

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

JULIANA MARCELA CASTIONI

DETERMINAÇÃO DE METAIS EM UM LIXÃO DESATIVADO

MEDIANEIRA

2023

JULIANA MARCELA CASTIONI

DETERMINAÇÃO DE METAIS EM UM LIXÃO DESATIVADO

Determination of metals in a deactivated dump

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Licenciada em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador (a): Prof. Dr. Juliane Maria Bergamin Bocardi

Coorientador (a): Prof. Dr. Ismael Laurindo Costa Junior

MEDIANEIRA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

JULIANA MARCELA CASTIONI

DETERMINAÇÃO DE METAIS EM UM LIXÃO DESATIVADO

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Licenciada em Química da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 01/dezembro/2023

Juliane Maria Bergamin Bocardi
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Ismael Laurindo Costa Junior
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Giovana Clarice Poggere
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Ana Caroline Reis Meira
Mestrado
Universidade Federal de Santa Catarina

**MEDIANEIRA
2023**

Aos meus pais, que com muito amor,
carinho e luta, tornaram esse momento
possível.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida. Em segundo pela minha família que esteve presente me apoiando em cada etapa desse processo. Aos meus irmãos, em especial ao Eduardo, que mesmo longe sempre se fez perto, me dando motivações, demonstrando carinho e preocupação.

A minha orientadora Dra. Juliane Maria Bergamin Bocardi e ao meu coorientador Dr. Ismael Laurindo Costa Jr, que com muita paciência me instruíram para realização e finalização desse trabalho. Também a todos os professores que passaram pela minha vida, pois foram essenciais na construção dos conhecimentos que agora possuo.

A Universidade tecnológica federal do Paraná, pois foi com os recursos nela oferecidos que esse trabalho de conclusão de curso foi escrito e realizado.

A CEANMED – Central Analítica Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Medianeira, Paraná, Brasil, pelos ensaios realizados.

E por fim, a todos os meus amigos e colegas, em especial Ivan e Fernanda, que me deram forças, sorrisos e cumplicidades durante momentos de estresse e nervosismo.

RESUMO

O depósito dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) a céu aberto, comumente conhecido como “Lixão”, pode ser uma fonte potencial de riscos à saúde humana e ao ecossistema. Neste sentido, este estudo teve por objetivo avaliar os teores dos metais pesados Cd, Pb, Cr, Cu e Zn no solo de um Lixão desativado, localizado na cidade de Matelândia – PR. Para isso, foram coletadas a 20 cm de profundidade, 5 amostras compostas de solo. Foram realizadas caracterizações físico-químicas, por meio de titulação, espectrofotometria de absorção atômica em chama (FAAS), espectrofotometria no ultravioleta visível (UV-VIS), bem como a extração pseudototal dos metais. A quantificação dos metais foi realizada por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). Verificou-se que, com exceção do Cd, os demais metais estudados apresentaram teores superiores aos Valores de Referência de Qualidade (VRQs) estabelecidos para solos da mesma região. Os metais Cu e Pb tiveram teores que ultrapassaram os padrões de prevenção estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 420/2009, entretanto, os altos teores de Cu podem estar associados ao contexto basáltico da região. Com isso, foi possível concluir que mesmo após mais de 20 anos do encerramento das atividades do lixão, ainda há resíduos e possíveis impactos ambientais associados a essa contaminação persistente.

Palavras-chave: metais; lixão; solo.

ABSTRACT

The open-air disposal of Urban Solid Waste (USW), commonly known as a 'dump,' can be a potential source of risks to human health and the ecosystem. In this sense, this study aimed to evaluate the levels of heavy metals Cd, Pb, Cr, Cu, and Zn in the soil of a closed dump located in the city of Matelândia – PR. For this purpose, 5 composite soil samples were collected at a depth of 20 cm. Physical-chemical characterizations were performed using titration, flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS), ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-VIS), as well as pseudototal extraction of metals. The quantification of metals was carried out by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). It was found that, except for Cd, the other studied metals showed levels higher than the Reference Values for Soil Quality (RVSQs) established for soils in the same region. Copper (Cu) and Lead (Pb) exceeded the prevention standards established by CONAMA Resolution No. 420/2009; however, the high levels of Cu may be associated with the basaltic context of the region. Thus, it was possible to conclude that even after more than 20 years of the closure of the dump, there are still residues and possible environmental impacts associated with this persistent contamination.

Keywords: metal; dump; soil.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
2 OBJETIVOS	9
2.1 Objetivo Geral	9
2.2 Objetivos Específicos	9
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1 Resíduos Sólidos	10
3.2 Solo e contaminação	10
3.3 Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)	11
3.4 Metais no Solo	12
3.5 Extração de Metais	13
3.5.1 Cádmio	13
3.5.2 Chumbo	14
3.5.3 Cromo	15
3.5.4 Cobre	16
3.5.5 Zinco	17
4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	19
4.1 Área de Estudo	19
4.2 Amostragem	20
4.3 Caracterizações físicas e químicas	20
4.4 Determinações de Metais	23
4.4.1 Extração e Determinação dos Teores Pseudototais dos Metais Cd, Pb, Cr, Cu e Zn	23
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1 Caracterizações físicas e químicas	25
5.2 Leitura de Metais	30
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
REFERÊNCIAS	34

1 INTRODUÇÃO

Os Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) podem ser definidos, segundo a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), como resultado da atividade comercial, industrial e doméstica de determinada sociedade, ou seja, todos os materiais resultado da atividade humana que são descartados (BRASIL, 2010). Com o crescimento populacional e conseqüente consumo desenfreado de produtos, têm se gerado diversas perturbações ambientais, entre essas, é possível destacar o aumento da geração de RSU que quando depositados a céu aberto, são denominados “Lixões”.

Existem no Brasil cerca de 600 Lixões desativados, isso se deu pelo programa Lixo Zero criado em 2019 pelo Ministério do Meio Ambiente, o programa teve como objetivo desativar todos os Lixões do Brasil até 2024, com o intuito de implantar nos municípios soluções mais adequadas de destinação final dos resíduos sólidos. Logo após a desativação essas áreas deveriam passar por um processo de descontaminação (BRASIL, 2021).

Com a desativação dos Lixões tornou-se necessário encontrar uma maneira mais apropriada para o destino desses rejeitos, dessa forma, passaram a ser utilizados os aterros. Diferentemente dos Lixões, onde os resíduos sólidos eram depositados a céu aberto; no aterro controlado, o solo recebe uma cobertura; e no aterro sanitário, o solo é impermeabilizado para evitar contaminações.

Os metais, que em sua grande maioria, são provenientes das indústrias e usos domésticos, como em baterias e pilhas, estão presentes tanto em Lixões a céu aberto quanto em aterros, a diferença é que nos aterros tem-se o devido preparo para recebê-lo sem gerar contaminações, enquanto em Lixões, é possível que a concentração de metais tóxicos migre pelo processo de lixiviação e contamine as águas subterrâneas.

Quando em contato com o ser humano os metais pesados podem causar diversas conseqüências como náuseas, dores de cabeça e até atacar o sistema nervoso central, sendo em sua grande maioria metais cancerígenos. Dessa forma foram estipulados Valores de Referências para quantidades de metais no solo, para que não aconteça a intoxicação ou contaminação por esses metais. No Brasil, o órgão que regulamenta e dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas é o Conselho Nacional do Meio Ambiente

- CONAMA, por meio da Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009 (BRASIL, 2009). Nesta resolução tem-se definido os valores orientadores de qualidade do solo, na qual fornece os limites permitidos dos teores de diversas substâncias químicas, dentre elas, os metais pesados (BRASIL, 2009).

Segundo a ABRELPE (Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais) no panorama de 2021 dos resíduos sólidos gerados, cada brasileiro produziu em média 1,07 kg de resíduos por dia, um aumento se comparado aos outros anos, ligado diretamente a pandemia da COVID-19, já que grande parte das atividades diárias foram transferidas para dentro das áreas domiciliares (ABRELPE, 2021).

Dos aproximados 82,5 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU) gerados no ano de 2020, 39,8% obtiveram uma disposição final inadequada para esses resíduos, onde as regiões sul e sudeste são as que mais dispõem de municípios com coleta seletiva tanto que o percentual de RSU que obtiveram um destino adequado nessas regiões ultrapassam os 70% (ABRELPE, 2020).

Neste contexto, esse estudo visa medir as concentrações dos metais Cd, Pb, Cr, Cu e Zn presentes em um lixão desativado, a fim de verificar se estão dentro do limite permitido pela Resolução CONAMA nº 420/2009 e constatar se os seus respectivos teores oferecem ou não riscos de contaminação à saúde humana e ao ecossistema local.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Determinar os teores pseudototais dos metais (Cd, Pb, Cr, Cu e Zn) num Lixão desativado, a fim de avaliar se as quantidades presentes estão dentro dos padrões recomendados pela Resolução CONAMA nº 420/2009.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Demarcar pontos de coleta dentro do lixão desativado;
- b) Coletar amostras de solo;
- c) Determinar os parâmetros físicos e químicos das amostras;
- d) Determinar a concentração de metais pseudototais das amostras;
- e) Verificar e classificar os contaminantes quanto aos níveis de contaminação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Resíduos Sólidos

De acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (BRASIL, 2010) podemos definir os resíduos sólidos como todo resíduo gerado numa determinada sociedade. Podendo ser classificados como perigosos e quanto a sua origem (saúde, indústrias, casas domiciliares). Os resíduos podem também ser classificados biologicamente, podendo ser distribuídos em três categorias, sendo elas; orgânicos: proveniente de origem vegetal, mas com disposição final humana e/ou animal; inorgânicos, que se referem de forma geral àqueles que são produzidos por meio humano, como plásticos e vidros; e por último os resíduos tóxicos: que possuem risco potencial, onde de alguma forma podem causar danos à saúde e ao meio ambiente, podendo ser oriundo de vários lugares, como agricultura, indústria, hospitalar ou material radioativo (ALMEIDA et al. 2013)

Esses resíduos são destinados a aterros ou lixões, por meio da coleta seletiva sendo que no Brasil em 2020, aproximadamente 74,4% das cidades brasileiras tiveram alguma iniciativa de coleta seletiva (ABRELPE, 2021). Dessa forma o aterro sanitário é a forma mais eficaz de destino para esses resíduos, ou muitos deles, já que consistem em uma técnica de disposição sem causar riscos à saúde ou danos ao meio ambiente.

3.2 Solo e contaminação

O solo é um sistema biogeoquímico de grande relevância para as atividades humanas e sobrevivência de ecossistemas em gerais, fornecendo alimentos, reserva de biodiversidade, além de fontes de energia e materiais (SNS, 2012). A formação do solo acontece como resultado da ação do clima, relevo, tempo e de organismos sobre determinado material de origem. Durante o desenvolvimento do solo podem acontecer diversos processos, como perdas e/ou adições, transformações e transportes de substâncias. A partir disso, basicamente se formam todos os tipos de solos, que

podem se diferenciar pela variação de intensidade de algum desses processos citados (LIMA; LIMA; MELO, 2007).

O material de origem dos solos provém de substâncias orgânicas (resíduos vegetais) e inorgânicas (rochas ou sedimentos) que podem influenciar diretamente na composição química do solo. Quando o solo se origina de uma rocha com grandes quantidades de nutrientes como cálcio, magnésio, potássio, fósforo, hidrogênio, oxigênio e carbono, este tende a ser naturalmente fértil, por outro lado, rochas com pequenas quantidades desses nutrientes tendem a formar solos pobres e menos férteis (LIMA; LIMA; MELO, 2007).

Neste contexto, o solo pode ter naturalmente variações nos teores de elementos, em virtude da rocha de origem, entretanto, sua composição é facilmente alterada por ações antropogênicas. A investigação da extensão da contaminação de uma determinada área é realizada por comparação com solos naturais, ou seja, com valores de referências de elementos no solo.

3.3 Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)

O CONAMA tem como função geral a criação de normas e políticas de controle de poluição, além de critérios de qualidade de controle ambiental (BRASIL, 2018). O CONAMA foi instituído pela lei 6.938/81, para informar e estabelecer padrões de controle a serem seguidos para evitar contaminações do meio ambiente, é presidido pelo ministro do meio ambiente, e tem representação federal, estadual e municipal (BRASIL, 2018).

Na resolução nº 420/2009 do CONAMA foram determinados níveis de contaminantes no solo, no qual o Valor de Prevenção (VP) é associado à concentração limite de uma determinada substância no solo, de modo que possa sustentar suas funções essenciais. Tais funções estão relacionadas ao habitat para organismos vivos, ciclo da água e dos nutrientes, meio para a produção de alimentos e para a transformação de substâncias químicas e organismos, proteção das águas superficiais e subterrâneas, fonte de recursos minerais e ocupação territorial; o Valor de Investigação (VI) é definido como a concentração de uma determinada substância no solo ou na água subterrânea, acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou

indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado (BRASIL, 2009).

No estado do Paraná, além do CONAMA, existe também o Instituto Água e Terra (IAT), anteriormente denominado Instituto Ambiental do Paraná (IAP), sancionado pela Lei nº 20.070/19, de dezembro de 2019, tem como objetivo controlar, preservar e recuperar o patrimônio ambiental do Paraná. Por meio deste, encontra-se a política de gerenciamento de resíduos, ao qual tem a função de fiscalizar e monitorar vários lixões e aterros do oeste paranaense a fim de exercer planos de melhorias aos aterros sanitários e a desativação de lixões, como proposto pela política nacional de resíduos sólidos instituída pelo ministério do meio ambiente (PARANÁ, 2019).

3.4 Metais no Solo

Os minerais primários, ou seja, minerais presentes na rocha matriz, são liberados para o solo por meio do intemperismo, que basicamente é o estado de desagregação da rocha. O intemperismo é responsável pelas transformações, alterações e neoformações de minerais no solo, que é condicionado por alterações químicas, físicas e biológicas.

Elementos como K, Ca, Mg, P, Fe, Mn, Cu, Zn, Si, Fe, geralmente são encontrados no solo, sendo fontes potenciais de nutrientes para as plantas, o Zn, por exemplo, em pequenas quantidades é benéfico, mas se houver um aumento da sua concentração pode se tornar extremamente tóxico para o solo e conseqüentemente para os organismos vivos. Outros metais também podem ser encontrados no solo dependendo da formação, os chamados metais pesados geralmente são mais comuns em solos que se formaram a partir da rocha matriz (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2019).

A definição de metais pesados é um tanto quanto questionável, pode-se denominar como metais pesados um grupo heterogêneo de metais, entre eles ametais e semimetais (LI et al., 2019). Segundo Alloway (1995), a principal característica de um metal pesado, é o peso específico acima de 6 g cm^{-3} . Duffus (2003) complementa que, metais pesados possuem massa atômica elevada. Durante o passar dos anos esses metais foram comumente associados a toxicidade e malefícios a saúde

humana, nos valores de toxicologia, sendo a ciência que estuda efeitos nocivos causados por substâncias químicas em animais, plantas e nos seres humanos, torna-se possível determinar danos causados à saúde, pela influência de metais (LIMA; MERÇON, 2011).

Assim, no contexto do estudo da contaminação ambiental, a designação mais apropriada seria "metais tóxicos". Entre os mais investigados devido à sua toxicidade em seres humanos estão o cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), manganês (Mn) e mercúrio (Hg) (WUANA; OKIEIMEN, 2011). Para determinar o nível de contaminação de um solo não pode ser considerado apenas o valor total da sua concentração, mas também a sua biodisponibilidade (fase solúvel) para o meio ambiente, ou seja, quando se encontra numa forma química que as plantas são capazes de absorver (FUNGARO; FLUES; CELEBRONI, 2004).

3.5 Extração de Metais

Existem inúmeras técnicas analíticas que são comumente utilizadas para quantificação de metais pesados em solo. Desta forma, é importante destacar que, de acordo com o método de extração empregado, é possível verificar a disponibilidade ou mobilidade dos metais no solo. Decomposições utilizando sais, ácidos ou quelantes, tem a vantagem de extrair metais na sua forma disponível (TEDESCO et al. 1995). Para a extração pseudototal, de metais pesados, utilizam-se métodos de decomposição mais rigorosa que visam liberar metais que estão fortemente ligados ao retículo cristalino dos minerais, com exceção de silicatos. Como exemplo temos o método EPA 3051A (USEPA, 2007), que utiliza HNO_3 e HCl em proporções 3:1, em ambiente fechado no equipamento micro-ondas ou também o método de extração por Água Régia em sistema aberto, ambos recomendados por agências ambientais, como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), para estabelecer valores de referência de qualidade para solos.

3.5.1 Cádmio

O cádmio (Cd) é um metal de transição localizado no 5 período da tabela periódica, foi descoberto em 1817 pelo químico Friedrich Strohmeyer, é comumente encontrado na natureza associado a sulfetos de minérios de zinco, cobre e chumbo. As fontes naturais de cádmio na natureza são provenientes de ações vulcânicas, erosões de rochas e sedimentos, enquanto as antropogênicas podem variar sobre como o metal é utilizado pelos seres humanos, como por exemplo, compostos de Cd são muito usados na fabricação de baterias recarregáveis e pilhas, além de ser utilizado em reatores nucleares, enquanto o sulfeto de cádmio (CdS) é usado como pigmentos em plásticos (CETESB, 2012).

O Cd é um metal considerado tóxico, para definir a toxicidade em um metal deve-se observar os efeitos que ele produz não só na saúde humana, mas também nos ecossistemas. A toxicidade vai variar da forma como o metal está inserido no meio ambiente, além do tempo de exposição na natureza (FERNANDES; MAINIER, 2014). O Cd pode entrar no organismo humano de várias maneiras, como no consumo de alimentos contaminados, por vias aéreas como na inalação da fumaça do cigarro. A sua acumulação ocorre geralmente nos rins, fígado, além de causar problemas neurológicos, reprodutores e doenças do coração (SOUZA et al., 1998). No Japão em torno de 1910, uma doença chamada itai-itai surgiu pela contaminação de Cd no rio Jintso, onde se infiltrou na cadeia alimentar causando dores renais crônicas, além de que com a alta absorção de Cd no organismo, os níveis de cálcio são diminuídos drasticamente, tornando os ossos extremamente frágeis (MAINIER; SANTOS, 2006).

Os mais variados descartes desse metal no meio ambiente podem causar efeitos devastadores, mesmo com poucas quantidades e pouco tempo de exposição (MAINIER; SANTOS, 2006). A resolução do CONAMA nº. 420/2009 denomina os seguintes níveis de cádmio no solo, onde o valor de referência é $<0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ e o de prevenção $1,3 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso seco.

3.5.2 Chumbo

O chumbo (Pb) é um metal do grupo 12 da Tabela Periódica, a temperatura ambiente se encontra no estado sólido, se trata de um metal abundante que também foi um dos primeiros metais a serem utilizados pelo homem. É muito encontrado na

indústria, em construções civis, baterias e revestimentos de cabos elétricos. (NAKANO; CAMPOS, 2003).

O contato humano com o Pb varia muito da localização, grandes centros urbanos são mais propícios a contaminação, assim como grandes centros industriais devido a combustão das emissões das indústrias (ROCHA, 2008). Grande parte da contaminação humana é proveniente do consumo de alimentos e de água contaminados, bem como a contaminação ambiental (SCHIFER; JUNIOR; MONTANO, 2005).

Assim como os outros metais pesados o Pb também pode causar danos severos a saúde, pode afetar o sistema nervoso e o cérebro em geral, além de problemas sérios no rim. Um exemplo bastante sério da intoxicação pelo Pb é a encefalopatia, que pode afetar crianças e adultos (ROCHA, 2008).

A resolução do CONAMA de 420/2009 estabelece os seguintes valores permitidos do chumbo em solo (mg kg^{-1} de peso seco), onde o valor de prevenção é de 72 mg kg^{-1} , e os valores de investigação agrícola, residencial e industrial, são respectivamente: 180, 300 e 900 mg kg^{-1} .

3.5.3 Cromo

O cromo (Cr) está localizado ao grupo 6 da Tabela Periódica, portanto é um metal de transição muito resistente a corrosão. Dentre suas utilizações destacam-se a indústria, tratamento de couro, fabricação de tintas e construção de ligas metálicas, é um metal cinzento, mas quando associado a outros elementos pode assumir diversas cores, além de ser duro e quebradiço, a cromita (FeCr_2O_4) é a sua principal fonte (REIS, 2019). Os estados de oxidação do cromo podem ser (II), (III) e (VI) (CETESB, 2012). O cromo (III) é considerado benigno e importante em algumas funções fisiológicas no organismo humano, enquanto o Cromo (VI) é considerado uma substância carcinogênica por inalação ou ingestão (SINHA; PAKSHIRAJAN; CHATURVEDI, 2018). Além disso o cromo é um dos metais que mais causam dermatite de contato, que podem ser agravadas por profissões que envolvam o contato direto e diário com o metal (DUARTE et al., 2004).

De acordo com o CONAMA (2009) os valores de cromo no solo sem gerar algum tipo de contaminação e limitar suas funções é de $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$. Um dos principais contaminantes do solo são os resíduos do curtume, embora sejam atividades muito lucrativas que contribuem significativamente para o desenvolvimento social e econômico, geram muitos efluentes e resíduos (LEMOS et al., 2015). O couro é proveniente de pele animal, onde as características naturais são preservadas quimicamente pelo processo de curtimento, nos quais geram muitos resíduos ricos em cromo, outros metais e sulfetos, que podem contaminar o meio ambiente se não for descartado de maneira correta. (DIAS; CARLONI; JÚNIOR, 2014).

3.5.4 Cobre

É um dos elementos mais utilizados pelo homem, estima-se que a sua origem tenha sido há mais de 7.000 anos, possui número atômico 29 e encontra-se no grupo 11 da tabela periódica. É encontrado na natureza nos minerais calcopirita, calcosita e malaquita, inicialmente era utilizado no seu estado nativo, mas devido à escassez passou-se a ser obtido da calcopirita, o que só foi possível com a construção de fornalhas a tiragem forçada para se chegar à temperatura de fundição do Cobre (Cu) que é de 1358 K (RODRIGUES; SILVA; GUERRA, 2012).

Atualmente é utilizado na produção de cabos condutores de energia, construção civil, ligas metálicas, como o latão (liga de cobre e zinco), e o bronze (liga de cobre e estanho). Ao contrário dos outros metais já citados o cobre é um micronutriente de plantas, sendo essencial para plantas e microrganismo, mas em grandes quantidades também exercerá efeitos tóxicos (SODRÉ; LENZI; COSTA, 2000).

No organismo o cobre desempenha diversas funções, como a metabolização do ferro por enzimas, formação de colágeno, além de estarem presentes nos vasos sanguíneos (McDOWELL, 1992 apud COSTA, 2011). Por outro lado, o excesso de cobre pode causar anemia pela interferência com a metabolização do ferro, além de que, se houver uma ingestão elevada desse metal, é possível haver consequências como dor abdominal, cefaleia e problemas muito mais graves como a insuficiência renal e hepática, e a morte (BARCELOS, 2008).

Por estar muito presente na indústria, eletrodomésticos, eletrônicos e na construção civil, quando descartado de maneira errônea, como resíduos em lugares inapropriados, pode causar diversos danos aos animais, ao ser humano e nas plantas (JUNIOR, 2017). Para evitar riscos de contaminação, a resolução do CONAMA 420/2009 prevê os seguintes valores de investigação para a presença de cobre no solo, sendo mg kg^{-1} de peso seco, 200, 400, 600 mg kg^{-1} , para agrícola, residencial e industrial, respectivamente.

3.5.5 Zinco

O zinco (Zn) é encontrado no solo e na água e muito utilizado na indústria de galvanização, revestindo outros metais, como ferro e aço, para evitar a corrosão. Possui número atômico 30 e se encontra no grupo 12 da tabela periódica. O Zn é facilmente encontrado ligado a oxigênio e enxofre, sob a forma de óxido e sulfeto, que são associados a prata, chumbo, cobre e ferro (MEDEIROS, 2012).

Assim como os outros metais, é fortemente utilizado na indústria, especialmente na produção de aço e latão (MEDEIROS, 2012). Além disso são muito utilizadas na produção de pilhas de zinco-carvão, que se encontra na forma de um cilindro do metal, e pilhas alcalinas não recarregáveis, onde o Zn está presente na forma de pó aglutinado, por serem muito utilizadas no uso doméstico, muitas vezes não possuem descarte adequado (AGOURAKIS et al., 2006).

Grande parte da contaminação por Zn se dá pelo descarte incorreto de produtos contendo esse metal, por exemplo, as pilhas são facilmente descartadas em aterros não controlados, onde é o destino da maior parte dos RSU do Brasil, o vazamento gradativo desse metal no solo irá causar contaminações, podendo migrar para outros ecossistemas até chegar ao ser humano.

A resolução do CONAMA 420/2009 determina valores de investigação para o zinco no solo mais altos do que para outros metais já observados aqui, sendo respectivamente 450 mg kg^{-1} de peso seco para o agrícola, 1000 mg Kg^{-1} de peso seco para o residencial e 2000 mg kg^{-1} de peso seco para o industrial.

Mesmo se tratando de um metal que exerce inúmeras funções positivas para as plantas e ao ser humano o seu excesso pode diminuir os níveis de cobre no plasma,

e a diminuição da lipoproteína de alta densidade (HDL) (JEN; YAN, 2010, apud CRUZ; SOARES, 2011).

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1 Área de Estudo

A área de estudo abrangeu o Lixão desativado, localizado na linha Cruzeiroinho no município de Matelândia no oeste do estado do Paraná, Brasil, entre as latitudes S25.26079, W053.98129 (Figura 1 e 2). Segundo a Secretaria do Meio Ambiente do município, o lixão foi desativado no ano 2000, e possui cerca de 22.242,44 m². O solo da região é derivado do basalto da formação Serra Geral.

Figura 1 - Localização da área de estudo, Matelândia, Paraná.



Fonte: Adaptado de Abreu (2002)

Figura 2 – Localização do Lixão, Matelândia – Paraná.



Fonte: Autoria própria (2023)

4.2 Amostragem

A coleta de amostras foi realizada no centro e nos vértices de um quadrado com cerca de dois metros de comprimento. Isso resultou em vinte e cinco subamostras simples e 5 amostras compostas, conforme sugerido por Abrahão e Marques (2013) e Souza et al. (2015). Antes da coleta, os pontos foram cuidadosamente inspecionados para remover galhos, fragmentos de rochas e folhas que estivessem presentes na superfície.

O lixão por estar desativado há mais de 20 anos estava com vegetação fechada, apresentava ainda alguns resíduos sólidos, mas em pequenas quantidades. A profundidade do solo para a retirada das amostras foi de 20 cm, sendo a camada mineral mais próxima da superfície. O solo foi classificado utilizando-se ferramentas de geoprocessamento com a sobreposição do Mapa de Solos da região (EMBRAPA, 2008). As amostras foram identificadas no momento da coleta e depois transferidas para sacos plásticos.

4.3 Caracterizações físicas e químicas

Todas as caracterizações foram realizadas de acordo com o Manual de Métodos de Análise de Solos da Embrapa (Embrapa, 2017). As amostras foram secas ao ar livre, homogeneizadas, e destorroadas manualmente, passadas em peneira de 20 cm de diâmetro e malha de 2 mm, configurando-se em terra fina seca ao ar (TFSA). Para a determinação do pH foi utilizado o pHmetro de bancada na suspensão solo-água, foram pesados cerca de 10 g de solo em um Becker de plástico de 100 mL, adicionado 25 mL de água destilada e agitado com bastão de vidro por cerca de 60 segundos, após 1 hora de repouso o pH foi determinado.

A análise de granulometria foi realizada pelo método do densímetro, usando o NaOH como agente dispersante. Foram pesados 50 g de solos e adicionado 250 mL solução de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} , a suspensão foi transferida para frascos de vidro de 250 mL com esferas de vidro, cujo a função é não deixar o solo acumular, e fornecer a quebra coloidal do solo, que foi deixado em agitação em agitador orbital de bancada por 18 h. Após agitação, a suspensão foi filtrada em peneira de 53 mesh

para uma proveta de 1 L, e lavado a peneira até que sobrasse apenas areia. Devido a grande quantidade de matéria orgânica presente em algumas amostras, adicionaram-se frações de peróxido de hidrogênio para promover a oxidação. O sólido final obtido foi distribuído em cadinhos e colocados para secar em estufa com circulação de ar a 60 °C, por 48 h. Na proveta foi completado com água até a marca de 1 L, onde cuidadosamente foi inserido o densímetro. Após as análises, a granulometria foi obtida, sendo que o teor de areia foi obtido por pesagem dos cadinhos, o teor de argila pelo densímetro e o teor de silte determinado pela diferença.

O carbono orgânico (CO) do solo foi determinado por oxidação com $K_2Cr_2O_7$ em meio sulfúrico, empregando-se como fonte de energia o aquecimento e o calor despreendido do H_2SO_4 , método conhecido como Walkley-Black. Após a oxidação o excesso de dicromato foi titulado com solução padrão de sulfato ferroso amoniacal e o teor de carbono orgânico foi calculado pela quantidade de $Cr_2O_7^{2-}$ reduzido. Para essa análise foram utilizados aproximadamente 20 g de terra fina seca em estufa, triturada em gral e passada em peneira de 80 mesh. Foram pesados cerca de 0,250 g para as amostras de 2 a 5, e para a amostra 1 foram pesados cerca de 0,125 g, devido a grande quantidade de matéria orgânica presente. Adicionaram-se 10 mL de solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,0667 mol L⁻¹, papel alumínio foi colocado na boca do Erlenmeyer para agir como condensador, a mistura foi aquecida em chapa aquecedora por 5 min, produzindo uma coloração amarelo-castanha. Após esfriar foram adicionados 80 mL de água destilada medida com proveta, 2 mL de ácido ortofosfórico e três gotas do indicador fenolftaleína, a titulação foi realizada com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1 mol L⁻¹ e anotado o volume gasto.

A acidez potencial do solo, que é caracterizada pela soma da acidez trocável (quantidade H^+ livre no solo) com a não trocável (quantidade de Al^{3+} adsorvido no solo), foi determinada utilizando 75 mL de solução de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ a pH 7,0 em aproximados 5 g de solo terra fina seca ao ar (TFSA), as análises foram feitas em duplicatas, foram agitados em agitador horizontal circular por 10 min e deixado repousar durante uma noite, 25 mL do sobrenadante foram pipetados e transferidos para Erlenmeyer de 125 mL, adicionaram-se três gotas de fenolftaleína e titulado com solução padronizada de 0,025 mol L⁻¹ de NaOH até o desenvolvimento da cor rósea permanente. Após a obtenção dos resultados, o cálculo da acidez potencial foi realizado por meio da Equação 1.

$$(H^+ + Al^{3+}) = (V_a - V_b) \cdot 1,65 \cdot f$$

Equação 1

Onde, $(H^+ + Al^{3+})$ – acidez potencial do solo, em $cmolc\ kg^{-1}$. V_a – volume da solução padronizada de NaOH $0,025\ mol\ L^{-1}$ gasto na titulação da amostra, em mL. V_b – volume da solução padronizada de NaOH $0,025\ mol\ L^{-1}$ gasto na titulação da prova em branco, em mL. Valor 1,65 – fator de correção, decorrente das alíquotas tomadas e da extração de apenas 90% da acidez por este método. f – fator de correção considerando a padronização da solução de NaOH, em que $f = 0,025 / [NaOHpad]$. $[NaOHpad]$ – concentração da solução padronizada de NaOH.

Os íons trocáveis Ca^{+2} , Mg^{+2} e Al^{+3} foram extraídos usando KCl $1\ mol\ L^{-1}$. Foram pesados cerca de 5,0 g de solos (TFSA) e adicionado 50 mL de KCl $1\ mol\ L^{-1}$, agitado em agitador horizontal circular por 5 min e deixado repousar durante uma noite. Foram pipetados 75 mL do sobrenadante, dos quais 25 mL foram utilizados para a determinação de Al^{3+} , em que se adicionaram três gotas do indicador azul de bromotimol e a solução foi titulada com solução padronizada de NaOH $0,025\ mol\ L^{-1}$, até que a coloração passasse do amarelo para o verde azulado persistente.

A fração restante de 50 mL foi utilizada para a determinação de Ca^{+2} e o Mg^{+2} onde foram determinados por espectrometria de absorção atômica em chama. Para isso, 0,5 mL da amostra foi diluído em 9,5 mL de água ultrapura, desses 10 mL foram retirados 0,2 mL e diluído em 0,8 mL de lantânio, essa foi a diluição para Mg. Para Ca foi necessário diluir 55 vezes para ser lido no espectrofotômetro de absorção atômica em chama.

K^+ , Na^+ e P foram extraídos utilizando a solução conhecida como solução de Mehlich-1 composta pela mistura de ácido clorídrico ($0,05\ mol\ L^{-1}$) e ácido sulfúrico ($0,0125\ mol\ L^{-1}$). Foram pesados aproximadamente 5,0 g de solo TFSA, adicionaram-se 50 mL de solução de Mehlich-1, agitou-se por cinco minutos em agitador circular horizontal e decantou por uma noite, decorrido esse tempo, foram pipetados 25 mL do sobrenadante, ao qual 5 mL foi utilizado para a determinação de P, onde foram adicionados 10 mL de solução ácida de molibdato de amônio diluída e aproximadamente 30 mg do pó de ácido ascórbico como redutor. As amostras foram agitadas por 2 min, deixadas em repouso para desenvolvimento da cor, em seguida foram feitas as leituras da densidade ótica no espectrofotômetro UV-Vis usando filtro vermelho no comprimento de onda de 660 nm. A curva padrão foi realizada com 5,00

mL de solução padrão de P diluída, sendo a concentração $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ de P, ao qual também foram inseridas 10 mL da solução diluída de molibdato de amônio e 30 mg do pó ácido ascórbico. Após a determinação da curva, foram realizadas as leituras das amostras, e depois o cálculo foi realizado utilizando a curva de calibração.

Para determinação de K^+ e Na^+ , diluiu-se 0,1 mL da amostra extraída com a solução de Mehlich-1 com 9,9 mL de água ultrapura, após foram feitas as análises por meio da FAAS.

A partir dos dados analíticos, foram calculadas a capacidade de troca de cátions (CTC) a pH 7,0 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$), e o índice de saturação por bases (% V), calculado pela equação $\% V = 100.S/CTC$ à pH 7; onde S corresponde a soma das bases $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$.

4.4 Determinações de Metais

4.4.1 Extração e Determinação dos Teores Pseudototais dos Metais Cd, Pb, Cr, Cu e Zn

A extração pseudototais dos metais, foram conduzidas em duplicatas utilizando o método 3050 da Environmental Protection Agency (EPA) modificado por Kalwa (2011). Foram pesados cerca de 0,5000 g de solos (TFSA) secos, adicionados 15 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3) e deixados em aquecimento durante 4h a 60°C (Figura 3).

Figura 3 – Extração de Metais



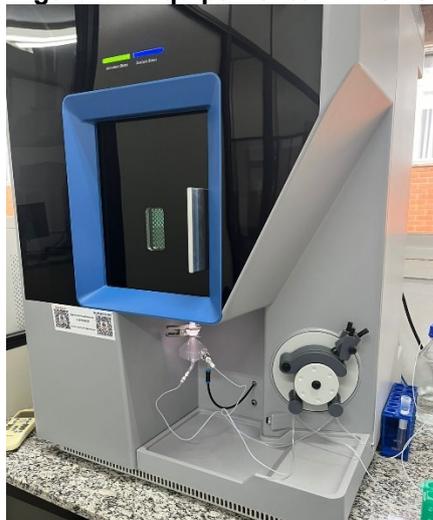
Fonte: Autoria própria (2023)

Posteriormente foram adicionados 8 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e aquecidos por mais 30 min a 60 °C. Após a extração as amostras foram filtradas por gravidade e avolumadas para 50 mL com lavagem do papel filtro com água ultrapura, após foram armazenadas em frascos de vidro a 4°C.

Para leitura no equipamento, 0,1 mL da amostra extraída foi diluída em 4,9 mL de água ultrapura e então analisadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (Figura 4). Essa análise se baseia na medição da radiação eletromagnética emitida por átomos ou íons excitados pelo plasma nas regiões do espectro visível e ultravioleta (160–800 nm). A amostra a ser analisada é utilizada na forma de solução e passa por um processo de nebulização para ser enviada para vaporização, atomização, ionização e excitação (transição de um estado de menor energia para um de maior energia) na fonte de plasma e assim fornecer os espectros de emissão.

Cada elemento emite radiação num comprimento de onda específico, devido as transições eletrônicas entre níveis de energia diferenciados para cada espécie química quando absorvem energia oriunda da tocha de plasma. Isto permite determinar as identidades dos elementos presentes na amostra e a intensidade da radiação emitida é utilizada para sua quantificação, tornando, assim, a ICP-OES uma técnica muito seletiva e ampla de análise (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Figura 4 – Equipamento ICP-OES.



Fonte: Autoria própria (2023)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações físicas e químicas

Os dados foram analisados utilizando a média dos valores obtidos, mínima máxima e o desvio padrão, que indica a uniformidade dos dados. Na Tabela 1 estão dispostos os resultados dos parâmetros de caracterização das amostras de solo obtidas do lixão desativado.

Tabela 1 - Resultados obtidos nas análises físicas e químicas

Amostras	pH	Acidez potencial (H ⁺ + Al ³⁺)	Al ³⁺ cmol _c kg ⁻¹	Ca ²⁺ cmol _c kg ⁻¹	Mg ²⁺ cmol _c kg ⁻¹	K ⁺ cmol _c kg ⁻¹	Na ⁺ cmol _c kg ⁻¹	P mg dm ⁻³
1	5,95	12,16	0,09	1,05	0,60	1,17	1,93	16,92
2	5,98	12,26	0,08	0,81	0,62	1,77	5,35	14,36
3	6,62	6,95	0,09	1,35	0,94	1,65	2,20	20,28
4	6,07	13,32	0,08	0,80	0,55	1,52	2,58	16,35
5	5,88	12,57	0,09	0,95	1,40	1,59	2,38	10,39
Média	6,10	11,45	0,08	0,99	0,82	1,54	2,88	15,66

Fonte: Autoria própria (2023)

A acidez ativa refere-se à quantidade de H⁺ livre no solo, na qual utiliza-se a escala de pH para ser dimensionada. Os resultados mostraram solos ligeiramente ácidos. Segundo Ernani (2008) os solos brasileiros são mais ácidos em razão da alta intemperização e intensa lixiviação. A acidez trocável refere-se ao Al³⁺ adsorvido, enquanto a acidez potencial refere-se a soma do Al³⁺ e do H⁺ adsorvidos no solo na qual se utiliza uma solução tampão para determinação (CAMARGOS, 2005).

Segundo Mazzocato (2009) a presença de alumínio no solo pode influenciar na disponibilidade de nutrientes e na mineralização da matéria orgânica. Solos em que a quantidade de Alumínio ultrapasse o valor de 0,5 cmol_c dm⁻³ é indicado a correção do solo, elevando o pH.

Bohnen (1995) enfatiza que a relação entre acidez e o alumínio é que em pH baixo, o hidrogênio disponível atua sobre minerais que liberam íons de Al³⁺, então quanto maior a acidez mais íons Al³⁺ disponíveis. Por outro lado, o Al³⁺ reage com a água liberando mais íons H⁺, aumentando a acidez potencial (BOHNEN, 1995).

Os teores médios de Cálcio (0,99 cmol_c kg⁻¹) e magnésio (0,82 cmol_c kg⁻¹), Tabela 1, disponíveis foram baixos e médios respectivamente, quando classificados conforme o Manual de Adubação e Calagem para o Estado do Paraná (2017). Esses

cátions são considerados macronutrientes secundários cujo benefício está relacionado com a diminuição da acidez do solo, isso acontece porque ambos possuem propriedades parecidas, e acabam competindo pelos mesmos sítios de adsorção no solo (EMBRAPA, 2021). Os teores de Ca e Mg disponíveis são provenientes do processo de degradação de minerais que o contenham em sua composição (LEITE; SILVA; GOMES, 2021), além do processo de calagem, cuja função é a neutralização da acidez do solo, pelo processo de incorporação de cálcio e magnésio (VELOSO et al. 2020).

Obteve-se uma média de CTC de 12,42 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$, (tabela 2). A maior contribuição para esse resultado é o teor de $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$. Esse teor é considerado médio (8-14 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$) de acordo com o Manual de Adubação e Calagem para o Estado do Paraná (2017). Se a maior parte da CTC do solo está ocupada por cátions essenciais como Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , pode-se dizer que esse é um solo bom para a nutrição das plantas. Por outro lado, se grande parte da CTC está ocupada por cátions potencialmente tóxicos como H^+ e Al^{3+} este será um solo pobre (RONQUIM, 2010). Além disso solos que possuem índice de saturação por bases (%V) menores que 50,00%, são considerados distróficos, ou seja, solos com baixa fertilidade e alta acidez (SHINZATO; TEIXEIRA; MENDES, 2010).

Tabela 2 – Resultados obtidos da capacidade de troca de cátions (CTC), índice de saturação por bases (%V) e soma das bases (S)

Amostras	CTC $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$	S $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$	%V
1	10,78	4,75	44,03
2	14,60	8,54	58,48
3	12,84	6,14	47,66
4	11,59	5,45	46,83
5	12,27	6,31	50,94
Média	12,42	6,24	49,59

Fonte: Autoria própria (2023)

A matéria orgânica constitui um sistema complexo onde se encontram vários resíduos, desde plantas, vegetações, até resíduos de animais, em diversos graus de decomposição, excretados pelos microrganismos presentes no solo (PILLON; MIELNICZUK; NETO, 2002). Além disso a matéria orgânica pode sofrer reações químicas que influenciam as propriedades físicas do solo, como textura, densidade, estrutura, componentes orgânicos podem também contribuir para o intemperismo de materiais minerais, sendo o processo formador do solo (MANAHAN, 2013).

A média de carbono orgânico dos pontos de amostragem foi de 39,77 g kg⁻¹, (Tabela 3), na qual representa um valor bem superior à média (23,60 g kg⁻¹) reportada em solos de áreas preservadas da mesma região de estudo (BOCARDI *et al.*, 2018). Segundo o Manual de Adubação e Calagem para o Estado do Paraná (2017), valores de Carbono orgânico maiores que 20 g dm⁻³, são considerados muito altos, esse valor se dá principalmente a grande quantidade de matéria orgânica presente em lixões, Fávaro (2014) evidencia que mesmo depois do término das atividades em lixões, a degradação química e biológica dos resíduos não é cessada. Na pesquisa realizada por Oliveira *et al.* (2016) em que avaliou solos de áreas influenciadas pela disposição de resíduos sólidos urbanos, foram obtidos valores de carbono orgânico mais baixos que os encontrados no presente estudo, entretanto, o autor relaciona os teores encontrados ao acúmulo de matéria orgânica e da má drenagem de áreas de lixões, o que dificulta a decomposição.

Tabela 3 – Resultados obtidos da análise de granulometria e carbono orgânico

Amostra	peso (g)	% Areia	% Argila	% Silte	g kg ⁻¹ Carbono Orgânico
1	50,04	10,15	34,89	54,96	64,41
2	50,09	15,35	34,85	49,80	28,57
3	50,03	18,75	34,89	46,36	43,23
4	50,03	16,75	34,89	48,36	34,50
5	50,09	17,35	18,21	64,44	28,15
Média	-	15,67	31,55	52,78	39,77

Fonte: A autoria própria (2023)

A média dos valores de fósforo disponível das amostras foi de 15,66 mg dm⁻³ (Tabela 1), que de acordo com o Manual de Adubação e Calagem para o Estado do Paraná (2017), é considerado alto (13-18 mg dm⁻³). A maior parte do P disponível às plantas tem como fonte a matéria orgânica (SOUZA *et al.*, 2007). Nesse contexto, a média de fósforo obtida pode estar correlacionada ao alto teor de matéria orgânica (carbono orgânico) das amostras em estudo.

Para a análise de granulometria observou-se que em todas as amostras os teores de silte e argila foram maiores, do que os de areia. Esse resultado, contradiz a classe textural dos mesmos (Neossolos regolíticos) que são caracterizados por possuírem texturas mais grossas com pequenas variações, pouco desenvolvidos e encontrados logo acima da rocha de formação (BRASIL, 1973). Entretanto, deve-se

considerar que ao desativar essa área (lixão), os resíduos foram cobertos com uma espessa camada de solo que pode ter diferentes características do solo em questão.

Outra característica de Neossolos Regolíticos é o posicionamento em relevos montanhosos e ondulados, constituídos pela forte presença de pedras e cascalhos (CURCIO; BONNET; KACHAROUSKI, s.d) como é o caso da região que se encontra o lixão desativado, localizado dentro de uma pedreira em alto declive montanhoso (Figura 5), na qual o antigo lixão já se encontra com presença de mata (Figura 6).

Figura 5 – Entrada da pedreira que dá acesso ao lixão desativado



Fonte: Aatoria Própria (2023).

Figura 6 – Entrada para coleta das amostras de solo



Fonte: Aatoria própria (2023).

Foi possível observar ainda alguns resíduos sólidos dentro do lixão que não sofreram degradação, como sacolas plásticas (Figura 8), garrafas de vidro (Figuras 8

e 9). O tempo de decomposição de sacolas plásticas é de 200 a 450 anos, e para garrafas de vidros o tempo é indeterminado (MATEUS; MACHADO; AGUIAR, 2019).

Figura 7 – Resíduos de sacolas plásticas e garrafas de vidro



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 8 – Garrafa de vidro encontrada no lixão desativado



Fonte: Autoria própria (2023)

5.2 Leitura de Metais

Pode-se verificar que as amostras se apresentaram desuniformes quanto aos teores dos metais, já que existem variações relevantes entre os teores mínimos e máximos (Tabela 4). O metal Cd não foi detectado em nenhuma das amostras, devido à baixa concentração.

Os resultados da tabela 4 mostram que todos os metais avaliados nesse estudo tiveram teores mais elevados que os valores de referência de qualidade (VRQ) reportados na pesquisa de Bocardi *et al.* (2020), na qual relatou VRQ de metais em solos da mesma região onde se encontra o lixão, porém, de áreas preservadas isentas de contaminação (Tabela 4).

Tabela 4 – Valores obtidos dos teores de metais pseudototais em mg kg⁻¹ dos solos

Metal	média	mínima	máxima	desvio padrão
Zn	126,44	85,95	186,91	25,73
Cu	108,32	82,70	154,70	21,42
Pb	49,59	3,88	119,37	31,11
Cr	112,55	92,65	142,44	13,83
Cd	n.d	n.d	n.d	n.d

n.d (não detectado)

Fonte: Autoria própria (2023)

O teor de zinco obtido nas amostras de solo do lixão, apresentaram teores praticamente o dobro do VRQ de solos isentos de contaminação, tabela 5. As fontes antrópicas de Zn estão relacionadas, com a indústria de metais, práticas agrícolas, mineração, descartes de eletrônicos. Está presente também em ligas metálicas, pilhas, baterias, tintas, cosméticos e fármacos (KABATA-PENDIAS, 2001). Quando comparados aos valores de referência estabelecidos pelo CONAMA (2009), verifica-se que os valores de Zn não ultrapassaram aos valores de Prevenção estabelecidos na respectiva resolução.

Pb e Cr tiveram valores aproximadamente 3 vezes maiores que os VRQ reportados por Bocardi *et al.* (2020). O cromo é um metal amplamente utilizado em diversos segmentos como indústrias de curtimento de couro, processos metalúrgicos e químicos. Além disso, está presente em resíduos urbanos como em corantes, pesticidas, pilhas e produtos químicos domésticos.

As fontes de Pb também são variadas como baterias, eletrônicos e antigamente em tintas e combustíveis. Apesar das rigorosas regulamentações e

mudanças na composição desses materiais (pigmentos e gasolina), a contaminação histórica ainda afeta os solos em muitas áreas e pode ter impactos por décadas ou até mesmo séculos (ALLOWAY, 1995).

Os teores de Cu dos solos do lixão mostraram-se próximos aos VRQ reportados por Bocardi (2020) em solos isentos de contaminação, tabela 5. Esse resultado, foi associado a mineralogia basáltica do solo, que apresenta teores naturalmente altos, pois são inerentes a solos desenvolvidos do acúmulo de produtos eruptivos vulcânicos (MAZHARI; ATTAR; HAGHIGHI, 2017). Resultado semelhante foi encontrado por Marques et al. (2004) em que verificou teores de Cu (159 mg kg^{-1}) de solos basálticos bem superiores aos obtidos de solos derivados de gnaiss (34 mg kg^{-1}).

Tabela 5 – Valores de metais em solo em mg kg^{-1}

Metal	Média	VRQ ^a	CONAMA ^b 420/2009			
			Valores de Prevenção	Investigação Agrícola	Investigação residencial	Investigação Industrial
Zn	126,44	62,35	300	450	1000	2000
Cu	108,32	103,77	60	200	400	600
Pb	49,59	15,02	72	180	300	900
Cr	112,55	39,14	75	150	300	400
Cd	n.i	0,82	1,3	3	8	20

VRQ^a Bacia do Paraná 3 (BOCARDI, et al., 2020).

CONAMA^b (2009)

Fonte: Autoria própria (2023)

Verificaram-se que as concentrações de Cobre e Cromo superaram os valores de prevenção, que já citado aqui refere-se ao limite que se ultrapassado pode causar danos a qualidade do solo (BRASIL, 2009). Porém, aos valores de investigação, que se refere ao risco potencial de causar danos aos seres humanos e ao meio ambiente, permaneceram abaixo do limite estabelecido.

Um estudo realizado por Milhome et. al. (2018) sobre o Diagnóstico da contaminação do solo por metais tóxicos provenientes de resíduos sólidos urbanos e a influência da matéria orgânica, obteve valores para Zn $136,7 \text{ mg kg}^{-1}$, Cu $71,7 \text{ mg kg}^{-1}$, Pb $67,3 \text{ mg kg}^{-1}$, Cr $11,9 \text{ mg kg}^{-1}$ e para Cd não detectado. Valores bem semelhantes quando comparados, exceto os valores de Cromo que foram bem abaixo das amostras. Em um estudo realizado sobre a contaminação de solos de aterro por metais em municípios do estado do Rio Grande do Norte, Lopes et. al. (2010)

encontraram valores para Cd de 6,43 mg kg⁻¹, Cr 95,24 mg kg⁻¹ e para Pb 106,26 mg kg⁻¹.

Filh et. al. (2012) realizou um monitoramento dos teores totais e disponíveis de metais pesados no lixão de município de Apodi-RN, obteve valores de Cromo de 46,5 mg kg⁻¹, assim como cobre 57,6 mg kg⁻¹, abaixo dos valores aqui obtidos. Em compensação Cd (0,36 mg kg⁻¹), Pb (139,0 mg kg⁻¹) e Zn (256,9 mg kg⁻¹), obtiveram valores maiores.

Palumbo et. al. (2000), evidencia que os metais são distribuídos dentro do solo por ação dos processos pedogenéticos, ou seja, processos que levam a formação do solo, podendo interferir na distribuição e lixiviação do solo, assim como processos antropogênicos, causados pelo homem. O processo de lixiviação é mais intenso quando não há uma cobertura de vegetação sobre o solo, como era o caso do lixão logo após a sua desativação. Com o passar dos anos e o crescimento da vegetação acaba tornando o processo menos intenso, o solo necessita da vegetação para manter a qualidade de suas propriedades, pois a floresta é uma forma de proteção contra a degradação ambiental (FERRAZ et. al. 2012). Uma revisão sistemática de literatura realizada por Nascimento e Filho (2021) sobre os impactos ambientais dos resíduos sólidos urbanos, cita que as maiores consequências para a disposição inadequada de resíduos são os danos ambientais, abrangendo a contaminação do solo.

Considerando a possível ocorrência de lixiviação, deduz-se que já houve perdas de metais ou arraste dessas substâncias para outros lugares, além do transporte para áreas subterrâneas e abaixo das raízes das plantas. Esse fato enfatiza sobre a importância de dar um destino correto aos resíduos que causam riscos para a saúde humana e para os ecossistemas aquáticos e permanecem no ambiente por muitos anos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta pesquisa, foram analisados os teores dos metais Zn, Cu, Cd, Pb e Cr no solo de em um lixão desativado há mais de 20 anos, no município de Matelândia, Paraná. Utilizou-se a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) para quantificar as concentrações desses metais. Também foram realizadas as caracterização físico-químicas do solo, utilizando técnicas de titulação, espectrofotometria de absorção atômica em chama, espectrofotometria UV-VIS.

Os resultados revelaram um alto teor de carbono orgânico, com exceção do Cd que não foi identificado em nenhuma das amostras, todas as demais concentrações dos metais estudados estavam acima dos valores de referência de qualidade do solo (VRQ) estabelecidos para a mesma região. Além disso, verificou-se que os metais Cu e Pb tiveram teores que ultrapassaram os padrões de prevenção estabelecidos pela Resolução CONAMA n° 420/2009. Entretanto, os altos teores de Cu foram semelhantes aos VRQ de solos da região e podem ser associados ao contexto geológico da região, majoritariamente basáltico, que proporciona uma disponibilidade abundante desse elemento no solo dessa região.

Os resultados dessa pesquisa, mostram que mesmo após mais de 20 anos do encerramento das atividades do lixão, ainda há resíduos e possíveis impactos ambientais associados a essa contaminação persistente. Esses resultados não apenas contribuem para o entendimento da distribuição dos metais Zn, Cu, Cd, Pb e Cr no solo desse lixão desativado, mas também destacam a importância de estratégias eficazes de remediação e monitoramento ambiental contínuo em áreas semelhantes.

REFERÊNCIAS

ABRAHÃO, W. A. P.; MARQUES, J. J. **Manual de coleta de solos para valores de referência de qualidade no estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte, 2013.

ABRELPE, PANORAMA **DOS RESÍDUOS SÓLIDOS NO BRASIL**, Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. 2021. Disponível em: <<https://abrelpe.org.br/panorama-2021/>>. Acesso em: 02. abr. 2022.

ABREU, R. L de. **Parana Municip Matelandia.svg**, 2006. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Matel%C3%A2ndia>>. Acesso em: 18 abr. 2022.

AGOURAKIS, D. C. et al. Comportamento de zinco e manganês de pilhas alcalinas em uma coluna de solo. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n 5, p. 960 – 964, junho 2006.

ALMEIDA, M. J. et al. A problemática dos resíduos sólidos urbanos. **Interfaces Científicas – Saúde E Ambiente**, Aracaju, v. 2, n. 1, p. 25-36, out. 2013.

ALLOWAY, B.J. **Heavy Metals In Soils**. London: Blackie. Academic, 1995.

BARCELOS, T. D. J. de. **Cobre: Vital ou prejudicial à saúde humana?** Dissertação (Mestrado em Medicina) - Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade da Beira Interior, Covilha, 2008.

BOCARDI, J. M. B. *et al.* Physical and Chemical Reference Parameters in Soils of Forest Conservation Units of the Paraná Basin 3, Brazil. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v.11, n.1, p. 99-113, 2018.

BOCARDI, J. M. B. *et al.* Quality reference values for heavy metals in soils developed from basic rocks under tropical conditions. **Journal of Geochemical Exploration**, n. 217, 106591, 2020.

BOHNEN, H. Acidez e calagem. In: GIANELLO, C., BISSANI, C.A., TEDESCO, M.J. (eds.) **Princípios de fertilidade de solo**. Porto Alegre: Dep. de Solos. Fac. de Agronomia. UFRGS, 1995

BRASIL. **Lei n. 12.305 de 02 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília DF, 2010.

BRASIL. Ministério da Agricultura. **Levantamento exploratório-reconhecimento de solos do Estado de Pernambuco**. V. 1. Recife: Sudene, 1973

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente e Mudança do Clima. **600 lixões desativados menos de um ano após sanção do Marco do Saneamento**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente e Mudança do Clima, 20 abr. 2021.

Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br/assuntos/noticias/600-lixoes-desativados-menos-de-um-ano-apos-sancao-do-marco-do-saneamento>. Acesso em: 20 abr. 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente e Mudança do Clima. **O que é o Conama?** Brasília; Ministério do Meio Ambiente, 15 mai. 2018.
Disponível em: <https://conama.mma.gov.br/o-que-e-o-conama#:~:text=deliberar%2C%20sob%20a%20forma%20de,elaborar%20o%20seu%20regimento%20interno>. Acesso em: 16 abr. 2022.

CETESB. **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Cádmi e seus compostos** - 2012. FIT – Ficha de informação toxicológica, CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2012.

BRASIL. **Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009.** Disponível em:
<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 18 out 2023.

CAMARGOS, S. L. **Acidez do solo e calagem (reação do solo)**. Universidade Federal do Mato Grosso, Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Departamento de solo e Engenharia Rural. Cuiabá, 2005.

COSTA, T. N.; **Intoxicação Por Cobre Aspectos Clínicos E Laboratoriais**, 2011, Dissertação (Mestrado em Ciência Animal) – Escola de Veterinária e Zootecnia, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2011.

CRUZ, J. B. F.; SOARES, H. F. Uma revisão sobre o Zinco. **Ensaio e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde**, v. 15, n. 01, p. 207-222, 2011.

CURCIO, G. R.; BONNET, A.; KACHAROUSKI, M. **Neossolos regolíticos do subplanalto cascavel – Características e potencial de uso**. [PARANÁ]: Programa nacional de solos - PRONASOLOS Paraná. Disponível em:
<https://www.agricultura.pr.gov.br/PronasolosPR/Pagina/NEOSSOLOS-REGOLITICOS-DO-SUBPLANALTO-CASCADEL-Characteristicas-e-potencial-de>. Acesso em: 15 nov. 2023.

DIAS, S. E. V.; CARLONI, A. R.; JUNIOR, T. A. de. M. Resíduos e efluentes gerados pelos curtumes de Franca: Uma Análise Considerando As Novas Exigências Internacionais. **Revista Eletrônica “Diálogos Acadêmicos”**. v. 07, n. 2, p. 49-66, 2014.

DUARTE, I. et al. Dermatite De Contato Por Metais: Prevalência Desensibilização Ao Níquel, Cobalto E Cromo. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 80, n. 02, p. 137-142, 2004.

DUFFUS, J.H. **Heavy metals - A meaningless term?** Pure and Applied Chemistry. v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Carta do levantamento de reconhecimento dos solos do estado do Paraná**. Atualização do Mapa de Solos – SiBCS, 2008.

ERNANI, P. R. **Química do solo e disponibilidade de nutrientes** [Lages: O Autor; 2008.

FÁVARO, B. L. **Avaliação Ambiental de Propriedades Químicas do Solo em Lixão Desativado do Município de Rolândia** – PR. 2014. 86 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental). – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2014.

FERNANDES, L. H., MAINIER, F. B. Os Riscos da Exposição Ocupacional ao Cádmi. **Sistemas & Gestão**, v. 9 n. 2, p. 194–199, 2014.

FERRAZ, J. B. S. et al. A Floresta e o Solo, in: **A Floresta Amazonica e Suas Múltiplas Dimensões: Uma proposta de educação ambiental**. 2 Ed. Cap. 4. : Instituto Nacional De Pesquisas Da Amazônia, 2012.

FILH, J. L. de O. et al. Monitoramento dos Teores Totais e Disponíveis de Metais Pesados no Lixão do Município de Apodi-RN. **Revista verde** , v.7, n.1, p. 141 – 147, 2012.

FUNGARO, D. A.; FLUES, M. S. M.; CELEBRONI, A. P.; Estabilização De Solo Contaminado Com Zinco Usando Zeólitas Sintetizadas A Partir de Cinzas De Carvão. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 582-585, 2004.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D.; CROUCH, S. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª Edição. Porto Alegre: BOOKMAN, 2009.

JUNIOR, L. C. S. da. S. **Determinação De Metais Pesados Em Amostras De Água Em Área De Lixão De Francisco Beltrão**. 2017, Trabalho De Conclusão De Curso (Graduação Em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Francisco Beltrão, 2017.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 3rd ed. CRC Press LLC: 2001.

KÂMPF, N; CURI, N; MARQUES, J. J. Cap V: Intemperismo e ocorrência de minerais no ambiente do solo . In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. **Química e mineralogia do solo: Conceitos básicos e aplicações**. Viçosa: SBCS, 2019.

LEITE, I. R. D.; SILVA, E. D.; GOMES, N. A. Estudo das propriedades físico-químicas do solo em uma área de disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos na cidade de Pombal-PB. *In*: Congresso nacional de pesquisa e ensino em ciências, 6., 2021. **Anais eletrônicos** [...]. PARAÍBA, 2021.

LE MOS, D. C. S. et al. Toxicidade aguda em camundongos BALB/c expostos a efluentes de curtume, **Multi-Science Journal**, v. 01, n. 3, p. 56-63, 2015.

LI, C. et al. A Review on Heavy Metals Contamination in Soil: Effects, Sources, and Remediation Techniques. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 28, n. 4, p. 380-394, 2019.

LIMA, V. C.; LIMA, M. R. de.; MELO, V. D. F. **O solo no meio ambiente: Abordagem para professores do ensino fundamental e médio**. Curitiba:Ed UFPR, 2007.

LIMA, V. F; MERÇON, F. Metais pesados no ensino de Química. **Química nova na escola**, v. 33, n. 4, p. 199-205, 2011.

LOPES, H. S. S.; SILVA, F. N. da; MEDEIROS, M. G. de; FREIRE, G. M.; SANTOS, M. N. dos. Teores de elementos-traço nas áreas naturais e de aterros em solos do Rio Grande do Norte. **Anais...XVIII RBMCSA**, Teresina, 2010.

MAINIER, F. B.; SANTOS, F. B.; Os revestimentos de cádmio e as contaminações ambientais. In: **Anais do Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia**. Niterói, 2006.

MANAHAN, S. E. **Química ambiental**. 9 ed. Porto alegre: BOOKMAN, 2013.

MARQUES, J. J. G. S. M.; SCHULZE, D. G.; CURI, N. MERTZMAN, S.A. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, v.121 p. 31-43, 2004.

MATEUS, A. L. M. L.; MACHADO, A. H.; AGUIAR, P. A. Tabela de tempo de decomposição de materiais: contexto para a abordagem de química ambiental no ensino profissional de nível médio. São Paulo: **Química Nova na Escola**, Vol. 41, N° 3, p. 259-265, 2018.

MAZHARI, S. A.; ATTAR, R. S.; HAGHIGHI, F. Heavy metals concentration and availability of different soils in Sabzevar area, NE of Iran. **Journal of African Earth Sciences**, v. 134, p. 106-112, 2017.

MAZZOCATO, A. C. **Tolerância ao Alumínio em Plantas**. Documentos 94. Rio Grande do Sul: Embrapa Pecuária Sul, 2009.

MEDEIROS, M. A. Elemento Químico: Zinco. **Química Nova Na Escola**, v. 34, n. 3, p. 159-160, 2012.

MILHOME, M. A. L. et al. Diagnostico Da Contaminação Do Solo Por Metais Tóxicos Provenientes De Resíduos Sólidos Urbanos E A Influência Da Matéria Orgânica. **Revista Virtual de Química**. v. 10, n. 1. p. 59-72, 2018.

NAKANO, V.; CAMPOS, M. J. A.; Metais pesados um perigo eminente. **Instituto de ciências biomédicas**, 2003. Disponível em: <<http://www.icb.usp.br/~mariojac/links.html>>. Acesso em: 25. mar. 2022.

NASCIMENTO, F. A. A. do; FILHO, J. L. de O. P. Os impactos Ambientais dos Resíduos Sólidos Urbanos. **Enciclopédia Biosfera**.v. 18, n. 38, p. 217-234, 2021.

OLIVEIRA, B. O. S. et al. Avaliação dos solos e das águas nas áreas de influência de disposição de resíduos sólidos urbanos de Humaitá, Amazonas. Amazonas: Artigo técnico, **Eng. Sanit. Ambient**, v. 21, n. 3, p. 593-601, 2016.

PALUMBO, B. et al. Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution in soils of Sicily, Italy. **Geoderma** v.95, p.247–266, 2000

PARANÁ. **Lei nº 20070, de 18 de dezembro de 2019**. Autoriza a incorporação do Instituto de Terras, Cartografia e Geologia do Paraná e do Instituto das Águas do Paraná, pelo Instituto Ambiental do Paraná, e dá outras providências. Curitiba: Palácio do Governo, [2019]. Disponível em: <https://www.legislacao.pr.gov.br/legislacao/pesquisarAto.do?action=exibir&codAto=230319&codTipoAto=&tipoVisualizacao=original>. Acesso em: 22 abr. 2022

PILLON, C. N.; MIELNICZUK, J.; NETO, L, M. **Dinâmica da matéria orgânica no ambiente**. Documentos 95. RIO GRANDE DO SUL: EMBRAPA, 2002.

REIS, R. H. C. L. dos.; **Cromo (VI) Na Solução Do Solo E Fitotoxicidade Em Plantas De Alface, Feijão, Milho E Soja**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo). – Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2019.

ROCHA, A. F.; **Cádmio, Chumbo, Mercúrio – A problemática destes metais pesados na Saúde Pública?** 2008. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em ciências da nutrição) – Faculdade de Ciências da Nutrição e Alimentação, Porto, 2008.

RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W.; Elemento Químico: COBRE, **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 3, p. 161-162, 2012.

RONQUIM, C. C. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 8. São Paulo: Embrapa monitoramento por Satélite, 2010.

SCHIFER, T. S.; JUNIOR, S. B.; MONTANO, M. A. E.; Aspectos Toxicológicos do Chumbo. **Infarma**, v.17, n. 5/6, p. 67-72, 2005.

SHINZATO, E; TEIXEIRA, W. G; MENDES, A. M. Solos. In: **Geodiversidade do estado de Rondônia: Programa Geologia do Brasil**. Levantamento da geodiversidade. Porto velho, RO: CPRM, 2010. cap. 4, p. 56-78.

SINHA, V.; PAKSHIRAJAN, K.; CHATURVEDI, R. Chromium tolerance, bioaccumulation and localization in plants: An overview. **Journal of environmental management**, v. 206, p. 715-730, 2018.

SNS - SERVIÇO NACIONAL DE SAÚDE. **Relatório de Atividades 2009-2011**. Plano Nacional de Ação Ambiente e Saúde (PNAAS) jan. 2012. Disponível em: <https://www.insa.min-saude.pt/solo-e-sedimentos-publica-relatorio-de-atividades/>. Acesso em: 20 mar. 2022.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIENCIA DO SOLO. **Manual de adubação e calagem para o estado do Paraná**. Impresso no Brasil. Curitiba, 2017.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. da.; Utilização De Modelos Físico-Químicos De Adsorção No Estudo Do Comportamento Do Cobre Em Solos Argilosos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2000.

SOUZA, J. J. L. L. et al. Geochemistry and spatial variability of metal(loid) concentrations in soils of the state of Minas Gerais, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 338–349, 2015.

SOUZA, S. N. et al. Avaliação de parâmetros referentes ao cádmio como contaminante do lodo de esgoto aplicado num Latossolo Vermelho Escuro. In: **Seminário Sobre Gerenciamento De Biossólidos Do Mercosul**. 1998.

TEDESCO, M. J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Solos, 1995.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Method 3051A**. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, 2007.

VELOSO, C. A. C; et al., **Sociedade Brasileira de Ciência no Solo**. Núcleo estadual do Paraná. Manual de adubação e calagem para o estado do Paraná – Curitiba: SBCS/NEPAR, 2017.

WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. **ISRN Ecology**, v. 2011, n. 402647, p. 1-20, 2011.