05</b>	3,60	Colher metálica, restos de porcelana.
<b>06</b>	4,80	Cacos de vidro e porcelana.
<b>07</b>	5,70	Cacos de vidro e porcelana.
<b>08</b>	6,90	Não foram encontrados resíduos do lixão.

#### 6.1.2. Novo Israel

O material acumulado em Novo Israel, no local amostrado tem 9,7 m de espessura é friável, constituído por três zonas acinzentadas de aproximadamente 1,0 m de espessura, alternadas por porções areno-argilosas de até 2 m avermelhadas e marrons (Fig. 7). Nesse material, foi encontrada maior variedade de resíduos, principalmente sacos plásticos, restos metálicos e cacos de vidro (Tab. 4) (Fig. 8).



**Figura 7** – Estrutura dos materiais amostrados no Horto Municipal e Novo Israel.

Tabela 4 – Descrição do material encontrado em cada amostra (Novo Israel)

Amostra	Profundidade (m)	Material encontrado
01	0,30	Sacos plásticos, cacos de vidro, restos metálicos, ossos, raízes, madeira em decomposição.
02	0,90	Sacos plásticos, cacos de vidro, madeira em decomposição, restos metálicos, tecido em decomposição, moeda.
03	1,50	Sacos plásticos, restos metálicos, tecido em decomposição, cacos de vidro, pedaços de tijolo, embalagem plástica
04	2,40	Sacos plásticos, cacos de vidro, restos de placa de metal.
05	3,00	Sacos plásticos, cacos de vidro.
06	3,90	Sacos plásticos, cacos de vidro, restos metálicos, pedaços de tijolo, embalagem plástica.
07	4,80	Sacos plásticos, cacos de vidro, restos metálicos, prego, fios.
08	6,30	Sacos plásticos, cacos de vidro, fibra de vidro, cacos de porcelana.
09	8,10	Sacos plásticos, cacos de vidro, fibra de vidro, cacos de porcelana, embalagens plásticas, tubo PVC, prego, madeira em decomposição.
10	9,00	Sacos plásticos, cacos de vidro, restos metálicos.
11	9,70	Sacos plásticos, cacos de vidro, restos metálicos.

### Horto Municipal



### Novo Israel



**Figura 8** - Fotos de amostras. A) Horto Municipal e B) Novo Israel. Ordenadas do topo (esquerda) para a base (direita).

### 6.1.3. Material Natural

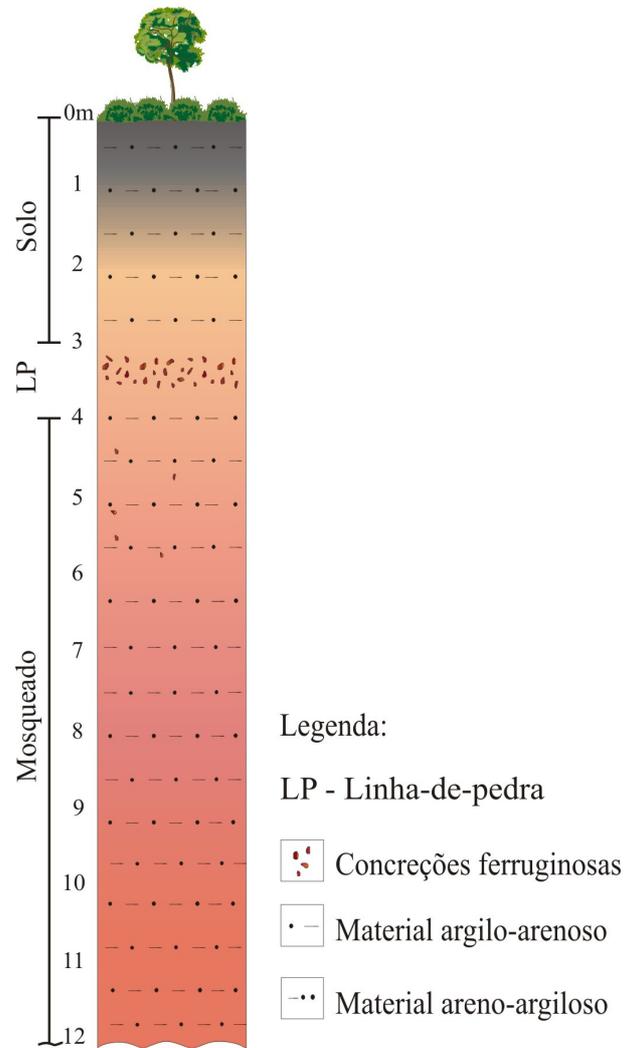
Para efeitos comparativos, foi estudado também um material não contaminado, que ocorre nas proximidades do lixão de Novo Israel que é típico da região de Manaus e desenvolvido a partir do intemperismo da Formação Alter do Chão (Fig.9-A).



**Figura 9** – A) Perfil Natural B) Detalhe da linha de pedra; C) Amostras do perfil do material Natural.

O material natural selecionado tem 12 m de espessura e é constituído por 2 horizontes principais aflorantes, mosqueado na base e solo sobreposto (Fig. 10). O horizonte mosqueado tem textura argilo-arenosa, é friável de coloração vermelha a amarela-rosada para o topo. Sobreposto, apresenta linha de pedra de 0,4 m de espessura, tem arcabouço aberto, com fragmentos de óxi-hidróxidos de Fe alongados e achatados com 0,4 a 5,0 cm de diâmetro,

cobertos por filme de goethita e envolvidos por matriz argilosa (Fig. 9-B). O solo é argilo-arenoso, constituído por areia fina a média e há presença de raízes. Tem coloração amarelada a cinza para o topo devido à presença de matéria orgânica.



**Figura 10** – Estrutura do material natural.

## 6.2. COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA

Na fração total, foram encontrados apenas caulinita e quartzo, este último predomina na fração areia (Fig 11). Na fração silte, além desses minerais, ocorre anatásio, goethita, hematita e nos perfis natural e de Novo Israel, illita/muscovita, calcita e alguns minerais não identificados. Na fração argila os difratogramas apresentaram background mais elevado,

principalmente no material de Novo Israel, provavelmente devido à presença de material amorfo. Nesta fração, foram identificados caulinita e goethita.

O estudo de detalhe entre  $18$  e  $22^\circ 2\theta$  mostra que a caulinita do material natural apresenta suas três reflexões típicas em 020, 110 e 111. Elas se deterioram para o topo dos perfis, especialmente no Horto Municipal e em Novo Israel onde desaparecem totalmente (a caulinita passa a ser observada apenas pela reflexão em 001) (Fig. 11 e 12). Isso mostra o desordenamento crescente da sua estrutura e se reflete no tamanho minúsculo dos cristalitos com  $< 1 \mu\text{m}$  de diâmetro (Fig. 13) (Tab. 5). Há bandas correspondentes ao estiramento do grupo OH ( $3699$ ,  $3652$  e  $3620 \text{ cm}^{-1}$ ), Al-OH ( $914 \text{ cm}^{-1}$ ), Si-O-Al ( $794$ ,  $750$  e  $539 \text{ cm}^{-1}$ ) e Si-O ( $1100$  a  $600$  e  $539$  a  $430 \text{ cm}^{-1}$ ) nos três perfis. As bandas  $1118$ ,  $1035$  e  $1006$ ,  $471$  e  $430 \text{ cm}^{-1}$  correspondem às ligações Si-O e podem ser tanto do quartzo quanto da caulinita (Fig. 14).

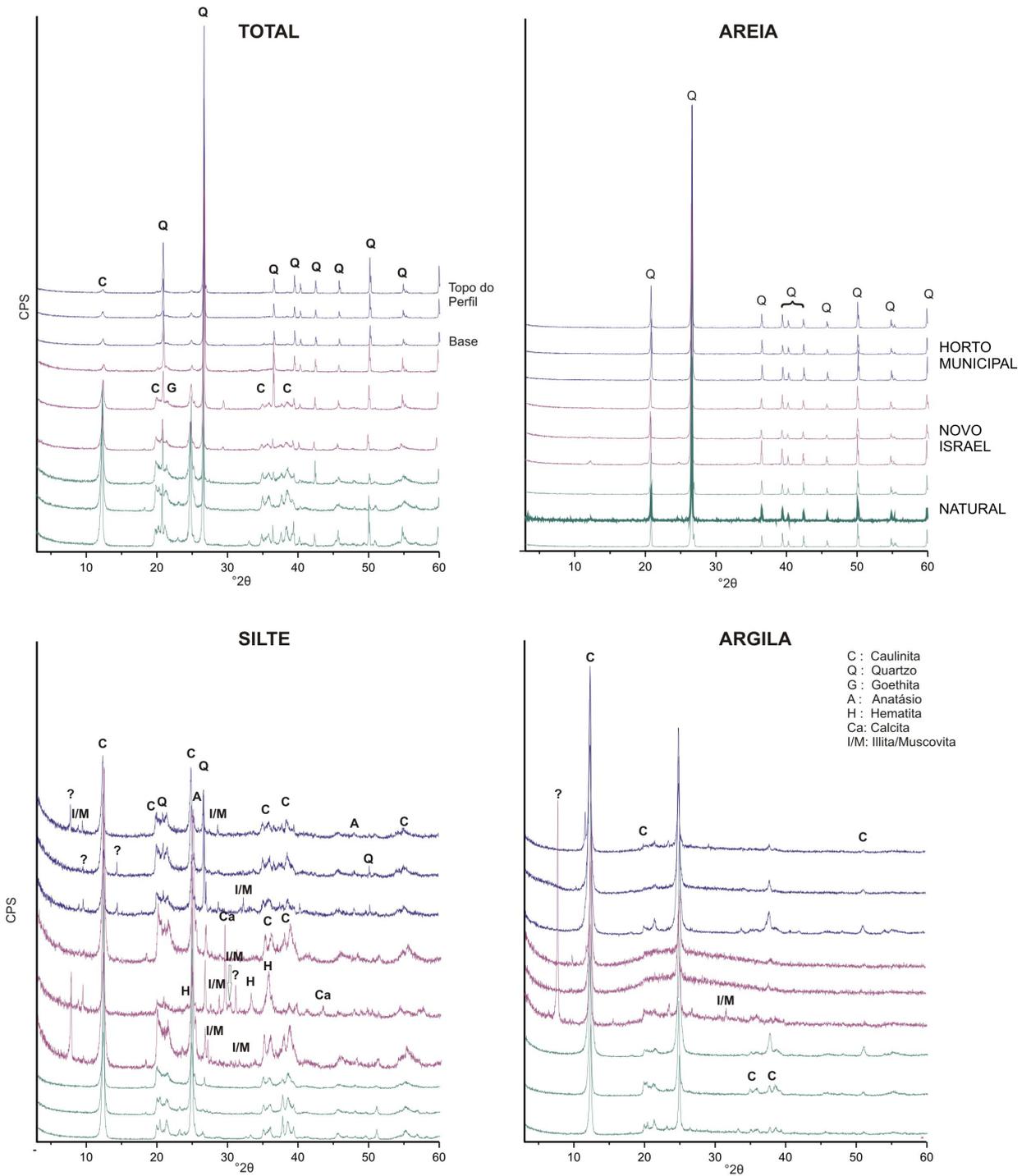


Figura 11 – Difratoigramas das frações: Total; Areia; Silte e Argila.

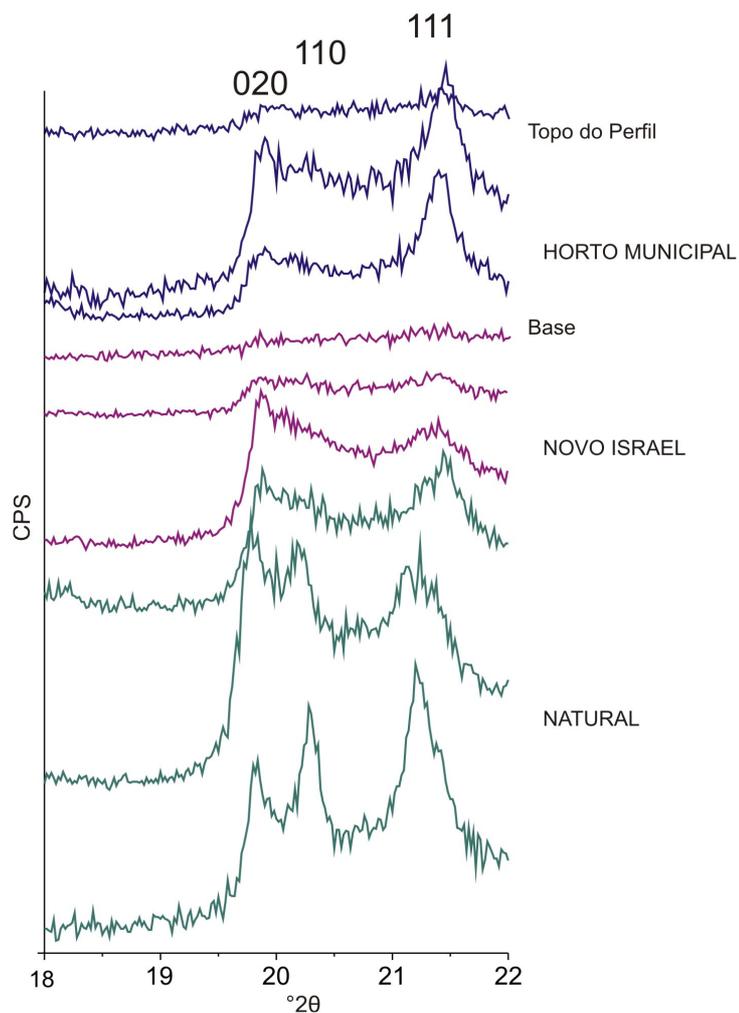
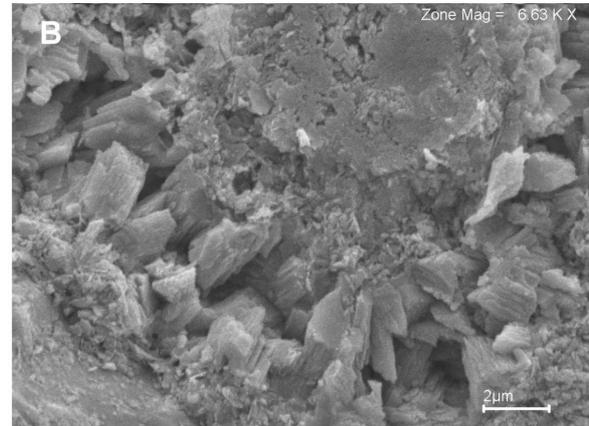
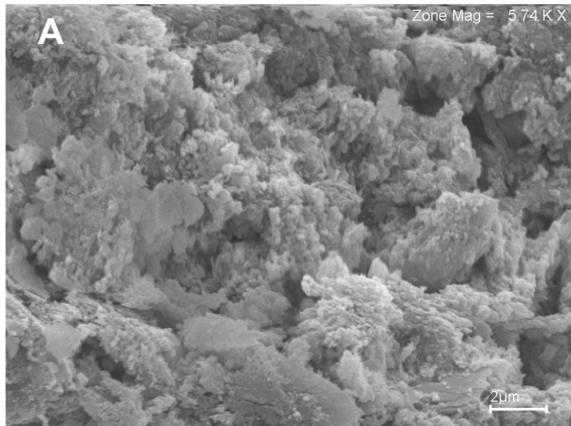


Figura 12 – Detalhe das reflexões da caulinita entre 18 e 22°2θ.

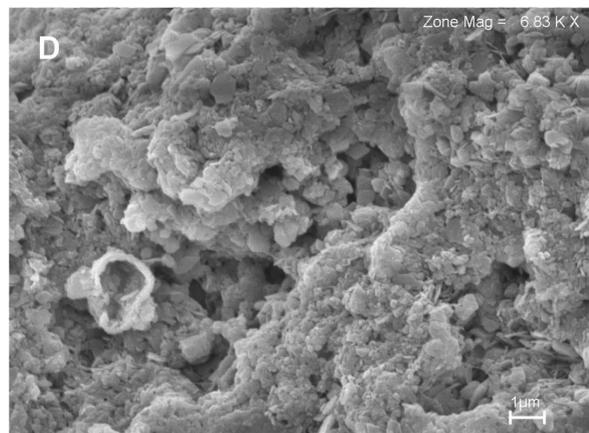
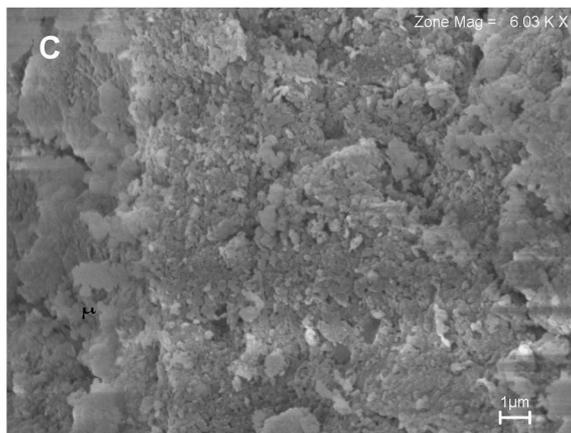
Tabela 5 – Índice de cristalinidade da caulinita das amostras.

Local	Amostras	Índice de cristalinidade calculado (ICh)	Classificação
Horto Municipal	01		
	05	Não foi possível calcular	Baixo ordenamento
	08		
Novo Israel	01		
	05	Não foi possível calcular	Baixo ordenamento
	10		
Natural	01	Não foi possível calcular	Baixo ordenamento
	03	0,89	Bom ordenamento
	05	1,26	Alto ordenamento

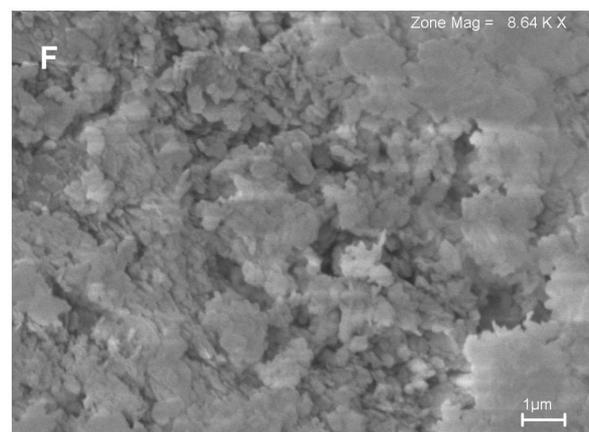
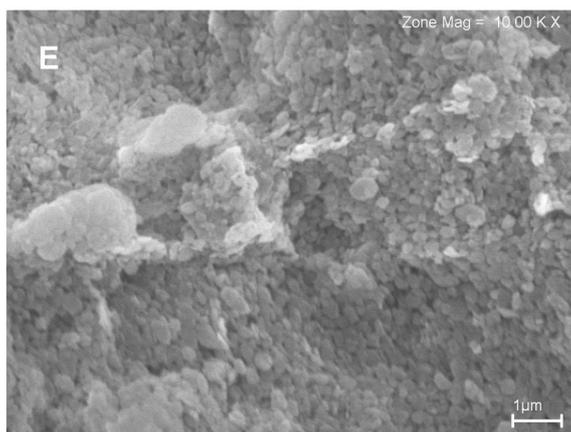
### HORTO MUNICIPAL



### NOVO ISRAEL



### NATURAL



**Figura 13** – Imagens MEV: Aspecto da caulinita dos solos estudados. A), C) e E), textura maciça da caulinita do material do Horto Municipal, Novo Israel e natural, respectivamente; B) Placas hexagonais da caulinita da Formação Alter do Chão na base do perfil do Horto Municipal; D) Textura maciça na base do perfil do solo em Novo Israel; F) Textura maciça na base do mosqueado no material natural.

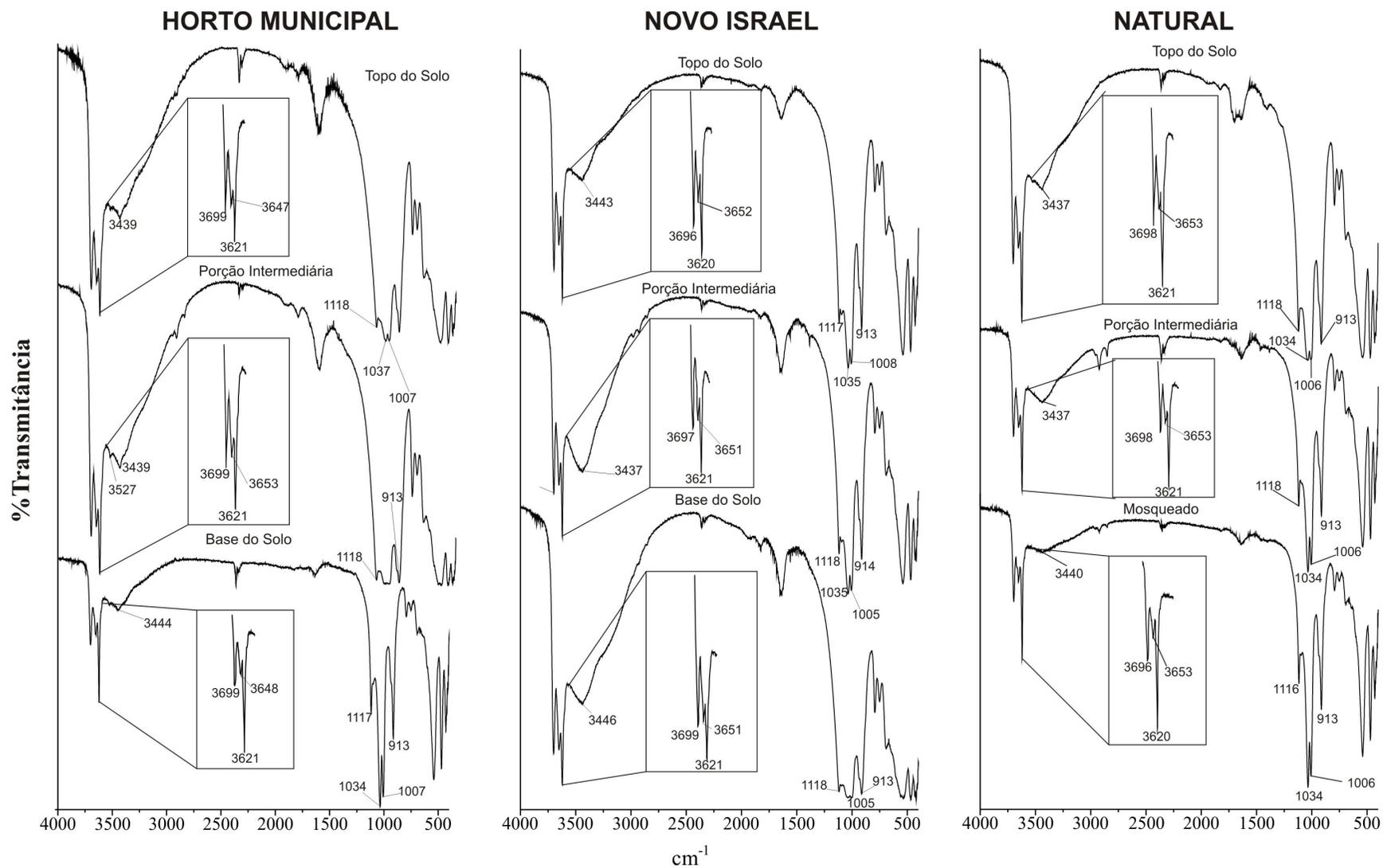


Figura 14 – Espectros de Infravermelho da fração argila.

### 6.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

#### **6.3.1. *Potencial Hidrogeniônico (pH) em Água e em KCl***

O pH foi determinado em água e em KCl com o intuito de medir a acidez e determinar a carga líquida que predomina nos colóides do material e determinar a mudança em seu caráter eletroquímico. Valores de  $\Delta\text{pH}$  negativos são indicadores de predominância de carga superficial líquida negativa. Os resultados desse parâmetro mostram que no material natural predomina a carga superficial negativa, enquanto que em Novo Israel o caráter eletroquímico é predominantemente positivo. O Horto Municipal tem tanto cargas negativas quanto positivas (Tab.6).

#### **6.3.2. *Matéria Orgânica***

O conteúdo de matéria orgânica varia ao longo dos perfis do material amostrado, é menor e crescente para o topo no natural (1,25 a 6,86%), enquanto no Horto Municipal e Novo Israel alcançam o dobro e com significativo aumento para o topo (2,33 a 15,78% e 0,62 a 12,87%, respectivamente) (Tab. 6).

Tabela 6 – Dados de pH e MO do Horto Municipal, Novo Israel e do material natural

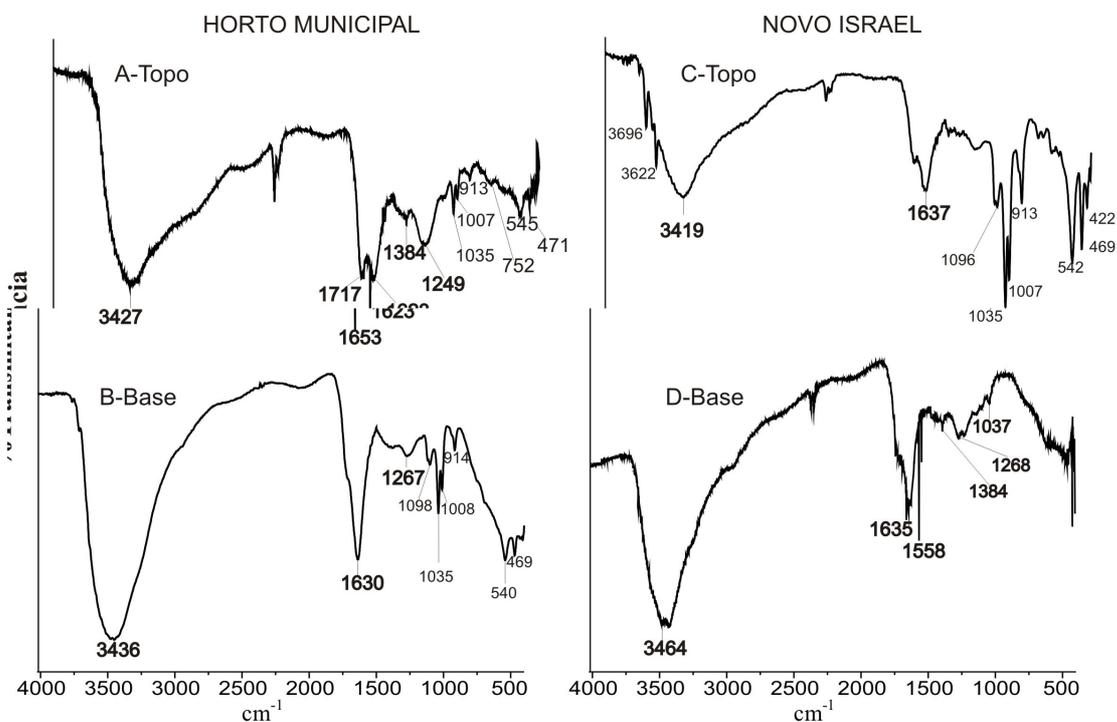
Local	Amostra	pH		$\Delta\text{pH}=\text{pH}_{\text{KCl}}-\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	MO (%) em 1 Kg
		KCl	H <sub>2</sub> O		
Horto Municipal	01	6,46	6,50	-0,04	8,35
	02	7,26	7,13	0,13	12,87
	03	7,26	7,03	0,23	9,28
	04	7,11	6,90	0,21	10,06
	05	7,14	7,23	-0,09	9,38
	06	7,75	7,33	0,42	6,52
	07	7,11	6,95	0,16	5,97
	08	5,84	6,69	-0,85	0,62
					<b>7,88</b>
Novo Israel	01	6,50	6,26	0,24	5,29
	02	7,16	6,95	0,21	12,03
	03	7,23	7,00	0,23	15,78
	04	7,57	7,46	0,11	2,33
	05	7,60	7,37	0,23	4,65
	06	7,50	7,48	0,02	7,91
	07	7,39	7,38	0,01	9,28
	08	7,18	6,75	0,43	8,63
	09	7,36	7,35	0,01	7,22
	10	7,69	7,63	0,06	5,16
	11	7,07	7,26	-0,19	10,89
					<b>8,10</b>
Natural	01	4,61	4,69	-0,08	6,86
	02	4,21	5,33	-1,12	0,82
	03	4,65	5,84	-1,1	0,45
	04	4,48	6,09	-1,61	0,97
	05	4,72	6,33	-1,61	1,25
					<b>2,07</b>

### 6.3.3. Infravermelho dos Ácidos Húmicos

Os espectros na região do infravermelho dos ácidos húmicos extraídos do material Horto Municipal e Novo Israel apresentam uma banda larga na faixa de 3464 à 2900  $\text{cm}^{-1}$  que mostra a presença de estiramentos de grupos O-H e N-H (Fig. 15). As absorções em 3000 e 2940  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento assimétrico de C-H de anel aromático e de compostos alifáticos estão superpostas pela banda larga resultante do estiramento da ligação OH. No entanto, as absorções entre 1400 e 1384  $\text{cm}^{-1}$  confirmam a presença dos grupos C-H alifáticos

(Tab. 7). Absorções entre  $1717$  e  $1653\text{ cm}^{-1}$ , correspondem à estiramento de  $\text{C}=\text{O}$  de ácidos carboxílicos ou de amidas; bem como, as bandas entre  $1630$  e  $1620\text{ cm}^{-1}$  à estiramentos  $\text{C}=\text{C}$  de anel aromático e/ou de duplas de alcenos conjugados, ligações  $\text{C}=\text{O}$  de amidas, grupos carboxílicos e/ou estiramentos assimétrico de íon  $\text{COO}^-$ . A banda em torno de  $1268\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à deformação axial de  $\text{C}-\text{O}$  de alcoóis e fenóis. As bandas entre  $1261$  e  $1398\text{ cm}^{-1}$  sugerem que os grupos carboxílicos são complexados por formações ferruginosas (Gu et al, 1995).

De forma geral, as absorções dos espectros de infravermelho mostram a presença de álcoois, fenóis ou ácidos carboxílicos tanto no Horto quanto em Novo Israel, bem como de compostos alifáticos, aromáticos, amidas e quinonas. As absorções em  $3692$  e  $3622\text{ cm}^{-1}$  em Novo Israel, bem como entre  $1100$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ , em  $914\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas caulinita, quartzo e/ou polissacarídeos (Fig. 15-A, B C). Os espectros dos dois locais são similares, apenas a amostra do topo do perfil do Horto Municipal apresentou melhor definição da banda características de ácidos carboxílicos.



**Figura 15** – Espectros de infravermelho de ácidos húmicos do Horto Municipal e Novo Israel.

**Tabela 7** – Principais regiões e bandas de absorção encontradas nos espectros de infravermelho do Horto Municipal e Novo Israel (Canellas et al, 2001; Rosa, 2001; Stevenson, 1994).

<b>Frequência (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>
<b>3696, 3622</b>	Si-O; impurezas minerais
<b>3464-2900</b>	Estiramento de grupos O-H de álcoois, fenóis ou ácidos carboxílicos e estiramento N-H
<b>1717</b>	Estiramento de C=O de cetonas e/ou ácidos carboxílicos
<b>1653</b>	Estiramento C=O de amidas
<b>1630-1620</b>	Vibração de estiramentos C=C de anel aromático e ou de duplas ligações de alcenos conjugados, ligações C=O de quinonas, amidas, grupos carboxílicos e/ou estiramento assimétrico de íon COO <sup>-</sup> .
<b>1558</b>	Estiramento simétrico do COO <sup>-</sup> e deformações N-H
<b>1456 e 1384</b>	Deformação angular da ligação C-H de alifáticos
<b>1268</b>	Vibrações de deformação axial de C-O de alcoóis e fenóis
<b>1398-1261</b>	Grupos carboxílicos complexados por formações ferruginosas
<b>1100-100</b>	Polissacarídeos e/ou impurezas minerais.
<b>545-429</b>	Impurezas minerais.

#### 6.4. EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

Foram determinadas seis frações geoquímicas: solúvel em água, trocável, óxi-hidróxidos de Fe amorfos, matéria orgânica, óxi-hidróxidos de Fe e residual. A associação dessas fases permite determinar o modo de ocorrência dos elementos presentes no material analisado e conseqüentemente, a facilidade de serem lixiviados pela percolação da água.

Nos sobrenadantes da extração seqüencial, normalmente não se analisam os álcalis. Isso pode ser conseqüência de eles não constituírem contaminantes. Neste trabalho, eles foram quantificados. O Na foi determinado apenas na fração solúvel em água em função do acetato de sódio, utilizado na fração trocável, apresentar esse elemento em sua composição e contaminar as frações subseqüentes.

##### 6.4.1. Fração Solúvel em Água

À fração solúvel em água estão associados os elementos que estão disponíveis para serem lixiviados ao longo do perfil do solo.

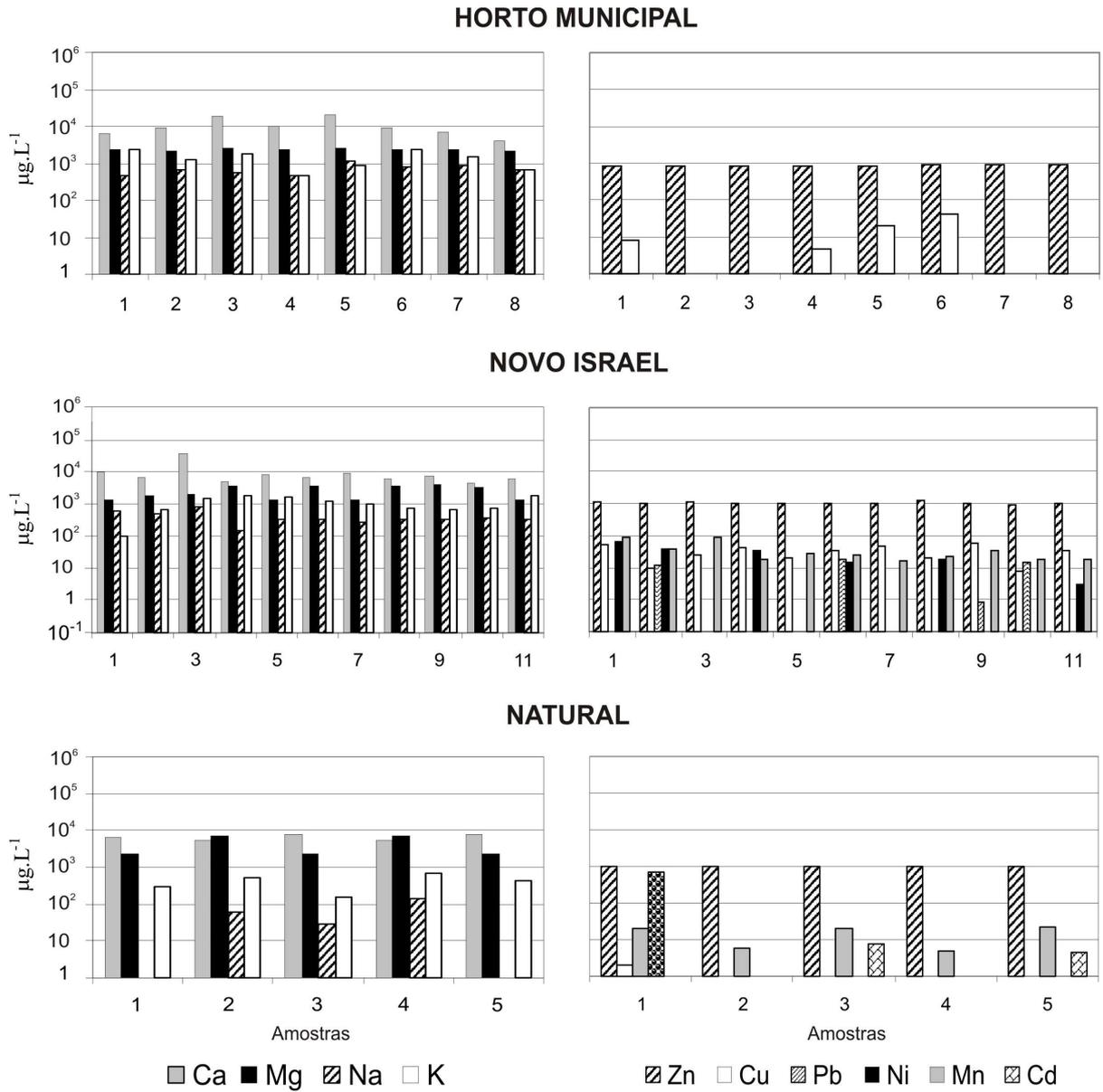
O Horto Municipal apresenta teores significativos apenas para o Ca (até 19708 µg L<sup>-1</sup>), Mg (até 2644 µg L<sup>-1</sup>), Na (até 1116 µg L<sup>-1</sup>), K (até 2442 µg L<sup>-1</sup>), e Zn (até 914 µg L<sup>-1</sup>) (Fig.16). Em Novo Israel, foram detectados os mesmos elementos do Horto, mas com

concentrações mais elevadas para Zn (até 1244  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e quatro vezes maiores para Ca, três vezes para Mg, e K e Na com concentrações semelhantes. Também foram detectados Cu, Pb, Ni e Mn em Novo Israel, porém não ultrapassam 92  $\mu\text{g L}^{-1}$ . No material natural as concentrações obtidas para os álcalis foram semelhantes às encontradas no Horto Municipal, exceto Na com conteúdo inferior (142  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Além do Zn e Cu também encontrados no Horto e em Novo Israel, foram detectados Fe e Cu em apenas uma amostra e Mn e Zn em todas e Cd em apenas duas.

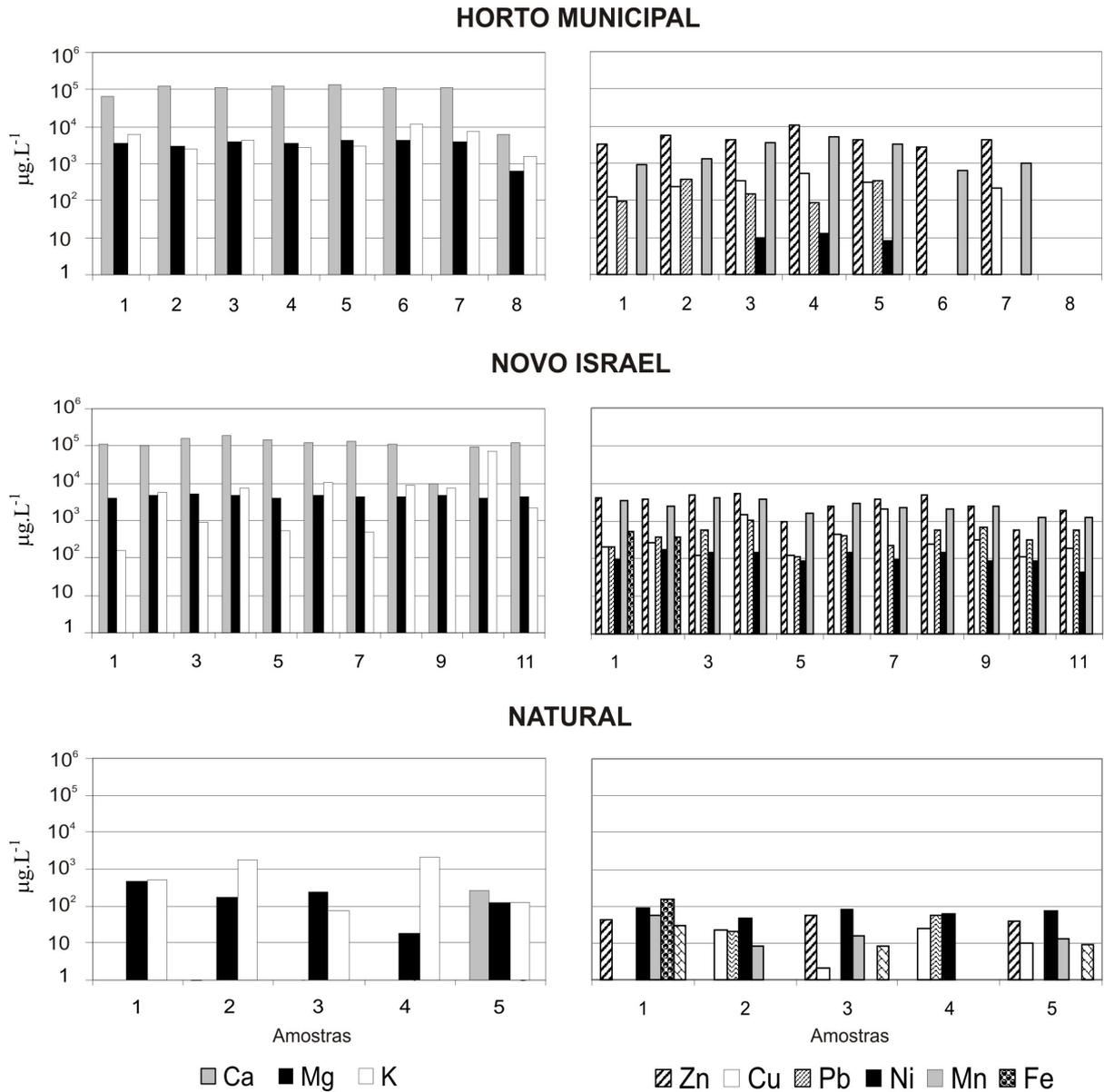
#### **6.4.2. Trocável**

Esta fração inclui os elementos adsorvidos inespecificamente à superfície dos óxi-hidróxidos e argilominerais, estas interações são de natureza física e reversíveis, o que constitui as formas mais móveis e biodisponíveis. O reagente utilizado é um tampão que fornece íons acetato para competir com os sítios de adsorção por elementos.

Dentre os álcalis, as concentrações mais elevadas nos solos do Horto Municipal foram de Ca (até 121464  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), enquanto K (até 11498  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Mg (até 4250  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) tiveram valores aproximados. Entre os demais, Zn (até 10869  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Mn (até 5237  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) ocorrem em maior concentração. No Novo Israel foram detectados os mesmos elementos, mas com conteúdo maior para Pb (até 1063  $\mu\mu\text{g L}^{-1}$ ), Ni (até 179  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Fe (até 548  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), este último ausente no Horto Municipal (Fig.17). No material natural as concentrações foram menos expressivas, a maioria ficou abaixo de 480  $\mu\text{g L}^{-1}$ .



*Figura 16 – Concentração dos elementos na fração solúvel em água.*



**Figura 17** – Concentração dos elementos associados à fração trocável.

### 6.4.3. Óxi-hidróxidos de Fe Amorfos

Os óxi-hidróxidos de Fe mal cristalizados correspondem à forma mais ativa de adsorção de elementos do ponto de vista geoquímico (Chão & Zhou, 1983). Para extração dos elementos, o reagente ataca o material amorfo e reduz o  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ .

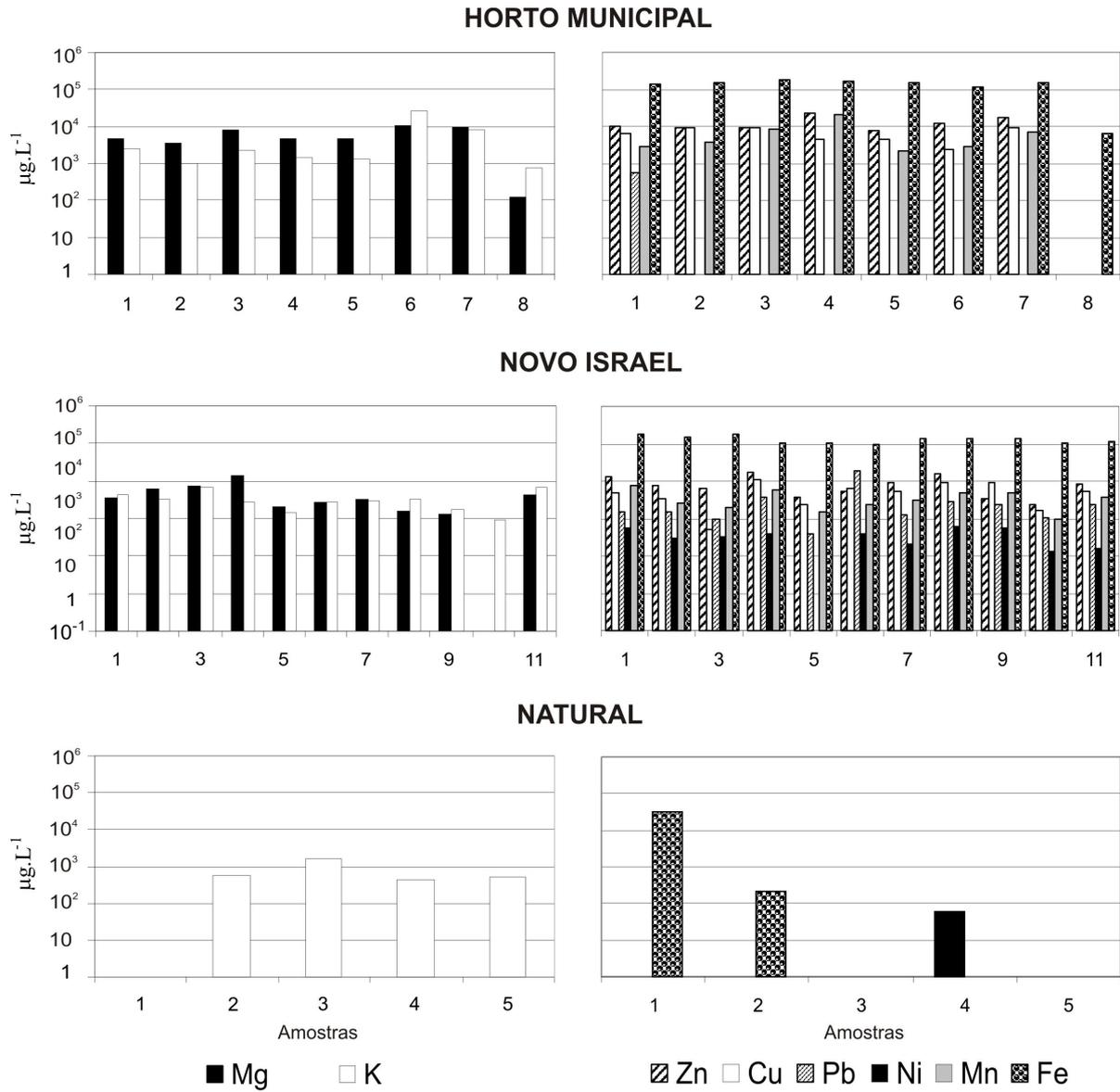
O Fe nesta extração foi o elemento com maior conteúdo, pois foi nesta fase que os seus teores foram maiores para o Horto Municipal. Os demais elementos detectados no Horto

Municipal foram K (até 26296  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Mg (até 10874  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Zn (até 22288  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Cu (até 9352  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Mn (até 19760  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), além do Pb, este apenas uma amostra (578  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) (Fig.18). O Fe por ser o componente principal do material atacado nesta fração é o que apresenta teores mais elevados (até 183040  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). No Novo Israel os mesmos elementos foram observados em concentrações semelhantes. O Pb foi detectado em todas as amostras e o Ni apresentou teores de até 607  $\mu\text{g L}^{-1}$ . No material natural os teores foram inferiores e apenas o K ficou acima do limite de detecção em todas as amostras (até 1664  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). O Fe foi detectado em apenas duas amostras e o Ni em uma.

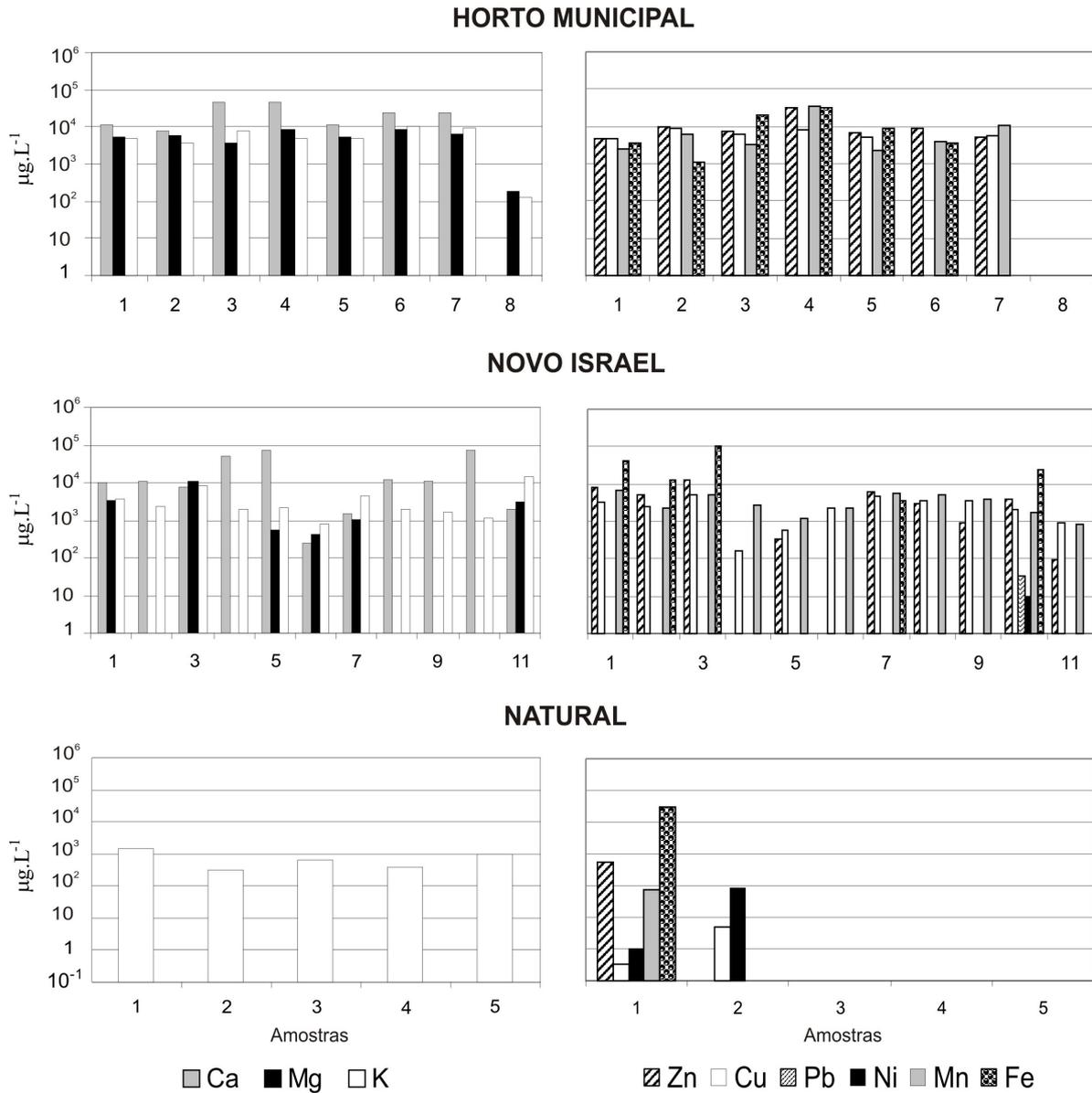
#### **6.4.4. Matéria Orgânica**

A afinidade dos elementos com esta fração deve-se a ligantes ou grupos que formam quelatos ou complexos, por meio de ligações com grupos funcionais presentes em grande quantidade, entre estes, os carboxílicos, fenólicos e enólicos. Os elementos foram extraídos por oxidação com peróxido e ácido nítrico.

No Horto Municipal foram detectados Ca (até 47731  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Mg (até 8897  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), K (até 10784  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Mn (até 33218  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Zn (até 32168  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Fe (até 30406  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Cu (até 8936  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Estes elementos também foram identificados em Novo Israel, mas em conteúdos, em geral, menores, além de Pb e Ni em uma única amostra. O Fe apresentou conteúdo mais elevado em cinco amostras (até 106788  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). No material natural apenas K e Zn, Cu, Ni, Mn e Fe foram detectados no topo do perfil, mas em concentrações inferiores aos demais locais (Fig.19).



*Figura 18 – Concentração dos elementos associados à fração dos oxi-hidróxidos amorfos.*



*Figura 19 – Concentração dos elementos associados à matéria orgânica.*

#### 6.4.5. Óxi-hidróxidos de Fe

Os óxidos de Fe têm alta capacidade adsorviva, e são reguladores de mobilidade, devido a seus grupos funcionais hidroxílicos, que podem oferecer sítios de sorção, por dissociação de OH em sua superfície. Para extração dos elementos, o reagente reduz o  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  dos óxidos de Fe e libera os elementos.

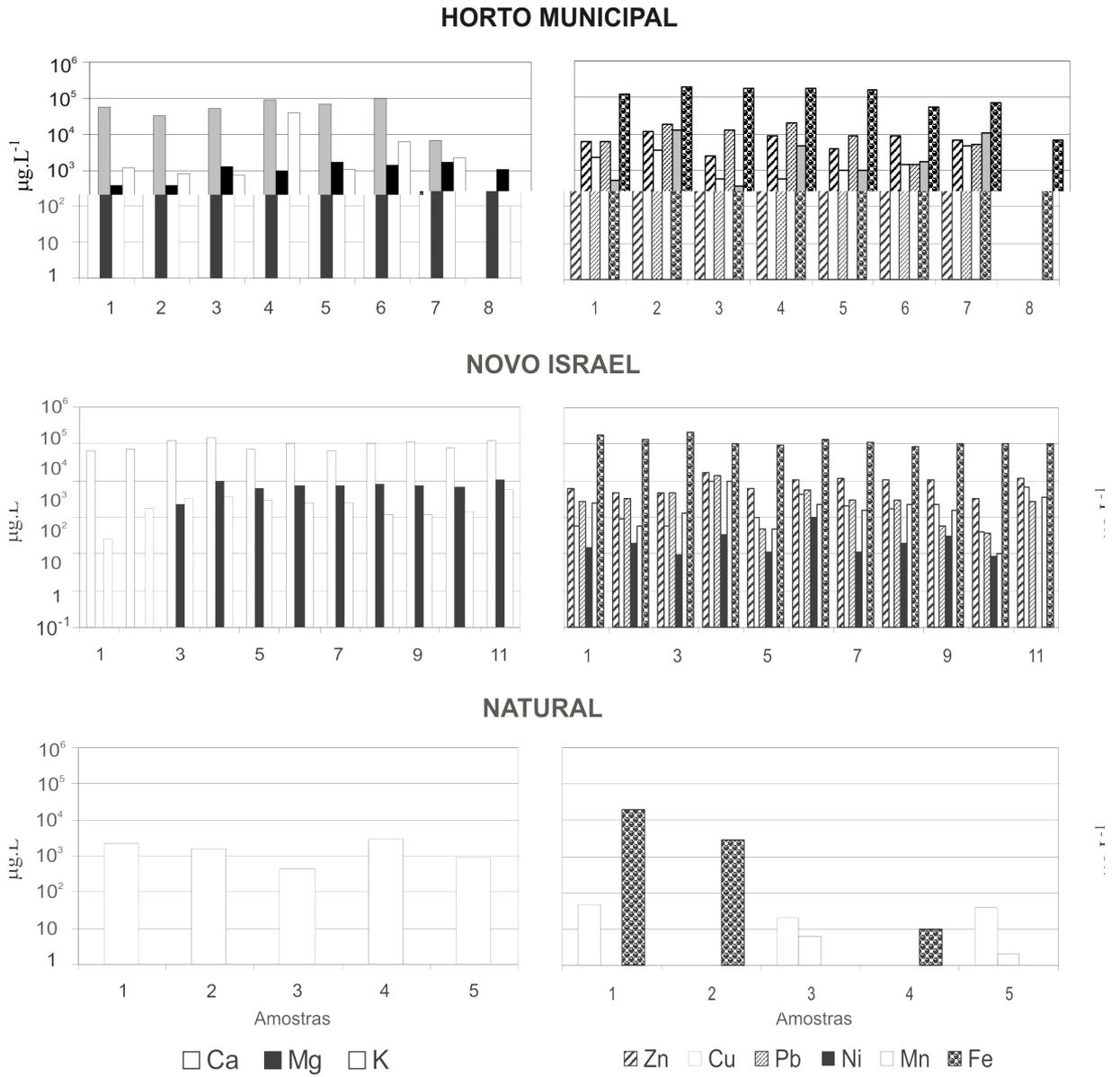
No Horto Municipal foram detectados Ca (até  $96530 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Mg (até  $1674 \mu\text{g L}^{-1}$ ), K (até  $37528 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Pb (até  $17585 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Zn (até  $11351 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Cu (até  $4677 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e

Mn (até 12822  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) (Fig. 20). No Novo Israel, os álcalis Ca e Mg são os com teores mais altos. Dentre os traços o Zn teve concentrações maiores com proporções variáveis dos demais elementos-traços. Além desses elementos foi detectado Ni apenas neste perfil (até 1007  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). No material natural apenas Cu, Mn, e K estão acima do limite de detecção, porém bem inferiores aos demais locais ( $\text{K} < 3080 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

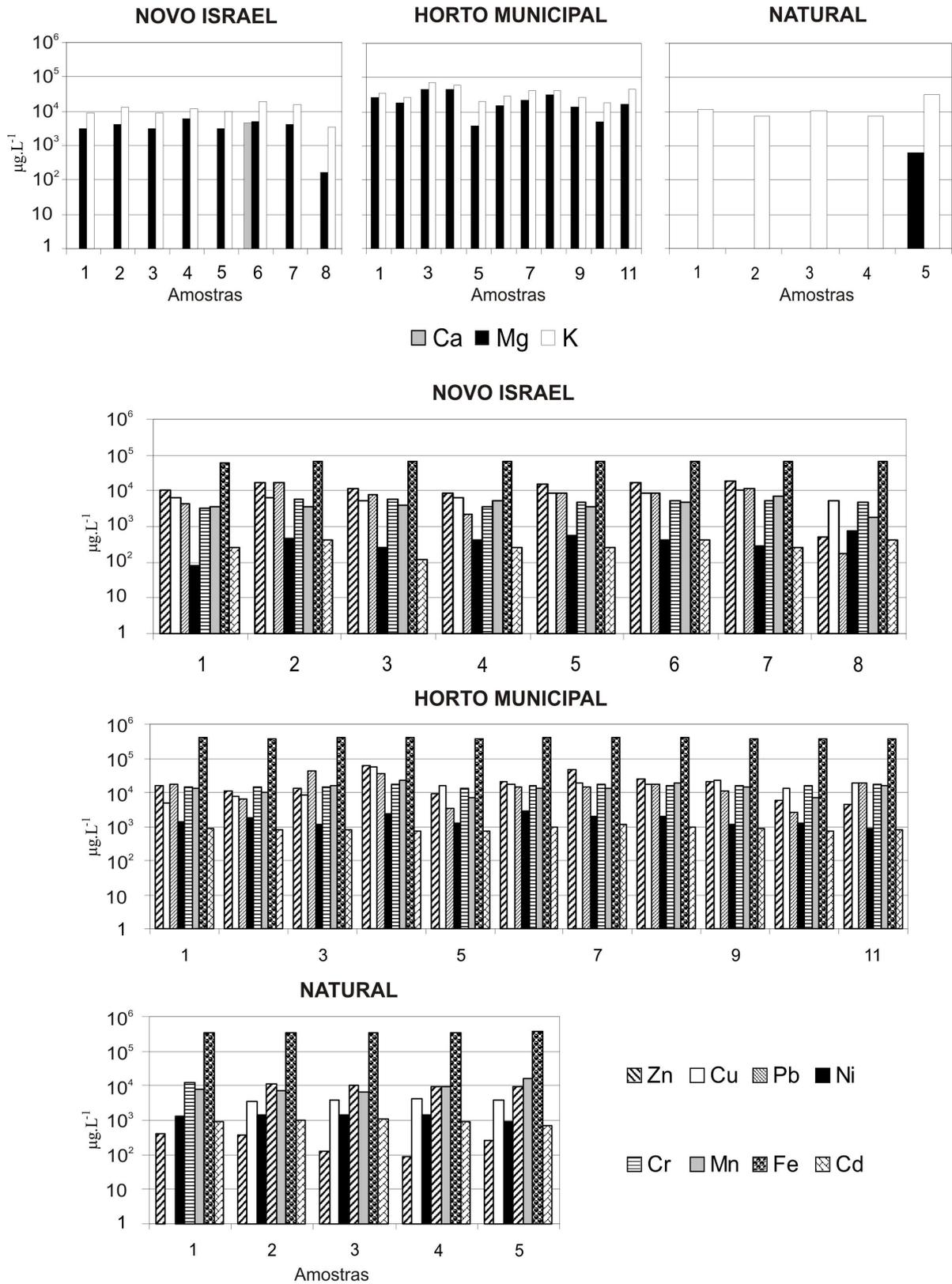
#### **6.4.6. Residual**

A esta fração estão associados os elementos que fazem parte da estrutura cristalina dos minerais, principalmente quartzo e caulinita, determinados em abundância nos solos da região, que serviram como base para a deposição do lixo (Fig. 11).

No Horto Municipal e no Novo Israel, Mg (até 5852  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e K (até 19284  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) (Fig. 21), estão com conteúdos mais elevados e Ca ocorre acima do limite de detecção em apenas uma amostra do Horto Municipal. Todos os elementos-traços, ao contrário das demais frações, foram detectados nos materiais analisados, a exceção do Pb no material natural. Dentre eles, se destacou o Fe com concentrações mais elevadas e por ser nesta fração que se encontram seus teores maiores.



**Figura 20** – Concentração dos elementos associados aos oxi-hidróxidos de Fe.



*Figura 21 – Concentração dos elementos na fração residual*

## 6.5. AFINIDADE DOS ELEMENTOS COM AS FASES GEOQUÍMICAS

Em solos altamente intemperizados e de carga variável, o pH é determinante na capacidade de adsorção dos elementos. Nos locais estudados está próximo da neutralidade, enquanto no natural é ácido e esta mudança pode ser justificada pelo processo de degradação da matéria orgânica, que com o tempo diminui a concentração de hidrogênio, gás carbônico e ácidos graxos voláteis, o que aumenta o pH, diminui a solubilidade da maioria dos elementos e favorece a precipitação como sulfetos (Andreottola & Cannas, 1997).

A tabela 8 e a figura 22 sintetizam o comportamento dos elementos nos locais estudados. Nota-se que, na média, os elementos estão mais concentrados na fração residual, apesar disso as frações amorfo, matéria orgânica e óxi-hidróxidos de Fe contribuem na fixação da maioria dos elementos. Somente Ni, Cr e Cd no Horto Municipal e Cr e Cd em Novo Israel estão restritos à fração residual. No material natural ocorre também a preferência pela fração residual, exceto o Zn, Ca e Mg na fração solúvel e Pb, que se concentra exclusivamente na fração trocável. Portanto, Ni, Cr e Cd mais concentrados na fração residual (acima de 70%), são os mais imóveis e menos biodisponíveis e indicam baixo grau de contaminação por esses elementos nos locais estudados.

A concentração de elementos na fração residual, provavelmente deve-se à natureza original do material, que além de constituído de caulinita e quartzo, tem traços de anatásio, illita/muscovita, goethita, hematita e calcita, e ainda outros minerais em proporções não detectadas por difração de raios-x, o que poderia justificar os conteúdos desses elementos na fração residual. Por outro lado, a baixa solubilidade do Cr, detectado apenas na fração residual, tanto no Horto quanto em Novo Israel, pode estar relacionada às condições de pH mais alcalinas destes locais (Fig. 23), pois só é solúvel em pH menor que 4. Contudo, o pH de algumas das soluções extratoras (amorfo, matéria orgânica e oxi-hidróxido de Fe) é menor que 4. A ausência do elemento nessas extrações sugere que o Cr não está associado a elas.

**Tabela 8** – Valor percentual médio dos elementos adsorvidos à cada fração geoquímica

Elemento	Fração					
	Solúvel água	Trocável	Amorfo	MO	Óxi- hidróxidos de Fe	Residual
<b>Horto Municipal</b>						
Zn	2	10	<b>25</b>	<b>21</b>	14	<b>28</b>
Cu	< 1	1	<b>29</b>	<b>24</b>	9	<b>37</b>
Pb	*	< 1	< 1	*	<b>54</b>	<b>45</b>
Ni	*	*	1	*	*	<b>99</b>
Cr	*	*	*	*	*	<b>100</b>
Mn	*	8	<b>25</b>	<b>33</b>	17	17
Fe	*	*	<b>41</b>	3	<b>37</b>	19
Cd	*	*	*	*	*	<b>100</b>
Ca	6	<b>54</b>	-	12	28	< 1
Mg	11	16	<b>27</b>	<b>25</b>	5	16
K	4	14	16	16	18	<b>32</b>
<b>Novo Israel</b>						
Zn	2	7	18	8	19	<b>45</b>
Cu	< 1	2	18	9	9	<b>62</b>
Pb	< 1	2	14	< 1	15	<b>69</b>
Ni	< 1	5	14	< 1	10	<b>70</b>
Cr	*	*	*	*	*	<b>100</b>
Mn	< 1	10	14	13	9	<b>54</b>
Fe	*	< 1	20	2	19	<b>59</b>
Cd	*	*	*	*	*	<b>100</b>
Ca	8	<b>47</b>	*	9	<b>36</b>	*
Mg	6	<b>54</b>	5	2	7	<b>26</b>
K	3	18	6	6	4	<b>63</b>
<b>Natural</b>						
Zn	<b>71</b>	3	*	8	*	18
Cu	< 1	< 1	*	< 1	< 1	<b>99</b>
Pb	*	<b>100</b>	*	*	*	*
Ni	*	5	1	1	*	<b>93</b>
Cr	*	*	*	*	*	<b>100</b>
Mn	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	<b>99</b>
Fe	< 1	< 1	2	2	1	<b>95</b>
Cd	< 1	1	*	*	*	<b>99</b>
Ca	99	1	*	*	*	*
Mg	<b>95</b>	2	*	*	*	3
K	2	5	4	4	9	<b>76</b>

\* Elementos não detectados.

A caulinita é o argilomineral mais abundante nos locais estudados, com seu menor grau de ordenamento e, portanto mais reativa, pode contribuir para a adsorção na forma trocável, o que justificaria o aumento na fixação dos elementos no Horto e em Novo Israel nesta fração. No material natural a concentração de Zn, Ca e Mg está associada à fração solúvel (Tab. 8). Provavelmente devido à acidez, pois nesse caso há alta concentração de H<sup>+</sup>,

o que resulta em menor troca catiônica e dificulta a adsorção na forma trocável (McBride, 1989). Contudo, por ser produto de intenso intemperismo, o material natural é originalmente mais pobre em álcalis (Beltrame et al., 1991).

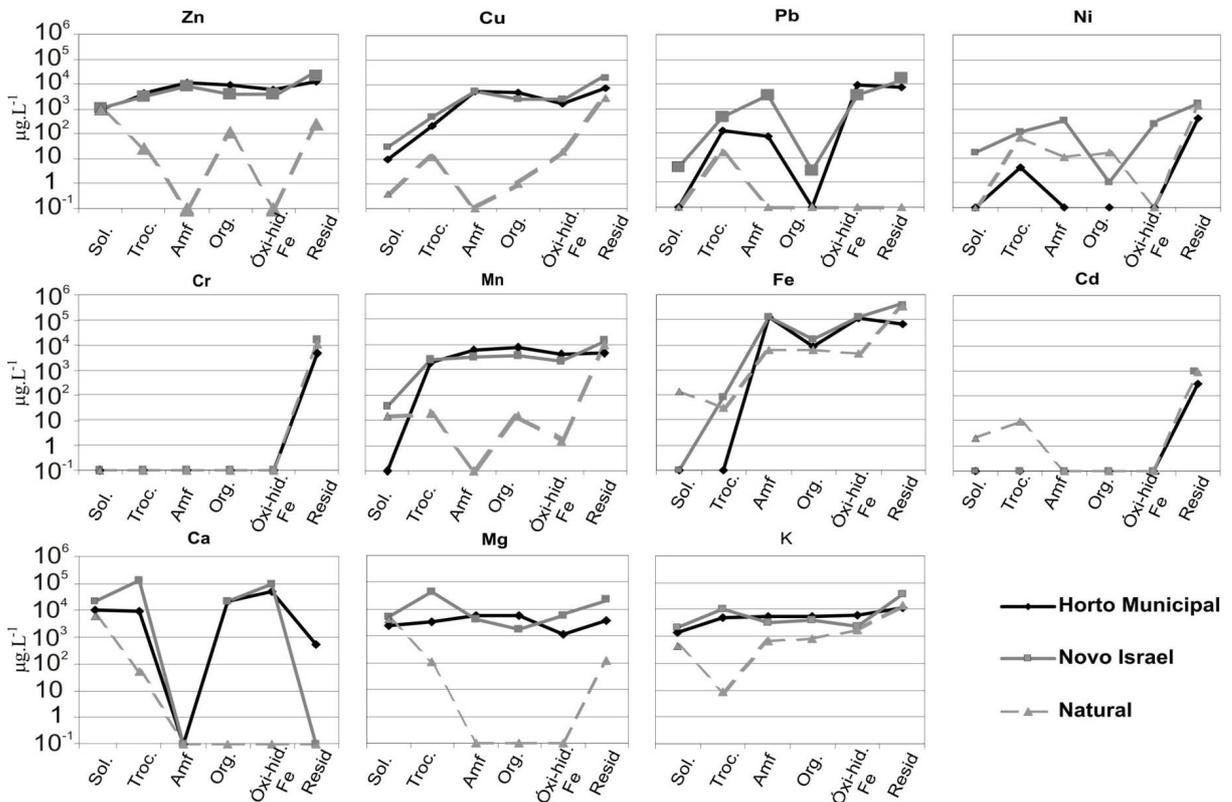


Figura 22 – Distribuição média dos elementos por fração geoquímica.

O Ca e Mg, que apesar de tenderem a formar compostos insolúveis, estão mais concentrados no material do Horto e Novo Israel e melhor distribuídos entre as demais frações geoquímicas. Elementos com raios iônicos maiores, como Ca, têm tendência de permanecerem mais solúveis, pois as substituições dos elementos nos óxi-hidróxidos são em função dos raios iônicos serem compatíveis com os do Fe e, portanto, associados às frações solúvel e trocável. Contudo, Ali and Dzombak (1996) observaram sorção de Ca na goethita em pH entre 7 e 11,5. Dessa forma, no solo natural, onde o pH é ácido, a sorção do Ca não é favorecida, o que justifica a alta concentração desse elemento na fração solúvel em água. O Mg tem raio iônico compatível com o  $\text{Fe}^{3+}$ , o que pode explicar os teores encontrados nos óxi-

hidróxidos e na fase residual. A adsorção de K pela fase dos óxi-hidróxidos de Fe é prejudicada em função da incompatibilidade de seu raio e carga com Fe, no entanto seu percentual é significativo para esta fase (Tab.8) e seria necessário um estudo sobre o comportamento sortivo dos óxi-hidróxidos de Fe com esse tipo de elemento.

No Horto Municipal, cujo material é mais antigo, Zn, Cu, Mn, Mg e K estão melhor distribuídos entre as frações mais adsortivas (amorfo, matéria orgânica e óxi-hidróxidos de Fe), enquanto que em Novo Israel, apesar dos teores serem mais elevados que no Horto, a maior proporção dos elementos está na fração residual. Isso pode estar relacionado ao tipo de material acumulado, à variação no conteúdo dos elementos e a capacidade adsortiva das diferentes frações do material. Outro fator a ser considerado é a tendência de aumento na adsorção com o período de contato com o material, desse modo em materiais mais antigos, os elementos tendem a se associar com as frações mais estáveis como os óxi-hidróxidos de Fe e a residual (Shuman, 1979). Os resultados obtidos apontam para maior poder adsortivo do material amorfo no Horto que em Novo Israel, bem como da matéria orgânica. Este fato pode ter relação com o tempo de estabilização da matéria orgânica e ao período de contato com o material, que é maior no Horto Municipal. Além disso, a matéria orgânica é um dos principais agentes inibidores no processo de cristalinidade dos óxi-hidróxidos de Fe, o que favorece a forma amorfa e, conseqüentemente a maior capacidade na adsorção de elementos (Schwertmann, 1985). O material amorfo tem grande facilidade em complexar elementos, pois tem elevada CTC decorrente de sua grande área superficial, por conta de defeitos em sua estrutura (Melo et al, 2001a). Isso contribui para o decréscimo no percentual de Fe e dos demais elementos para a fase residual do Horto e ainda mais no material natural em relação ao de Novo Israel.

Lã et al (2003), sugeriram que a hidroxilamina, reagente utilizado na extração dos óxi-hidróxidos cristalinos, é capaz de retirar os elementos adsorvidos apenas na superfície e não

libera os elementos estruturalmente ligados. Isso geraria maior conteúdo de elementos na fração residual. Outro fator que pode contribuir no maior conteúdo de Fe na fase residual é o tipo mineral de Fe presente nas amostras. Nos três locais estudados, foram determinados traços de goethita, no entanto, apenas em Novo Israel foi encontrada hematita que tem estrutura mais compacta, possivelmente mais estável e com maior quantidade de Fe (Schwertmann & Cornell 1991). Isto associado à ineficiência do reagente pode ter contribuído para os maiores teores no material residual.

Em estudos de solos antropogênicos da Amazônia, Lima (2001) verificou a predominância de ácidos húmicos e humina em relação aos fúlvicos que são mais solúveis. Isto pode ser resultado de intensa humificação e rápida mineralização de grandes quantidades de material orgânico rico em N, P e Ca. As condições de temperatura e precipitação elevadas da Amazônia favorecem o acúmulo de matéria orgânica mais estável à decomposição (Zech et al., 1990). O Horto Municipal e o Novo Israel ainda resguardam quantidades significativas de matéria orgânica (8 %), isso aliado ao conteúdo elevado de Ca que pode formar complexos de alta estabilidade, a protegem da decomposição microbiana. Com a elevação do pH, ocorre a desprotonação dos grupos funcionais e aumento da tendência de fixar elementos disponíveis da solução do solo (Evangelou & Marsi, 2001). A afinidade da matéria orgânica com elementos metálicos está relacionada à formação de quelatos ou complexos com esses elementos, e são solúveis quando a associação se dá com ácidos fúlvicos (Stevenson, Ardakani, 1972). Grupos carboxílicos e fenólicos presentes em abundância em substâncias húmicas têm preferências por  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  (Person, 1963). Tanto no Horto quanto em Novo Israel foram encontrados grupos funcionais de alcoóis, fenóis, ácidos carboxílicos e alifáticos nos ácidos húmicos, e há evidências da conversão de  $COOH$  em  $COO^-$ , com provável complexação do Fe (Stevenson, 1982) (Tab. 7). A caracterização destes grupamentos funcionais, bem como o pH mais alcalino justifica a maior concentração de

elementos-traços por parte da matéria orgânica no material do Horto Municipal e do Novo Israel quando comparado ao material natural.

O Fe determinado no material natural está associado quase que exclusivamente ao topo do perfil (Fig 16-21). Segundo Lima et al (2005) esse comportamento está relacionado a teores mais elevados de matéria orgânica, e conseqüentemente, às formas amorfas e mais facilmente redutíveis de óxi-hidróxidos de Fe. Enquanto no Horto Municipal e em Novo Israel, apesar do conteúdo ser variável, o ferro se distribui ao longo de todo o material (Fig. 18-21). A matéria orgânica torna o ambiente mais redutor e desloca o Fe, pois tende a reduzi-lo à  $Fe^{2+}$  que é mais solúvel (McBride, 1997). Porém quando o pH atinge valores próximos a 6,5-7,0 estabelecem-se condições químicas e microbiológicas para a reoxidação do  $Fe^{2+}$  (Ponnamperuma et al, 1967; Kabata-Pendias & Pendias, 1987; Liesack et al, 2000) e conseqüente complexação com a matéria orgânica. Isto explica o baixo conteúdo de Fe nas frações solúvel em água e trocável dos perfis do Horto Municipal e Novo Israel, onde o pH está próximo da neutralidade e não favorece as formas solubilizadas do Fe.

#### ***6.5.1. Fator de Acumulação***

Em relação ao material natural, observou-se que houve maior enriquecimento nas frações relacionadas ao material amorfo, matéria orgânica e óxi-hidróxidos de Fe (Tab. 9) e dentre os elementos o Zn, Cu, Mn, Ca e Mg foram os que mais se acumularam. O Pb enriqueceu mais significativamente no Novo Israel, contudo na fração dos óxi-hidróxidos de Fe do Horto Municipal foi ainda maior. Na matéria orgânica o Pb ficou abaixo do limite de detecção, mas aumentou na residual. Os demais elementos (Ni, Cr, Cd e Na) empobreceram ou ficaram abaixo do limite de detecção no Horto e em Novo Israel apenas Fe e Cd empobreceram nas frações solúvel e trocável.

**Tabela 9** – Taxa de empobrecimento/enriquecimento dos perfis do Horto Municipal e Novo Israel em relação ao material natural.

Elemento	Fração					
	Solúvel em água	Trocável	Óxidos de Fe amorfos	Matéria orgânica	Óxi-hidróxidos de Fe	Residual
<b>Horto Municipal</b>						
Zn	0,9	161	<b>10828</b>	81	<b>6145</b>	49
Cu	23	19	<b>5603</b>	<b>4498</b>	83	2,4
Pb	<LD	8	72	<LD	<b>8935</b>	<b>7405</b>
Ni	<LD	0,1	<LD	<LD	<LD	0,3
Cr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,5
Mn	<LD	109	<b>5838</b>	485	<b>2487</b>	0,4
Fe	<LD	<LD	20	1,4	27	0,2
Cd	<LD	0,2	<LD	<LD	<LD	0,3
Ca	2	<b>1914</b>	<LD	<b>21462</b>	<b>49878</b>	<b>559</b>
Mg	0,6	31	<b>5778</b>	<b>5566</b>	<b>1089</b>	30
Na	15	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
K	3	5	9	7	4	0,8
<b>Novo Israel</b>						
Zn	1	118	<b>8519</b>	33	<b>4023</b>	82
Cu	81	44	<b>5331</b>	<b>2463</b>	130	6
Pb	4	30	<b>3317</b>	3	<b>3597</b>	<b>16683</b>
Ni	16	1,6	28	<LD	236	<LD
Cr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,5
Mn	2	137	<b>3593</b>	224	<b>1452</b>	1
Fe	<LD	2,8	20,2	2,8	27,6	1,1
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,9
Ca	3,3	<b>2473</b>	<LD	<b>22771</b>	<b>97667</b>	<LD
Mg	1,2	<b>408</b>	<b>4188</b>	<b>1813</b>	<b>5861</b>	187,8
Na	14,2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
K	5,0	11,5	5,1	5	1,4	2,7

Segundo Drever (1997) os constituintes presentes nas águas subterrâneas refletem a mobilidade e solubilidade dos elementos envolvidos no processo de intemperismo. Nesse contexto, as características das águas naturais podem ser alteradas pela disposição inadequada de resíduos e podem contribuir para alterações em suas características. O Zn, Mn, Ca, Mg, Na e K com maior conteúdo nas frações solúvel e trocável, são mais móveis e suscetíveis para contaminar a água subterrânea e biodisponíveis para absorção pelas plantas e animais. Estes dados comprovam trabalho realizado por Rocha & Horbe (2006), que detectou elevados

conteúdos de elementos-traços (Al, Fe, As, Cd, Pb, Sb, Se, Mn e Zn) e compostos nitrogenados nas águas dos poços de Novo Israel.

## 7. CONCLUSÕES

Com base nas análises químicas e mineralógicas realizadas neste trabalho, é possível concluir que apesar de grande parte da matéria orgânica dos perfis de lixo já ter sido degradada, o percentual determinado no material acumulado em Novo Israel e Horto Municipal é muito superior ao encontrado no material natural. A presença da matéria orgânica em abundância constitui a maior influência na cristalinidade dos minerais, determina a quais formas geoquímicas os elementos estão preferencialmente ligados e influencia a capacidade de adsorção do material estudado. Isso se reflete na maior retenção de elementos por parte da fração da matéria orgânica e dos óxidos de Fe amorfos quando comparados ao material natural.

Apesar das análises mineralógicas dos perfis estudados mostrarem a caulinita como mineral mais abundante. Os resultados obtidos para a fração dos óxi-hidróxidos de Fe cristalinos (goethita e hematita) e residual, com caulinita, anatásio, illita/muscovita, demonstraram grande importância na retenção de elementos. Junto com a fração residual, óxidos de Fe amorfos, os óxi-hidróxidos de Fe constituem as frações com maior capacidade sorbiva, o que difere do material natural onde a maior parte dos elementos está relacionada à fração residual.

As condições de pH do material estudado mostram que a adsorção é mínima, principalmente porque estão dentro da faixa de neutralidade, o que pode também dificultar a solubilização dos elementos já adsorvidos. Além disso, a variação na carga líquida aponta excesso de cargas positivas adsorvidas, sendo assim, novos sítios para adsorção de cátions não são gerados e os ânions são adsorvidos preferencialmente. A consequência disso, é que os elementos liberados a partir dos resíduos ainda não degradados não serão retidos, o que aumenta sua mobilidade. Dessa forma, o material encontrado nesses solos urbanos,

principalmente o de Novo Israel, que ainda contém grande quantidade de resíduos que não foram totalmente degradados, constituem reserva de contaminantes para as águas subterrâneas.

## REFERÊNCIAS

- ALBERGA, L.; HOLM, T.; TIRAVANTI, G.; PETRUZZELLI, D. Electrochemical determination of cadmium sorption on kaolinite. *Environ. Technol.* 15, 245-254, 1994.
- ALI, A. M.; DZOMBACK, D. A. Effects of simple organic acids on sorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  on goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 60, nº 2, 291-304, 1996.
- ALLOWAY, B. J. and AYRES, D. Z. In Chemical Principles of Environmental Pollution 2nd. Ed., Ch. 5. Blackie Academic & Professional, 1997. London.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. (NBR-8419). Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos – Procedimento. Rio de Janeiro, (1984).
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. (NBR-10004). Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro. 2004.
- BARROW, N. J. Reactions of anions and cations with variable-charge soils. *Adv. Agron.*, 38:183-230, 1985.
- BARROW, N. J. The reaction of plant nutrients and pollutants with soil. *Aust. J. Soil Res.* 27:475-492, 1989.
- BARTLETT, R. & JAMES, B. Behavior of chromium in soils. III. Oxidation. *J. Environ. Qual.*, 8:31-35, 1979.
- BARTLETT, R.J.; McINTOSH, J.L. pH - depending bonding of potassium by a Spodosol. *Soil Science Society of America Proceedings*, 33: 535-539, 1969.
- BORGES, A. F. Avaliação dos mecanismos de transporte de Hexaclorociclohexano (HCH) no Solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, RJ. 1996. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil – PUC – Rio. 205p.
- BORMA, L. S. Acidificação e liberação de metais pesados em sedimentos dragados ricos em sulfeto de Fe. 1998. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 186P.
- LOLLAR, B. S. Environmental Geochemistry. Elsevier, 2005. 9. p73.
- CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. 2001. CNPq, FAPESP, POTATOS.
- CANELLAS, L. P.; VELLOSO, A. C. X.; MARCIANO, C. R.; RAMALHO, J. F. G. P.; RUMJANEK, V. M.; RESENDE, C. E.; SANTOS, G. A. Propriedades químicas de um Cambissolo cultivado com cana-de-açúcar, com preservação do palhicho e adição de vinhaça por longo tempo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27: 935-944, 2003.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. DE A.; RUMJANEK, V. M.; MORAES, A. A.; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. *Pesq. Agropec. Bras., Brasília*, v. 36, n. 12, 1529-1638, dez. 2001.

CAPUTO, V. M.; RODRIGUES, R.; VASCONCELOS, D. N. N. Nomenclatura Estratigráfica da Bacia do Amazonas Histórico e Atualização. *Anais do 26º Congresso Brasileiro de Geologia. Anais*, Belém (PA). 1972, 35-47.

CHRISTENSEN, T.; KJELDSSEN, P. Basic biochemical process in landfill – Landfilling of waste: leachate. 1997. T. H. Christensen, R. Cossu e R. Stegman (editors).

CUNHA, T. J. F. Ácidos Húmicos de Solos Escuros da Amazônia (Terra Preta de Índio. 2005. Tese de Doutorado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro, 139p.

CUNHA, T. J. F.; MADARI, B. E.; BENITES, V. DE M.; CANELLAS L. P.; NOVOTNY, E. H.; MOUTTA, R. DE O.; TROMPOWSKY, P. M.; SANTOS, G. DE ARAÚJO. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte a antrópico da Amazônia (Terra Preta). *Acta da Amazônia*, 37(1); 91-98. 2007.

DIXON, J. B.; WEED, S. B. (ED). Minerals in soil environments. 2 ed. Madison: Soil Science Society of America Books. 1989, p. 379-438.

DREVER, J. I. The Geochemistry of Natural Waters, 2<sup>nd</sup> edn. Prentice-Hall. 1988. New York.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise do solo. 2 ed. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. 1997. Rio de Janeiro, 212p.

ENSINAS, A. V. Estudo da geração de biogás no aterro sanitário Delta em Campinas – SP. 2003. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

EVANGELOU, V. P.; MARSI, M. Composition and metal ion complexation behavior of humic fractions derived from corn tissue. *Plant Soil*, 229: 13-24. 2001.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. (1981). Chemistry of Natural Waters. Ann Arbor Science, Ann Arbor. Environmental Geochemistry - Heavy Metals in the Environment. Elsevier. (2005). 9, p73.

FERGUSON, J. E. The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects. Oxford: Pergamon Press. 1988. 614p.

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A ; SPOSITO. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Scientia Agrícola*, 56: 627-646, jul/set. 2001.

GARRELS, R. J. AND CHRIST, C. L. Solutions, Minerals and Equilibria. Harper and Row, 1965. New York.

HUANG, P. M., ed. Soil chemistry and ecosystem health. Madison. Soil Science Society of America, 1998. (SSSA Special Publication, 52).p.45-84.

HEINTZE, S. G.; MANN, P. J. G. (2006). A study of various fractions of the manganese of neutral and alkaline organic soils. *European Journal of Soil Science*, 2, 234-242, jul.

HEM, J. D. Reactions of metal íons at surface of hydrous iron oxide. *Geochim. Cosmochim Acta*, 41: 527-538. 1977.

HSU, C. L. Heavy metals uptake by soils surrounding a fly ash pond. Ms Thesis, University of Notre Dame. 1978. In: Environmental Geochemistry, vol. 9.

HUNT, C. B. Geology of Soils. Their Evolution, Classification, and Uses. W. H. Freeman & Co.1972. San Francisco.

HYPOLITO, R. et al. Cálculo da Energia Livre de Gibbs de Formação de Criptomelana Através de Potenciais de Oxido-Redução. Em: Disponibilidade de metais pesados em aterro de indústria siderúrgica. *Eng. Sanit. Ambient.* 11, nº.3, 2006.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, PNSB 2000, Limpeza Urbana e Coleta de Lixo. Disponível em: <www.ibge.gov.br.

KER, J. C. Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil, 1995. Em: Avaliação da contaminação do solo por chumbo proveniente de reciclagem de sucatas de baterias em área de várzea no município de Paulo de Freitas (PR). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

KELLER, C.; VEDY, J. C.; *J. Environ. Qual.*, 23, 987. 1994. Em: Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Scientia Agrícola*, 56, 627-646, jul/set. 2001.

KRISHNAMURTHY S. AND WILKENS, M. M. Environmental chemistry of chromium. *Northeastern Geol.* 16, 14-17. 1994.

LEAL, P.C. Caracterização e interpretações genéticas de alguns solos da região de Manaus AM. 1996. Em: HORBE, A. M. C.; PAIVA, M. R. P. de; MOTTA, M. B. Mineralogia e geoquímica dos perfis sobre sedimentos neógenos e quaternários da bacia do Solimões na região de Coari - AM. *Acta Amaz.*, 37, no.1, p.81-89. 2007.

LIESACK, W. SCHNELL, S.; REVSBECH, N. P.(2000). Microbiology of flooded rice paddies. In: Dinâmica da mobilização de elementos em solos da Amazônia submetidos à inundação. *Acta Amaz.*, 35(3): 317-330. July/Sept. 2005.

LIMA, H. N.; MELLO, J. W. V. de, SCHAEFER, C. E. Mineralogia e química de três solos de uma toposeqüência da bacia sedimentar do Alto Solimões, Amazônia ocidental. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, Jan./Feb. 30(1): 59-68. 2006.

LIMA, H. N. Gênese, química e micromorfologia de solos da Amazônia Ocidental. 2001. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

LIMA, H. N.; MELLO, J. W. V. DE; SCHAEFER, C. E. G. R. Dinâmica da mobilização de elementos em solos da Amazônia submetidos à inundação. *Acta Amaz.*, July/Sept., 35(3), 317-330. 2005.

LIMA, L. M. Q. Lixo: tratamento e biorremediação. 3ª ed. Hemus Editora Ltda. 1991. São Paulo.

LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O., STUPP, V.; ROBERGE, F.D. Especiação de Cobre e Chumbo em Sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo Método Tessier. *Química Nova*, 24 (6), 734. 2001.

MAIA, A. D. Avaliação da geração de drenagem ácida em um solo fabricado em laboratório contendo sulfeto de ferro e matéria orgânica. 2004. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MARTIN, J. P.; ZUNINI, H.; PEIRANO, P.; CAIOZIL, M., HAIDER, K. Decomposition of <sup>14</sup>C-Labelled lignins, model humic acid polymers, na fungal melanins in allophanic soil. *Soil Biology and Biochemistry*. 14, 2890-2930. 1982.

McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metals solubility in soils. *Adv. Soil Sci.* 10: 1-56. 1989.

McBRIDE, M. B. Environmental chemistry of soils. Oxford University Press. 1994. New York.

MELDONIAN, N. Alguns aspectos do lixo urbano no estado de São Paulo e considerações sobre a reciclagem do alumínio e do papel. 1998. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 196p.

MELO, V. F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C. E. G. R.; NOVAIS, R. F. FONTES, M. P. F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite – Rich Brazilian soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 65: 1324-1333. 2001a.

MELO, V. F.; FONTES, M. P. F.; NOVAIS, R. F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C. E. G. R. Características dos óxidos de Ferro e Alumínio de diferentes classes de solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, 25: 19-32. 2001b.

MILLER, W. P.; Martens, D. C.; Zelazny, L. W. Effect of Sequence in Extraction of Trace Metals from Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 598-601. 1986.

MOREL F. M. M., McDUFF R. E., MORGAN J. J. Interactions and chemostasis in aquatic chemical systems: role of Ph, pE, solubility, and complexation. In Trace Metals and Metal-Organic Interactions in Natural Waters (ed. P. C. Singer). Ann Arbor Science. 1973, p157-251.

NASCIMENTO, S. C.; HYPOLITO, R.; RIBEIRO, A. A. Disponibilidade de metais pesados em aterro de indústria siderúrgica. *Eng. Sanit. Ambient.*, July/Sept., 11(3): 196-202. 2006.

NATIONAL SCIENCE FOUNDATION. Nickel. National Academy of Sciences, 1975. Washington, DC.

NOWAK, B. Sequential extraction of metal forms in the soil near a roadway in southern Poland. *Analyst*, 120(3): 737-739. 1995.

NRIAGU, J. O; Global cycle and properties of nickel. In: Environmental Geochemistry - Heavy Metals in the Environment. Teatrise on Geochemistry. Elsevier, 1980b. 9: 17-66.

OLIVEIRA, S. H. Avaliação do uso de borra oleosa processada em sistemas de impermeabilização de aterros. 2002. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, p24.

PONNAMPERUMA, F. N.; TIANCO, E. M.; LOY, T. Redox equilibria in flooded soils. I. the iron hydroxide systems. *Soil Science*, 103 (6): 374-382. 1967.

RAID., SASS B. M., and MOORE D. A. Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. *Inorg. Chem.* 26: 345-349. 1987.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B.; CORRÊA, G. F. Pedologia: base para distinção de ambientes. 4 ed. Neput, 2002, Viçosa.

RICHTER R. O., THEIS T. L. Nickel speciation in a soil/water system. In Nickel in the Enviroment (ed. J. O. Nriagu). Wiley, 1980. New York, pp. 189-202.

ROSA, A. H. Substâncias Húmicas: extração, caracterização, novas perspectivas e aplicações. 2001. Tese de Doutorado, Instituto de Química de Araraquara (UNESP), Araraquara.

ROCHA, L. C. R.; HORBE, A. M. C. Contaminação provocada por um depósito de lixo no aquífero Alter do Chão em Manaus-Am. *Acta Amazônica*, 36(03): 307-312. 2006.

SANTOS, P. S. Tecnologia de Argilas, 2ª edição, Edgar Blucher Ltda., 1989. São Paulo

SCHUELER, A S. Estudo de caso e proposta para classificação de áreas degradadas por disposição de resíduos sólidos urbanos. 2005. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. 222p.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. "Iron Oxides in the Laboratory – Preparation and Characterization". VCH-Weinheim, New York, 1991.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. The Iron Oxides – Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. VCH-Weinheim, New York, 2003.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron Óxides. In:DIXON, J. B.; WEED, S. B. (ED). Minerals in soil environments. 2 ed. Madison: Soil Science Society of America Books. 1989, p. 379-438.

SHUMAN, L. M. The effect of soil properties on zinc adsorption by soils. *Soil Science Society of America Journal* 39. pp. 454–458. 1975.

SHUMAN, L. M. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science*. 140, 11. 1985.

SILVEIRA, L. A. S. Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em latossolos tratados com biossólido. 2002. Tese de doutorado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, São Paulo, p7.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E; COSTA, A. C. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química Nova*, 24 (23): 324-330. 2001.

SPARKS, D.L. (1995). Sorption phenomena on soils. In: Environmental Soils Chemistry. San Diego, California. Em: Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em latossolos tratados com biossólido. 2002. Tese de doutorado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, São Paulo. p7.

SPOSITO, G. The Chemistry of Soils; Oxford University Press. 1989. New York. 277p. Em: Sodr , F. F.; Lenzi, E.; Costa, A. C. S. 2001. Utiliza o de modelos f sico-qu micos de adsor o no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Qu mica Nova*, 24(23): 324-330.

STEVENSON, J. F. Humus chemistry – Genesis, composition reacions. 2 ed. New York: John Wiley & Sons. 1994, 496p.

STEVENSON, FJ. & ARDAKANI, M.S. Organic matter reactions involving micronutrients in soils. In: MORTVEDT.J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L., ed. 1972. Micronutrients in agriculture. *Madison, Soil Science Society of America*, 79-114.

TCHOBANOGLUS, G.; THESSSEN, H. & VINIL, S. Integrated solid waste management. Em: An lises de modelos de gera o de gases em aterros: estudo de caso. 2006. Disserta o de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metal. *Analytical Chemistry*. 51 ( 7), 844-851. 1979.

TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Resist ncia ao impacto e outras propriedades de comp sitos lignocelul sicos: matrizes termofixas fen licas refor adas com fibras de baga o de cana-de-a u car. *Pol meros: Ci ncia e Tecnologia*. 12 (4), 228-239, 2002.

USEPA - United States Environmental Protection Agency– Understanding Variation in Partition Coefficient,  $K_d$ , Values – Volume I: the  $K_d$  Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes, EPA/402-R-99-004A. Oficce of Air and Radiation, Washington. (1992a)

YU, T. R. Chemistry of variable charge soils. New Yor: Oxford University Press. 1997, 505p.

ZECH, W.; HAUMAIER, L.; HEMPFLING, R. Ecological aspects of soil organic matter in tropical land use. 1990. In: McCarthy, P.; Clapp, C. E.; Marcom, R. L.; Blomm, P. R. (Eds.) Humic substances in soil and crop sciences: selected Reedings.: ASA: SSSA, Madison, USA. p187-2001.

## ANEXOS

Fração solúvel em água ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )												
	Zn	Cu	Pb	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd	Ca	Mg	Na	K
<b>Horto Municipal</b>												
01	871	8,4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	6400	2260	446	2442
02	853	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9020	2248	660	1302
03	868	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	18684	2644	578	1840
04	838	4,9	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9604	2314	460	480
05	827	20	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	19708	2592	1116	844
06	896	42	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9008	2364	790	2420
07	914	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	6932	2334	912	1510
08	914	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3940	2208	680	670
<b>Novo Israel</b>												
01	1167	52	<LD	66	<LD	92	<LD	<LD	20460	2432	1.046	252
02	1017	10	12	38	<LD	39	<LD	<LD	14430	3640	898	1752
03	1100	24	<LD	<LD	<LD	86	<LD	<LD	85220	3952	1502	3274
04	1065	43	<LD	35	<LD	18	<LD	<LD	10590	7074	244	3468
05	1045	21	<LD	<LD	<LD	29	<LD	<LD	17390	2506	554	3108
06	1063	35	19	15	<LD	25	<LD	<LD	13600	7452	548	2578
07	1038	47	<LD	<LD	<LD	16	<LD	<LD	19030	2606	470	2576
08	1244	21	<LD	18	<LD	22	<LD	<LD	12870	7668	570	1196
09	975	60	0,85	<LD	<LD	35	<LD	<LD	15940	8364	596	1254
10	918	8	15	<LD	<LD	18	<LD	<LD	8700	6492	606	1488
11	1018	34	<LD	3	<LD	18	<LD	<LD	13140	2418	548	5636
<b>Natural</b>												
01	982	2	<LD	<LD	<LD	20	715	<LD	6250	2224	<LD	302
02	976	<LD	<LD	<LD	<LD	6	<LD	<LD	5480	7086	60	504
03	988	<LD	<LD	<LD	<LD	21	<LD	7,5	7650	2302	30	153
04	972	<LD	<LD	<LD	<LD	5	<LD	<LD	5200	7122	142	692
05	996	<LD	<LD	<LD	<LD	22	<LD	4,5	7540	2258	<LD	451
<b>Fração trocável (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>												
	Zn	Cu	Pb	Ni	Cr	Mn	Fe	Cd	Ca	Mg	Na	K
<b>Horto Municipal</b>												
01	3338	120	94	<LD	<LD	915	<LD	<LD	68112	3542	-	6312
02	5402	242	368	<LD	<LD	1305	<LD	<LD	118416	2957	-	2580
03	4178	350	149	9,3	<LD	3477	<LD	<LD	108984	4066	-	4337
04	10869	518	87	13,3	<LD	5237	<LD	<LD	121464	3571	-	2654
05	4399	308	324	8,2	<LD	3151	<LD	<LD	131160	4212	-	2983
06	2698	<LD	<LD	<LD	<LD	619	<LD	<LD	115392	4250	-	11498
07	4313	212	<LD	<LD	<LD	1006	<LD	9	117360	4061	-	7644
08	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	6338	662	-	1546
<b>Novo Israel</b>												
01	4296	212	213	96	<LD	3566	548	<LD	116540	4037	-	166
02	3790	257	378	179	<LD	2532	388	<LD	100080	4649	-	5714
03	4953	119	574	144	<LD	3948	<LD	<LD	164280	5114	-	890
04	5400	1435	1063	149	<LD	3917	<LD	<LD	189940	5006	-	7730
05	919	119	113	89	<LD	1547	<LD	<LD	147960	4058	-	53
06	2443	447	418	144	<LD	2813	<LD	<LD	124920	4675	-	10783
07	3677	2122	227	92	<LD	2198	<LD	<LD	130940	4574	-	478
08	5054	241	583	141	<LD	2025	<LD	<LD	113470	4601	-	9288
09	2477	319	699	89	<LD	2426	<LD	<LD	97700	4620	-	7687
10	587	109	316	89	<LD	1237	<LD	<LD	90980	4231	-	71232
11	1897	186	582	42	<LD	1263	<LD	<LD	121270	4303	-	2117
<b>Natural</b>												
01	42	<LD	<LD	89	<LD	55	150	29,2	<LD	480	-	528
02	<LD	22	21	46	<LD	8	<LD	<LD	<LD	168	-	1723
03	55	2	<LD	78	<LD	15	<LD	8,2	<LD	238	-	77
04	<LD	24	58	63	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	19	-	2138
05	40	10	<LD	76	<LD	13	<LD	9	257	130	-	122



<b>Fração Oxi-hidróxidos de Fe (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>												
<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Cd</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	
<b>Horto Municipal</b>												
01	6304	2185	5959	<LD	<LD	541	121380	<LD	55798	380	-	1188
02	11351	3536	17585	<LD	<LD	12822	190840	<LD	31740	390	-	808
03	2573	604	12417	<LD	<LD	357	175880	<LD	52268	1290	-	740
04	9181	567	19824	<LD	<LD	4533	183060	<LD	90532	926	-	37528
05	3827	1029	9064	<LD	<LD	967	160896	<LD	65300	1634	-	1022
06	8885	1416	1484	<LD	<LD	1762	54686	<LD	96530	1362	-	5996
07	7038	4677	5150	<LD	<LD	10857	71496	<LD	6852	1674	-	2178
08	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	6506	<LD	<LD	1060	-	100
<b>Novo Israel</b>												
01	6039	606	2748	150	<LD	2537	176690	<LD	64388	<LD	-	252
02	4775	925	3202	191	<LD	606	140500	<LD	70430	<LD	-	1752
03	4806	558	4649	98	<LD	1369	203910	<LD	121960	2192	-	3274
04	17390	9508	13401	332	<LD	9313	99060	<LD	151820	9294	-	3468
05	6341	1037	489	108	<LD	503	94760	<LD	69970	6204	-	3108
06	10774	4304	5496	1007	<LD	2243	133620	<LD	104730	7638	-	2578
07	12059	2044	2921	110	<LD	1565	110370	<LD	65816	7314	-	2576
08	10656	1733	2977	200	<LD	2259	89310	<LD	105720	7782	-	1196
09	10778	2329	606	312	<LD	1523	107340	<LD	109610	7074	-	1254
10	3278	403	362	89	<LD	102	103490	<LD	81270	6594	-	1488
11	11604	6633	2713	<LD	<LD	3538	103580	<LD	128624	10382	-	5636
<b>Natural</b>												
01	<LD	46	<LD	<LD	<LD	<LD	19399	<LD	<LD	<LD	-	2314
02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2995	<LD	<LD	<LD	-	1576
03	<LD	21	<LD	<LD	<LD	6	<LD	<LD	<LD	<LD	-	444
04	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	10	<LD	<LD	<LD	-	3080
05	<LD	38	<LD	<LD	<LD	2	<LD	<LD	<LD	<LD	-	906
<b>Residual (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>												
<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Cd</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	
<b>Horto Municipal</b>												
01	10540	6530	4184	79	3368	3378	60720	251	<LD	3070	20900	8856
02	16140	6060	16942	453	5740	3544	64900	420	<LD	4238	21400	12936
03	11755	5235	7694	252	5706	3992	64100	115	<LD	3034	19418	9036
04	8880	6095	2264	420	3704	5086	63820	246	<LD	5852	9446	11520
05	14640	8740	8462	548	4902	3520	64780	262	<LD	3086	21520	9594
06	17100	8730	8662	435	5270	4542	64410	417	4470	5126	21620	19284
07	18635	10685	10862	269	5464	6806	63900	264	<LD	4308	22260	15368
08	505	5465	168	770	4744	1816	64740	404	<LD	166	20080	3272
<b>Novo Israel</b>												
01	15420	4935	17600	1398	13725	13690	398700	857	<LD	26095	122750	33265
02	10550	7355	6510	1770	14670	9570	379000	795	<LD	17610	114450	27590
03	13640	8070	41220	1107	13875	15445	389550	801	<LD	47130	151350	73000
04	59250	56650	36785	2276	17925	22595	391900	750	<LD	44505	98900	57200
05	9190	16290	3240	1291	12725	6880	366000	742	<LD	3875	93350	20205
06	20365	17475	14290	2887	16380	13095	387800	937	<LD	14675	119000	30125
07	44780	19590	14155	1995	17280	13115	388000	1122	<LD	22075	110950	42040
08	24010	17250	17295	1888	16275	18175	392450	947	<LD	31185	137500	40540
09	20825	22395	10615	1127	15745	14490	387250	863	<LD	14205	117700	26425
10	5575	13465	2482	1230	15365	7280	372400	744	<LD	5195	99750	19115
11	4325	18870	19325	856	16705	15885	381250	814	<LD	16060	112200	44095
<b>Natural</b>												
01	418	<LD	<LD	1324	11790	7918	352200	921	<LD	<LD	88300	11870
02	363	3445	<LD	1394	11635	7100	354950	964	<LD	<LD	38550	7710
03	124	3675	<LD	1468	10270	6640	350500	1054	<LD	<LD	109550	10320
04	91	4035	<LD	1369	9135	9435	347250	935	<LD	<LD	99400	7320
05	265	3710	<LD	879	9285	16525	360150	690	<LD	610	108650	33025
<b>Limite de detecção em <math>\mu\text{g mL}^{-1}</math></b>												
<b>Zn</b>	20,01					<b>Fe</b>	100,34					
<b>Cu</b>	25,24					<b>Cd</b>	5,01					
<b>Pb</b>	3,02					<b>Ca</b>	500,45					
<b>Ni</b>	40,26					<b>Mg</b>	508,30					
<b>Cr</b>	10,07					<b>Na</b>	500,80					
<b>Mn</b>	15,19					<b>K</b>	500,70					