

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA
FEDERAL DO PARANÁ CAMPUS
FRANCISCO BELTRÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA AMBIENTAL: ANÁLISE E
TECNOLOGIA AMBIENTAL

VINÍCIUS BALDO DE SOUZA

DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO DE RISCOS DE
METAIS PESADOS NO SOLO DE UM “LIXÃO”
DESATIVADO NO MUNICÍPIO DE FRANCISCO
BELTRÃO - PARANÁ

FRANCISCO BELTRÃO/PR

2019

VINÍCIUS BALDO DE SOUZA

DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO DE RISCOS DE
METAIS PESADOS NO SOLO DE UM “LIXÃO”
DESATIVADO NO MUNICÍPIO DE FRANCISCO
BELTRÃO - PARANÁ

Projeto de dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental: Análise e Tecnologia Ambiental como parte dos requisitos para obtenção dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Linha de Pesquisa:
Análise Ambiental
Orientador: Prof. Dr. Davi
Zacarias de Souza
Co-orientador: Prof. Dr.
Fernando Cesar Manosso

FRANCISCO BELTRÃO/PR

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR – Câmpus Francisco Beltrão

S729d Souza, Vinicius Baldo de Determinação e avaliação de riscos de metais pesados no solo de um “lixão” desativado no Município de Francisco Beltrão - Paraná / Vinicius Baldo de Souza. – Francisco Beltrão: [s.n.], 2019. 64 f. il. Orientador: Prof. Dr. Davi Zacarias de Souza. Coorientador: Prof. Dr. Fernando Cesar Manosso. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Francisco Beltrão, 2019. Bibliografia: f. 56-64 1. Lixo - Poluição. 2. Metais pesados. 3. Solos. 4. Geologia – Métodos estatísticos. 5. Mapeamento ambiental. I. Souza, Davi Zacarias de, orient. II. Manosso, Fernando Cesar, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. IV. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Ambiental. V. Título. CDD: 628

FOLHA DE APROVAÇÃO Nº 012

***DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO DE RISCOS DE METAIS PESADOS NO SOLO
DE UM “LIXÃO” DESATIVADO NO MUNICÍPIO DE FRANCISCO BELTRÃO –
PARANÁ***

por

Vinícius Baldo de Souza

Esta dissertação foi apresentada às quinze horas do dia onze de setembro de dois mil e dezenove como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL, com área de concentração em Meio Ambiente, linha de pesquisa em Tecnologia Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental: Análise e Tecnologia Ambiental. O (a) candidato (a) foi arguido (a) pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo citados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Luciano Zanetti P. Candioto - UNIOESTE
Membro externo

Prof. Dr. Davi Zacarias de Souza – UTFPR
Orientador (a)

Prof^a. Dr^a. Michelle Milanez França - UTFPR
Membro

Prof. Dr. Rodrigo Lingnau – UTFPR
Coordenador

***A FOLHA DE APROVAÇÃO ASSINADA ENCONTRA-SE NA COORDENAÇÃO DO CURSO
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL: ANÁLISE E TECNOLOGIA
AMBIENTAL***

À minha mãe Nelci Baldo, a pessoa
mais importante da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por me proporcionar saúde e condições de desenvolver este trabalho.

À minha mãe, que sempre me incentivou e me deu condições de estudar, me apoia e me guia.

À minha namorada Ana Clara que me apoia e me acompanha em todas as situações.

Ao meu orientador Prof. Dr. Davi Zacarias de Souza pela orientação e pelo incentivo, por respeitar minhas decisões e pela parceria.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Fernando César Manosso pelo auxílio e orientação.

Aos docentes do programa de Pós-Graduação, pelos ensinamentos repassados.

Aos colegas que viraram amigos.

Aos servidores da UTFPR pelos serviços prestados.

A todos eu agradeço de coração.

RESUMO

Souza, Vinícius Baldo de. Determinação e avaliação de riscos de metais pesados no solo de um “lixão” desativado no município de Francisco Beltrão – Paraná. 2019. 65f. (Mestrado em Engenharia Ambiental. Linha de pesquisa: Análise Ambiental) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental: Análise e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2019.

A disposição incorreta dos resíduos sólidos influencia negativamente a qualidade de vida da população e traz prejuízos ao meio ambiente. Muitos dos materiais dispostos em local inadequado possuem elementos potencialmente tóxicos e danosos à saúde. Os metais pesados têm grande potencial poluidor pela sua capacidade de alterar as características do solo e contaminar outros compartimentos ambientais por migração ou mobilização sob certas condições. O presente trabalho visa avaliar os possíveis riscos do lixão do Bairro Água Branca, no município de Francisco Beltrão – PR, este que por sua vez recebeu os resíduos sólidos urbanos municipais por mais de quinze anos e encontra-se desativado há dezoito anos. Contudo está localizado dentro da bacia hidrográfica do Rio Marrecas, à montante da captação de água para abastecimento do município. O solo foi caracterizado por meio de ensaios físicos e químicos, enfatizando a análise dos metais alumínio (Al), ferro (Fe), cobre (Cu), manganês (Mn) e zinco (Zn). A partir dos resultados encontrados e com o auxílio da geoestatística foi possível determinar a presença desses metais na área de influência do lixão. Foram encontradas concentrações de Mn e Zn (média de 545,27 mg.kg⁻¹ e 21,86 mg.kg⁻¹, nesta ordem) relativamente maiores do que no solo de referência (média de 185 mg.kg⁻¹ e 3,85 mg.kg⁻¹, para Mn e Zn respectivamente), o que indica uma possível contaminação. Espera-se que o presente trabalho contribua para o monitoramento da atividade do lixão desativado e para futuras pesquisas e tomadas de decisão quanto à recuperação da área degradada.

PALAVRAS-CHAVE: Metais, solo, Água Branca, geoestatística, lixão

ABSTRACT

Souza, Vinícius Baldo de. Determination and risk assessment of heavy metals in the soil of a deactivated dump in the municipality of Francisco Beltrão – Paraná. 2019. 65f. (Mestrado em Engenharia Ambiental. Linha de pesquisa: Análise Ambiental) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental: Análise e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2019.

Incorrect disposal of solid waste negatively influences the quality of life of the population and damages the environment. Many of the materials disposed of in an improper location have potentially toxic and hazardous elements. Heavy metals have significant polluting potential because of their ability to alter soil characteristics and contaminate other environmental compartments by migration or mobilization under certain conditions. The present work aims to evaluate the possible risks of the Água Branca neighborhood dump, in the municipality of Francisco Beltrão - PR, which received municipal solid waste for over fifteen years and was deactivated eighteen years ago. It is located in the Marrecas river basin, upstream of the municipality's water catchment. The soil was characterized by physical and chemical tests, emphasizing the analysis of metals aluminum (Al) iron (Fe), copper (Cu), manganese (Mn) and zinc (Zn). From the results found and with the help of geostatistics it was possible to determine the presence of these metals in the area of influence of the dump. Mn and Zn concentrations (mean 545.27 mg.kg⁻¹ and 21.86 mg.kg⁻¹ in this order) were found to be relatively higher than in the reference soil (average 185 mg.kg⁻¹ and 3.85 mg.kg⁻¹ for Mn and Zn respectively), indicating possible contamination. The present work is expected to contribute to the monitoring of the deactivated dump activity and provide future research to assist decision making regarding the recovery of the degraded area.

KEYWORDS: Metals, soil, Água Branca, geostatistics, dump.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Arroio Água Branca	14
Figura 2 – Margem do arroio impactada por lixo	16
Figura 3 – Município de Francisco Beltrão	19
Figura 4 – Localização do Lixão.....	29
Figura 5 – Pontos de Coleta.....	30
Figura 6 – Locais de coleta	32
Figura 7 – Gradiente de declividade.....	33
Figura 8 – Disposição do metal Ferro na área de amostragem.....	50
Figura 9 – Disposição do metal Cobre na área de amostragem	51
Figura 10 – Disposição do metal Manganês na área de amostragem	53
Figura 11 – Disposição do metal Zinco na área de amostragem	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores orientados para solos e águas subterrâneas.....	21
Tabela 2 – Parâmetros físicos em cada ponto de coleta.....	42
Tabela 3 – Dados estatísticos dos parâmetros físicos	43
Tabela 4 – Parâmetros químicos em cada ponto de coleta	44
Tabela 5 – Níveis de metais pesados em cada ponto de coleta.	49

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Média de metais pesados de todos os pontos	45
Gráfico 2 – Concentração de metais na amostra de controle.....	46
Gráfico 3 – Correlação do metal Zinco com o pH.....	48
Gráfico 4 – Correlação do metal ferro com a matéria orgânica	48

LISTA DE ABREVIações

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

Al – alumínio

As – arsênio

Cd – cádmio

Co – cobalto

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

Cr – crômio

Cu – cobre

Fe – ferro

Hg – mercúrio

IDH – Índice De Desenvolvimento Humano

Mn – manganês

Mo – molibdênio

NBR – Norma Brasileira Regulamentadora

Ni – níquel

Pb – chumbo

PIB – Produto Interno Bruto

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

V – vanádio

Zn – zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	13
2.1. Objetivo Geral	13
2.2. Objetivos Específicos	13
3. JUSTIFICATIVA	14
4. REVISÃO DA LITERATURA	17
4.1 Francisco Beltrão	19
4.2 Legislação	21
4.3 Metais Pesados	22
4.3.1. <i>Exposição aos metais pesados, bioacumulação e seu impacto na saúde humana.</i>	22
4.3.2. Cobre	23
4.3.3. Zinco	24
4.3.4. Manganês	25
4.3.5. Ferro	26
4.3.6. Alumínio	27
5. MATERIAIS E MÉTODOS	27
5.1. Área De Estudo	27
5.2. Coletas Das Amostras	28
5.3. Densidade	33
5.4. Umidade Higroscópica E Natural	34
5.4.1. Umidade Natural	34
5.4.2. Umidade Higroscópica	34
5.5. pH	35
5.6. Limite De Liquidez (L.L.)	35
5.7. Limite De Plasticidade (L.P.)	36
5.8. Carbono Orgânico e Matéria Orgânica	36
5.9. Nitrogênio	39
5.10. Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)	40
5.11. Geoestatística	40
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
6.1. Atributos Físicos	41
6.2. Atributos Químicos	43
6.3. Metais Pesados	45
7. CONCLUSÃO	57
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1. INTRODUÇÃO

O uso crescente e contínuo de recursos naturais, o desenvolvimento da indústria e da tecnologia e o aumento exponencial da população mundial, são fatores que contribuem para o aumento significativo da geração de resíduos sólidos (DA SILVA et al, 2017) que precisam receber destinação adequada ao final do seu ciclo de vida, sendo este um grande problema enfrentado pela administração pública.

No Brasil nem todos os resíduos têm destinação de forma correta. No ano de 2017, 59,1% do volume de resíduos sólidos urbanos (RSU) coletado no país, foram dispostos em aterros sanitários (ABRELPE, 2017). Os resíduos dispostos na natureza sofrem decomposição e seus constituintes químicos são dissolvidos e lixiviados pela água das chuvas. Esse lixiviado formado a partir do processo de decomposição e dissolução é denominado chorume, um líquido de cor escura e fétido que, em contato com o solo, pode alterar suas características físicas, químicas e biológicas, como também das águas subterrâneas (LEITE; BERNARDES; OLIVEIRA, 2004; COSTA et al. 2015). Por possuir altas concentrações de substâncias orgânicas e inorgânicas, o chorume tem grande potencial poluidor, pois tende a sofrer escoamento superficial e chegar a lagos, rios e nascentes, assim como pode percorrer no solo atingindo as águas subterrâneas dos lençóis freáticos (MACÊDO, 2017).

Assim, a disposição incorreta de resíduos pode trazer riscos à população, já que muitos materiais que tem como destino os lixões possuem elementos tóxicos e potencialmente danosos à saúde como arsênio, cromo, níquel, chumbo, cádmio, entre outros metais, sendo encontrados em pilhas, baterias, eletroeletrônicos e outros (MUNÕZ, 2002). Solos contaminados com metais pesados podem trazer riscos significativos para outros compartimentos ambientais, como lençóis freáticos e plantações, pois em altas concentrações no solo, estes metais, podem ser transferidos ou mobilizados sob certas condições (GHAYORANEH; QISHLAQI, 2017).

No Brasil a legislação vigente sobre resíduos é a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei nº 12.305/10 (BRASIL, 2010). Esta lei é uma ferramenta importante para que o país enfrente os problemas sociais e ambientais decorrentes do manejo inadequado de resíduos. A legislação impõe

metas para o fechamento de lixões a céu aberto, priorizando a reciclagem e a reutilização, tendo como meta a disposição ambientalmente correta dos resíduos sólidos, que no cenário atual são os aterros sanitários.

Dessa forma, fez-se necessário avaliar os riscos ambientais e consequências do descarte de resíduos no vazadouro a céu aberto em Francisco Beltrão- PR, determinar a concentração de metais pesados e indicar as consequências de possível contaminação do solo com a tendência de atingir os sistemas hídricos da região comprometendo a saúde pública dos munícipes.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar os riscos ambientais como consequências do descarte incorreto de resíduos sólidos por meio da determinação de metais pesados no vazadouro a céu aberto do Bairro Água Branca, no município de Francisco Beltrão – PR.

2.2. Objetivos Específicos

Caracterizar o solo do Lixão da Água Branca por meio de ensaios físicos e químicos;

Determinar a concentração de metais pesados nas amostras de solo;

Criar um Banco de Dados das amostras coletadas no local de pesquisa e fazer sua análise geoestatística;

Identificar a migração longitudinal e latitudinal de materiais/produtos em virtude da topografia;

Indicar as possíveis consequências da contaminação por metais pesados no âmbito de saúde pública.

3. JUSTIFICATIVA

O município de Francisco Beltrão está localizado na mesorregião Sudoeste do estado do Paraná, com população estimada de 89.942 habitantes (IPARDES, 2019), dos quais 80% vivem na área urbana. Sua economia é importante para a região, sendo o segundo maior produto interno bruto (PIB) da mesma. A indústria se destaca nos setores de agroindústria, alimentício, têxtil e moveleira.

A agropecuária é uma das forças motrizes da economia local, com destaque para a produção de grãos e criação de gado leiteiro. Essas atividades são sensíveis a alterações climáticas e ambientais, tornando estudos nesse sentido importantes para a região e para a população (IBGE, 2017).

O lixão da Água Branca está localizado em área de manancial. Por ali percorre o Arroio Água Branca (Figura 1), que deságua à montante da captação de água gerenciada pela Sanepar, Companhia de Saneamento do Paraná, no Rio Marrecas, que abastece a cidade. Os antigos pontos de depósito de resíduos ficam em cotas superiores ao córrego, e existem relatos da população local de deslizamentos de taludes e escoamento de chorume para esse corpo hídrico.



Figura 1– Arroio Água Branca. Fonte: O autor, 2018.

Segundo Candiotto e Rigo (2015) a área recebia resíduos domésticos (orgânico e reciclável), industriais e de saúde gerados no município. Este fator e a falta de tratamento do chorume, já que o mesmo era dispensado em lagoas construídas sem projeto adequado, fez com que o lixão se tornasse um passivo ambiental, além do odor causado pela decomposição da matéria orgânica e a presença de vetores, que podem ser insetos, roedores ou outros tipos de animais capazes de proliferar doenças.

Por volta do ano de 1996 o lixo deslizava por uma encosta e caía diretamente no córrego Arroio Água Branca (Figura 2), neste mesmo ano o laboratório da Sanepar de Cascavel – PR analisou a água deste córrego e verificou a presença de metais pesados em níveis maiores que o permitido, o que poderia trazer riscos à saúde da população da região e adjacências (CANDIOTTO e RIGO, 2015).

Muitos estudos apontam preocupação com a contaminação de solos e águas por metais pesados. Cavallet, Carvalho e Neto (2013) avaliaram a área de deposição de RSU na cidade de Paranaguá, PR e observaram que, apesar das concentrações de metais pesados estarem abaixo do permitido, os níveis de mercúrio (Hg) se encontram próximos ao limite máximo de referência, o que gera apreensão quanto a contaminação.

Milhome et al. (2018), buscando avaliar a contaminação por metais pesados na região de um lixão no Ceará, encontrou valores de cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) acima dos valores de prevenção, mostrando que a disposição inadequada de RSU pode contaminar o solo e colocar em risco a saúde da população.

No Maranhão também foram encontrados valores altos de Zn, Pb, Hg e cádmio (Cd) em áreas de deposição de RSU, o que gera contaminação de solo e compromete a agricultura e uso residencial do local (PINHEIRO e MOCHEL, 2018).

Estudos abordando o estado sazonal da qualidade da água também foram desenvolvidos. Silva et al. (2018) observaram em seu estudo que águas subterrâneas e superficiais eram impróprias para consumo, além de alumínio (Al), Pb, ferro (Fe), Hg, coliformes e Escherichia Coli não estarem com parâmetros dentro da legislação. Ainda observaram diferenças nas

concentrações de metais e coliformes nos períodos chuvosos para não chuvosos.

Solos com baixo crescimento da vegetação tendem a ter menos cobertura superficial aumentando a velocidade de escoamento de água, predispondo o solo à erosão hídrica acelerada, e outras atividades como a pecuária e aterros (ALVAREZ et al., 2014). Os metais pesados transportados e depositados no solo se acumulam perturbando a função natural de ecossistemas comprometendo a microbiota, a flora e tornam-se uma ameaça à saúde dos animais e dos seres humanos (LÜ et al., 2018; XU et al., 2018). Alguns destes compostos são tóxicos, provocam mais alterações dos atributos do solo, quer seja por ficarem adsorvidos, ou percolados no meio atingindo sistemas hídricos ou ficarem acumulados nas folhas e outras partes comestíveis da planta (VINHAL-FREITAS et al, 2010; COSTA et al. 2015).

Assim, o trabalho se justifica em averiguar o possível potencial de impacto ambiental causado pela deposição de RSU em vazadouro a céu aberto e conseqüente comprometimento da saúde da população.



Figura 2 – Margem do arroio impactada por lixo. Fonte: O autor, 2018.

4. REVISÃO DA LITERATURA

O aumento populacional e o conseqüente aumento da geração de RSU vêm trazendo conseqüências negativas relacionadas com a disposição desses resíduos e a contaminação de solos e corpos hídricos. Por esse motivo, as áreas de disposição de resíduos sólidos devem receber a devida atenção, para que se tenha melhor controle dos níveis de poluição e a possibilidade de recuperação dessas áreas (ELIS; ZUCHETTE, 2017).

A problemática relacionada aos RSU envolve todos os níveis da administração pública, municípios, estados e União, requerendo atenção especial por parte dos gestores, para que se possam tomar medidas e implantar ações para que se reduza a geração destes resíduos e seus impactos (CARDOSO et al, 2015). Mesmo com o avanço no gerenciamento dos RSU, ainda existem desafios para que se alcance a sustentabilidade ambiental. Os municípios vêm se adequando à legislação ambiental, mas é notável que a degradação ambiental continua sendo um problema quando se diz respeito à destinação RSU (BACKES et al, 2017)

O solo é componente importante da biosfera, tem como características servir de depósito de contaminantes e controlar o transporte destes para os outros compartimentos ambientais: biosfera, atmosfera e biota (SODRÉ; LENZI; COSTA, 2001). Recebe os mais diversos tipos de espécies químicas, inclusive metais pesados que são originários tanto de fontes naturais quanto antrópicas. Contudo com a rápida industrialização e urbanização nos últimos anos fez com que a contribuição natural desses metais para o solo fosse excedida pelas fontes antrópicas em escala regional e global (GHAYORANEH; QISHLAQI, 2017).

Áreas utilizadas para a disposição final de RSU, popularmente conhecidas como lixões, são potenciais focos de poluição e influenciam de forma negativa a qualidade de vida e ambiental nas regiões sob sua influência. (OLIVEIRA et al, 2016). A população que vive perto de áreas de despejo contaminadas é afetada pelo potencial lançamento de poluentes no ar, solo e água. Muitos lixões não são impermeabilizados ou pavimentados, também a queima de resíduos é comum nestes locais (AIMAN et al, 2016)

Segundo a Associação brasileira de normas técnicas (ABNT), a partir

da Norma brasileira regulamentadora (NBR) 10004/2004 os resíduos sólidos podem ser definidos como:

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

A Lei nº 12.305/2010, que trata da PNRS, define resíduos sólidos como:

Tudo aquilo que é descartado resultante de atividades de um grupo de pessoas, sendo que a destinação final deverá ocorrer nos estados sólidos ou semissólidos, e também gases contidos em recipiente e líquido que devido a sua composição, fica proibido o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, que haja a necessidade técnica, ou ainda, dependa de tecnologia muito cara (BRASIL, 2010).

O lançamento indiscriminado de metais pesados no solo e nas águas é uma grande preocupação para com a saúde ao redor do mundo, já que suas moléculas não podem ser quebradas para formas não tóxicas e também têm efeitos de longa duração nos ecossistemas (DIXIT, 2015).

Quantificar relações gerais entre níveis de concentração de metais pesados, suas fontes e propriedades do solo, permite prever como esses metais serão afetados por suas fontes e os fatores ambientais do solo (TIAN et al, 2016).

A fim de que o meio ambiente se torne mais saudável para a humanidade, corpos hídricos e solos contaminados precisam ser reparados para ficarem livres de metais pesados e elementos traço. Existem várias técnicas de remoção desses metais, incluindo precipitação química, oxidação ou redução, filtração, troca iônica, osmose reversa, entre outros (DIXIT, 2015). Geralmente, essas providências têm limitações como a necessidade de trabalho intenso, altos custos, diferenças na microbiota nativa do solo e mudanças irreversíveis nas propriedades físico-químicas do solo (MAHAR et al, 2016). A aplicação da biorremediação para solos contaminados tem crescido, devido ao fato de que as remediações físicas e químicas podem ser falhas ou ter custos elevados (CHEN et al, 2015).

Alguns metais como Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V, e Zn são necessários em quantidades mínimas por organismos, contudo, quantidades excessivas desses elementos podem ser prejudiciais para os organismos. Metais como Pb, Cd, Hg, e As não possuem benefício algum para os organismos e assim considerados “principais ameaças” por serem danosos para plantas e animais (CHIBUIKE; OBIORA, 2014).

4.1. Francisco Beltrão

O município de Francisco Beltrão fica no Sudoeste do Estado do Paraná e apresenta território de 731,731 km², população estimada de 89.942 habitantes, densidade demográfica de 122,92 hab/km² e IDH de 0,774. Quanto à posição geográfica, apresenta 570 m de altitude, com latitude à 26 ° 04 ' 52 " S e longitude à 53 ° 03 ' 18 " W (IPARDES, 2019).

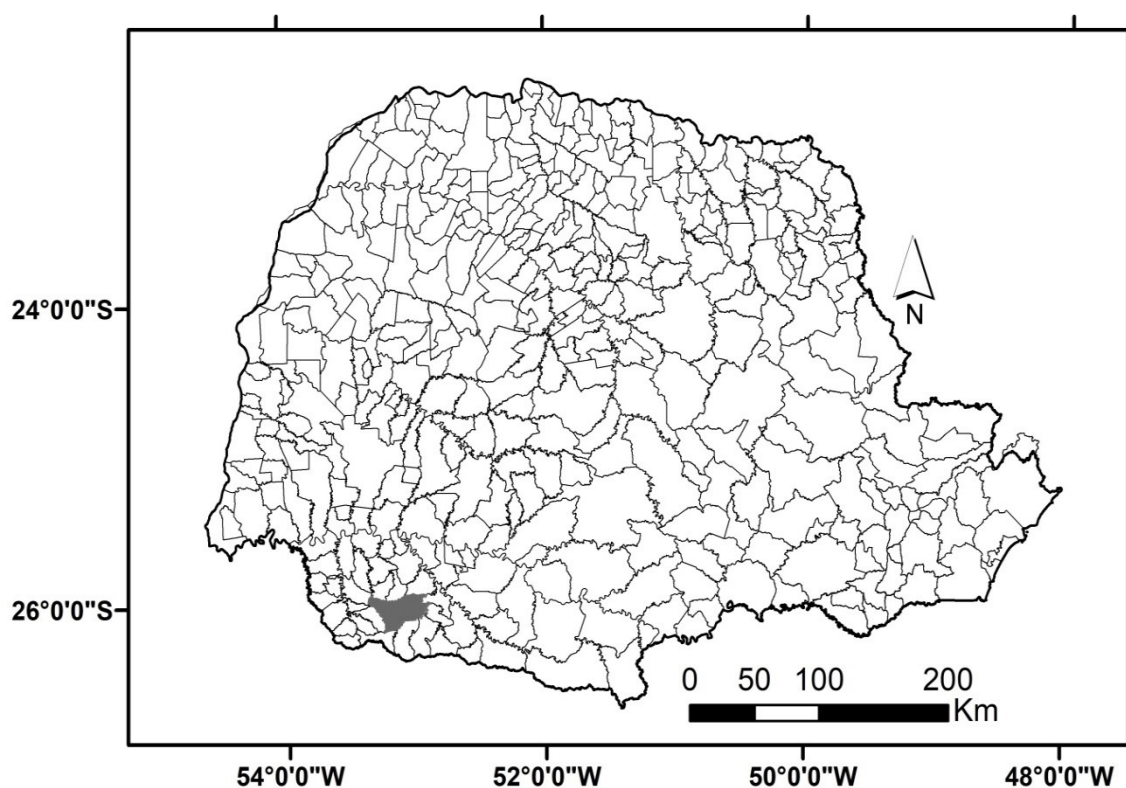


Figura 3 – Município de Francisco Beltrão. Fonte: IPARDES, 2019.

As atividades de indústria, construção civil, comércio, agropecuária e outras totalizam 3.165 estabelecimentos no município. No âmbito da saúde, o município conta com 21 unidades básicas de saúde/centros de saúde, oito

postos de saúde quatro hospitais gerais, uma unidade de pronto atendimento, entre outros estabelecimentos de saúde (IPARDES, 2019).

Dados do censo demográfico de 2010 mostram que dos 25.710 domicílios particulares permanentes, 25.601 possuíam esgotamento sanitário e 24.003 tinham o lixo coletado corretamente (IBGE, 2010). Quanto ao abastecimento de água são atendidas 34.292 unidades residenciais, comerciais, industriais, de utilidade pública e poder público, e o atendimento de esgoto para as mesmas unidades totalizou 26.115 unidades atendidas (SANEPAR, 2018).

O rio Marrecas percorre mais de 90 km no município e pertence à Bacia do Rio Iguaçu. Francisco Beltrão ocupa 64,2% do território da bacia do rio Marrecas, que abastece a cidade (FRANCISCO BELTRÃO, 2007).

Quanto ao clima da cidade, é predominantemente temperado, com verões quentes e chuvosos e invernos amenos e mais secos. A precipitação apresenta valores uniformes durante todo o ano, variando de 1400 a 1800 mm. Os meses em que mais ocorrem precipitações são março, abril e maio (PDMFB, 2006).

A geologia do município é representada por rochas basálticas e o relevo é classificado como ondulado, contando com solos de muita utilização pela boa aptidão agrícola. O declive do terreno propicia maior escoamento superficial e infiltração de água, estabilidade de encostas e erodibilidade dos terrenos, mas também controla o sistema de escoamento como rede de esgoto e canalização pluvial, que exigem 0,5% de declive. Já áreas com mais de 30% de declive não devem ser ocupadas por apresentarem inúmeros riscos (PDMFB, 2006).

Os solos se originaram da desintegração de rochas vulcânicas do planalto de Trapp, que formam solos argilosos e de profundidade ideal, caracterizando o relevo como pouco ondulado e ondulado. A maioria das lavouras está presente no tipo latossolo roxo. Além desse, fazem parte do município os solos litólicos eutróficos, terra roxa estruturada e latossolo vermelho escuro (PDMFB, 2006).

A vegetação do tipo floresta ombrófila mista é a mais encontrada em Francisco Beltrão, localizando-se em latossolos roxos com destaque para a espécie araucária angustifolia. Esse tipo de vegetação é caracterizado por

espécies resistentes ao frio (PDMFB, 2006).

O desmatamento das faixas de preservação é uma questão vista no município, que culmina com erosão e diminuição da fauna (PDMFB, 2006).

4.2. Legislação

Substâncias químicas classificadas como metais pesados são comumente encontradas no meio ambiente em níveis mais altos do que o permitido em decorrência tanto de atividades industriais quanto de descarte incorreto de rejeitos. Com a exposição prolongada a esses metais e seu potencial tóxico que leva à diversas doenças, a contaminação de solos e águas torna-se uma problemática que necessita avaliação e solução (VARDHAN, KUMAR E PANDA, 2019).

Visando a manutenção da qualidade de águas e solos e considerando que a contaminação destes afeta a saúde humana gerando doenças diversas, a resolução nº 420/2009 alterada para resolução nº 460/2013 do CONAMA determinou valores para qualidade dos solos quanto à contaminação por substâncias químicas (CONAMA, 2013). A tabela 1 apresenta os valores orientados para solos e águas subterrâneas para as substâncias analisadas no presente trabalho.

Tabela 1 – Valores orientados para solos e águas subterrâneas

Substâncias	Solo (mg.kg ⁻¹ de peso seco)					Água Subterrânea (µg.L ⁻¹)
	Referência de qualidade	Prevenção	Investigação			Investigação
			Agrícola APMax	Residencial	Industrial	
Alumínio	E	-	-	-	-	3500
Cobre	E	60	200	400	600	2000
Ferro	E	-	-	-	-	2450
Manganês	E	-	-	-	-	400
Zinco	E	300	450	1000	2000	1050

E = a ser definido pelo Estado.

- = não estabelecido.

Fonte: Resolução CONAMA N°420, 2009.

4.3. Metais Pesados

Os metais pesados são encontrados em água, ar e solo em concentrações superiores aos valores determinados. Devido às atividades industriais, seu acúmulo altera os ecossistemas e causa doenças a todos os seres vivos. Para que as consequências desse acúmulo, como envenenamento por metais pesados sejam diminuídas, legislações existentes definem as concentrações máximas permitidas nesses locais (VAREDA, VALENTE e DURÃES, 2019).

Estudos apontam que a biodisponibilidade destes metais é governada pela interação com a matéria orgânica devido à formação de complexos solúveis e insolúveis. Desta forma, estes elementos traços potencialmente tóxicos estão associados às propriedades físicas e químicas do solo, que afetam sua mobilidade, disponibilidade e impacto ambiental (ARGYRAKI et al., 2018).

4.3.1. Exposição aos metais pesados, bioacumulação e seu impacto na saúde humana.

Há três formas elementares de exposição humana aos metais pesados, e são elas oral, inalatória e dérmica e em concentrações maiores do que as permitidas, os metais pesados se tornam tóxicos, culminando com inúmeros problemas de saúde, como: diminuição de atividades cerebrais, dano pulmonar, renal, hepático, alteração na composição sanguínea e atividade de suas células, entre outros. Quando há exposição prolongada a esses elementos, doenças graves como distrofia muscular, esclerose múltipla, câncer e Alzheimer podem ocorrer (VARDHAN, KUMAR E PANDA, 2019).

As características de cada metal determinam a forma de exposição, por exemplo o cobre, solúvel em água, adentra o organismo humano por ingestão oral. Da mesma forma o mercúrio, que pela ingestão de peixes, leva à bioacumulação do metal no organismo. Quanto à exposição inalatória, essa se dá em atividades ocupacionais inalando os metais em sua forma vaporosa. Apenas alguns metais conseguem ultrapassar a barreira da pele (VARDHAN, KUMAR E PANDA, 2019).

Algumas das formas de exposição a esses elementos se dá em

trabalhadores de indústrias, atividades agrícolas, mineração e fundição, e na população em geral, se dá pelo ar e água, acarretando sérios problemas de saúde. Os metais pesados limitam atividades proteicas e enzimáticas ao induzir o estresse oxidativo, bem como agem nas vias de sinalização, alterando a expressão de DNA e a homeostase dos sistemas (KIM, KIM e KUMAR, 2019).

O mecanismo de bioacumulação dos metais pesados se inicia quando esses elementos adentram o sistema aquático por meio de águas residuais industriais, uso doméstico e escoamento agrícola e dessa forma entram na cadeia alimentar, levando à toxicidade aos biosistemas (VARDHAN, KUMAR E PANDA, 2019).

Alguns estudos utilizam espécies marinhas como bioindicadores de metais pesados, como o de Marengoni et al. (2013), onde foi encontrado alto nível de cádmio, chumbo e crômio, elementos tóxicos e poluentes que se bioacumulam na cadeia alimentar.

4.3.2. Cobre

O cobre é um micronutriente necessário para a existência de seres vivos, já que é essencial para o funcionamento correto de enzimas que transportam oxigênio, além de ter papel no fortalecimento de tendões e cartilagens (VARDHAN, KUMAR e PANDA, 2019), porém, quando em concentrações acima do limite permitido, torna-se tóxico (RANI et al., 2018).

Este elemento penetra no ambiente a partir de sua utilização em indústrias, uma vez que seu uso é comum para diversos fins, como confecção de chapas, fios, cabos, discos, baterias, chips eletrônicos, na indústria de fertilizantes, papel e celulose, entre outros (ROCIO et al., 2012; LABIDI et al., 2016).

A ação corrosiva da água em tubulações que contém cobre faz com que seja liberado nos abastecimentos de água potável, e suas concentrações variam de acordo com o tempo em que a água esteve nos tubos. Essas concentrações intervêm no gosto da água e coloração de roupas, mas mesmo assim, concentrações de 2 mg.L^{-1} são aceitáveis (WHO, 2017). Na crosta terrestre, apresenta concentração em torno de 50 partes por milhão (ppm) (ROCIO et al., 2012).

O limite inferior da ingestão oral de cobre é de $20 \mu\text{g Cu.kg}^{-1}$ de peso corporal por dia, sendo que, quando abaixo do esperado, pode causar anemia, problemas ósseos e cardiovasculares, diminuição dos níveis de sinapses, dopamina e mielinização imperfeita no tronco cerebral e medula espinhal (WHO, 1998). Quanto ao limite superior, a ingestão de 10mg por dia de cobre já é suficiente para causar doenças gastrointestinais (WHO, 2017). Além disso, quando a concentração de cobre no solo excede $60\text{--}125 \text{ mgkg}^{-1}$, ele se torna tóxico também para plantas influenciando negativamente no crescimento da cultura, rendimento, desequilíbrio nutricional, alterações no processo biológico, fisiológico e morfológico representando, assim, uma ameaça à segurança alimentar, saúde humana e ambiente (NAPOLI et al., 2019; DE CONTI et al., 2019).

4.3.3. Zinco

O zinco é um metal presente na crosta terrestre e seus compostos são largamente utilizados na indústria farmacêutica, têxtil, automobilística, cerâmica, entre outras.

A forma mais comum de emissão desse metal é por erosão e o seu transporte na atmosfera depende do tamanho das partículas. Seus níveis no ar ficam em torno de 10 a 100 ng/m^3 e em áreas urbanas de 100 a 500 ng/m^3 , e se torna maior nos arredores de indústrias. No solo, sua concentração média é de 300 mg/kg de peso seco. Já nas águas subterrâneas varia de 10 a $40 \mu\text{g/L}$, no mar entre 0,002 e $0,1 \mu\text{g/L}$ e em águas superficiais é menor que $10 \mu\text{g/L}$ (CETESB, 2017b).

É raro que se tenha concentrações de zinco maiores que $0,1 \text{ mg/L}$ em água potável, mas esse valor pode ser mais elevado quando o elemento está presente nos encanamentos antigos. Em concentrações superiores a $3\text{--}5 \text{ mg/L}$, o zinco dá um sabor adstringente para a água, formando uma película gordurosa quando em ebulição (WHO, 2017).

O zinco tem papel essencial e tóxico aos organismos biológicos, portanto estes precisam manter a homeostase para regular a detecção, concentração, transporte e distribuição do elemento, a fim de que ele não exerça papel tóxico. Porém, ainda é difícil quantificar o limiar entre falta e

excesso de zinco ao organismo (WHO, 2017).

Embora não esteja envolvido no estresse oxidativo, o zinco iônico livre tem grande capacidade de matar neurônios e células da glia. Quando em concentrações altas no cérebro, esse elemento é considerado pró-convulsivo, já em baixas concentrações, é citotóxico. Seu papel no organismo vai desde a regulação da função imunológica, sexual e neurossensorial. Além disso, enzimas e proteínas necessitam desse elemento para que sua função ocorra normalmente (WHO, 2017).

A exposição por ingestão oral (sais de zinco) e inalatória (fumaça de indústrias com óxido de zinco) podem ter consequências à saúde que vão desde vômitos, diarreia, comprometimento pulmonar, renal e hepático, sistema nervoso central, até a morte. Outras formas de exposição ao zinco se dá pela pele, que gera efeitos corrosivos, ulceração, bolhas e cicatrizes permanentes, e ocular, com dor, eritema, ulceração de córnea, glaucoma e até casos de catarata (NRIAGU, 2011).

Os alimentos marinhos contêm concentrações maiores de zinco, cerca de 10-50 mg/kg peso úmido, enquanto que frutas e legumes apresentam níveis menores que 5 mg/kg (CETESB, 2017b).

4.3.4. Manganês

O manganês é um metal essencial utilizado na fabricação de aço, baterias, indústria química, e como fertilizante e pode se apresentar em forma de partículas no solo e ar como consequência de atividade industrial, erosão de solo, entre outros. Além disso, está presente na água geralmente em grandes concentrações, tendo capacidade de acumular-se em organismos aquáticos, gerando toxicidade para o meio ambiente e saúde humana. O valor limite para água potável é de 0,1 mg/L. (CETESB, 2018b; YU et al., 2019). Estudo de Santos et al. (2017) demonstra a importância do elemento para plantas, mas frisa que níveis aumentados também causam efeitos tóxicos às plantas, como formação de áreas de necrose e hipertrofia da epiderme adaxial.

Sua importância para a homeostase do organismo humano se dá pela ativação de enzimas necessárias para diversos processos fisiológicos, como síntese de glicosaminoglicanos, ativação de enzimas antioxidantes, controle do

metabolismo do colesterol e regulação da glicose, e é recomendada a ingestão de 1 a 5mg por dia. Porém, quando em altas concentrações, o manganês desempenha um papel neurotóxico, através da inabilidade do Sistema Nervoso Central de liberar dopamina e da perda de neurônios, afetando principalmente a qualidade dos movimentos das pessoas expostas. Sua contaminação ocorre pela exposição ambiental ou ocupacional que é gerada por atividades industriais e humanas (NASCIMENTO e GONZALEZ, 2018). A exposição crônica de trabalhadores à poeira e aerossóis com concentrações elevadas do elemento causam sintomas como fadiga, perda do apetite, náusea, cefaleia, tosse, insônia e pneumonia química (CETESB, 2018b).

4.3.5. Ferro

O ferro é um elemento essencial à vida, mas que pode ser tóxico ao corpo humano quando em excesso, levando ao à superprodução de espécies reativas de oxigênio e modificando a expressão gênica e consequente codificação de proteínas (ALEXANDRE et al., 2012; ISIDORI et al., 2018). Os sintomas mais comumente observados por sua intoxicação são dor abdominal, náusea, letargia, desidratação diarreia e vômitos, e apesar de ser bem regulado no organismo, a toxicidade pode ocorrer por excesso de transfusão, overdose acidental, condição genética e terapia com ferro em excesso. Sua exposição no ambiente se dá pela mineração e atividades industriais, corrosão de tubulações, entre outros (KIM, KIM & KUMAR, 2019).

A ingestão máxima de ferro recomendada pela OMS é de 0,8 mg/kg de peso, já na água, concentração acima de 0,3 mg/L alteram o sabor e aspecto da mesma (WHO, 2008).

Este elemento é amplamente encontrado nos solos, porém sua disponibilidade é baixa, não trazendo grandes danos às plantas. Nelas, o ferro exerce função metabólica e participa do processo de fotossíntese (ALEXANDRE et al., 2012). Mas em locais de extração de ferro, a concentração se eleva, provocando toxicidade para plantas, reduzindo seu crescimento e produtividade (JUCOSKI et al., 2016).

4.3.6. Alumínio

O alumínio é o terceiro elemento em maior quantidade na crosta terrestre, ocorrendo no ambiente de forma natural, combinado com outros elementos ou complexo com matéria orgânica (KLEIN, 2019; CETESB, 2017c). Seu uso ocorre na construção civil, fabricação de ligas metálicas, embalagens para alimentos, indústria automobilística, elétrica e eletrônica. Seus sais são utilizados no tratamento da água como coagulantes e seus compostos empregados em antiácidos e adstringentes. (CETESB, 2017c).

A exposição ao alumínio é inevitável, já que este encontra-se no nosso organismo. (EXLEY, 2016). O trato respiratório e a pele barram a entrada do alumínio na corrente sanguínea, mas contaminação de fluidos via parenteral ou ingestão de alimentos contendo o elemento em pacientes com insuficiência renal levam ao acúmulo em ossos, baço, rim e fígado (KLEIN, 2019). Além disso, trabalhadores produtores de alumínio têm mostrado maior incidência de câncer de pulmão e bexiga, além de estudos sugerirem associação do Alzheimer com a presença de alumínio na água. Diante disso, em água potável a concentração máxima permitida do metal alumínio é de 0,2 mg/L (CETESB, 2017c).

Em solos ácidos que cultivam a produção de tomates e pimenta, por exemplo, o alumínio limita a produtividade através da redução de absorção de nutrientes e do crescimento, destruição da estrutura celular e supressão da divisão das células (JONES e RYAN, 2017; HE, LI e HE, 2019).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Área de estudo

A área de estudo deste trabalho é localizada nas margens da rodovia PR 483, km 01, no atual bairro Água Branca, município de Francisco Beltrão – PR. Esta área por sua vez, serviu como depósito de resíduos sólidos por mais de 15 anos; foi adquirida em 1985 pela prefeitura municipal e teve suas atividades encerradas no ano de 2000. No mesmo ano a municipalidade iniciou as atividades do atual aterro sanitário, localizado na Comunidade Menino

Jesus, que continua recebendo os RSU do município até os dias atuais.

5.2. Coletas das amostras

As amostras de solo foram coletadas no bairro Água Branca (Figura 4), no município de Francisco Beltrão, nos meses de outubro e novembro do ano de 2017. Coletaram-se amostras em 20 pontos distintos, em duplicatas e triplicatas (no mesmo ponto) de acordo com o volume de solo disponível, na área de influência do lixão, coordenadas geográficas centrais 26° 6'37.06"S 53° 3'30.83"O, área esta que fica nas cotas inferiores ao lixão e superiores ao córrego Água Branca, com uma diferença de 80 metros de altitude entre o ponto mais alto e o ponto mais baixo. O tipo de solo do local é o Latossolo Vermelho Distroférico conforme mapa disponibilizado pelo Instituto Paranaense de Assistência Técnica e Extensão Rural (EMATER,1999), recoberto por floresta em grande parte da área de amostragem e apenas quatro das vinte amostras foram obtidas e área de pastagem.

Para o comparativo foi amostrado um ponto distante a 350 metros em linha reta onde se determinou como sendo fora desta área de influência, servindo como *background* (Figura 4), localizado aos fundos de uma moradia e próximo a uma área de floresta. A área de coleta foi delimitada depois de visita *in loco*, sendo avaliada como mais acessível e de área suficiente (63.900 m²) para a extração de amostras necessárias para o presente estudo.

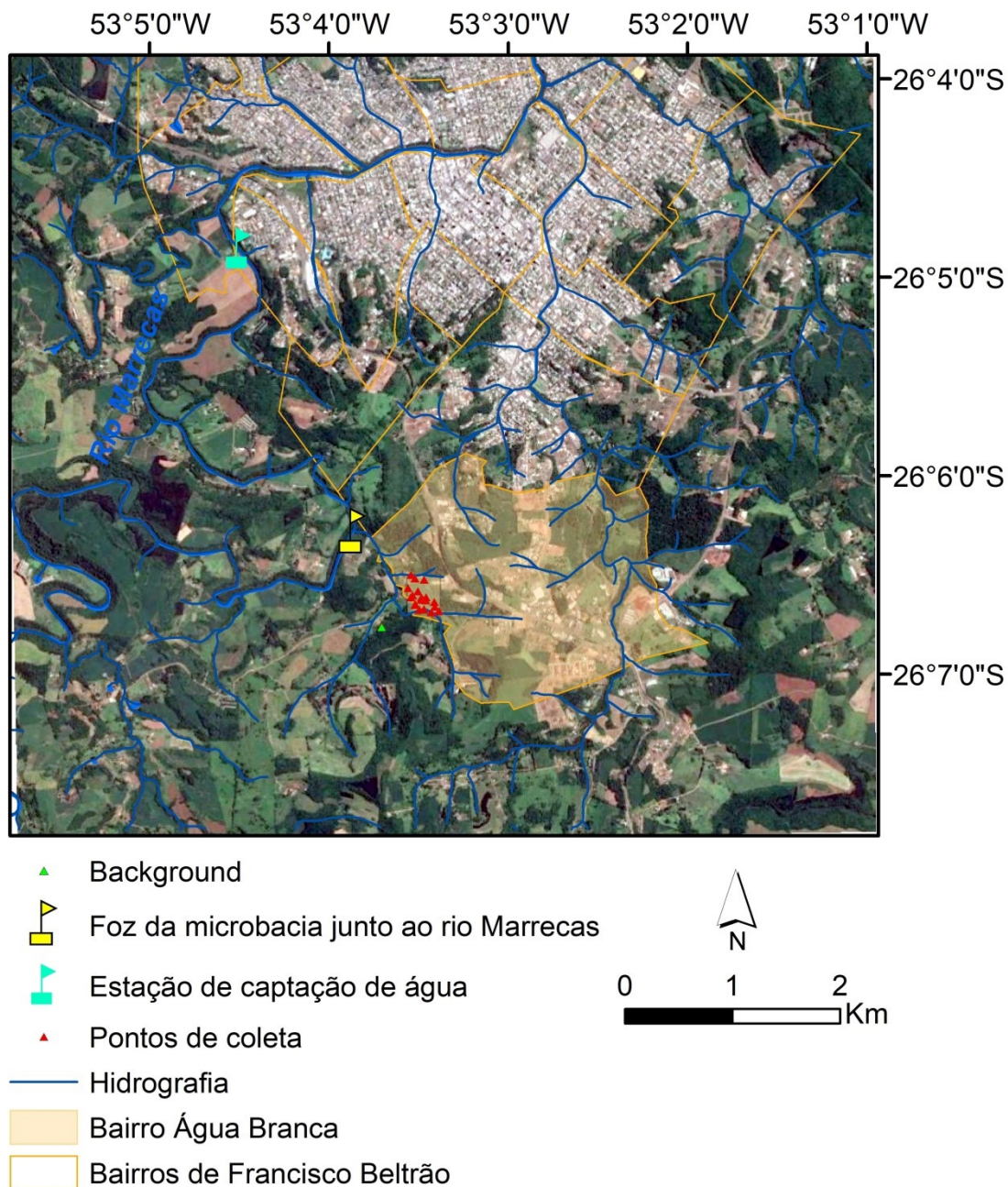


Figura 4 – Localização do Lixão Fonte: Google Earth

Foram amostradas três porções para cada um dos 20 pontos e cinco porções para o ponto fora, utilizou-se o método transecto, onde cada um dos pontos do ziguezague se distanciou 1 metro entre si. Utilizou-se uma enxada e pá para a retirada superficial da vegetação, trado holandês para retirada das amostras do horizonte A (0-20 cm) e posterior escavação até atingir 20 cm de profundidade para coleta de amostras indeformadas.

O horizonte A do solo é a parte superficial caracterizado por matéria

orgânica, maior atividade de microbiológica e onde ocorre o contato direto com os resíduos depositados sobre o mesmo. Os metais tendem a acumular-se no horizonte superficial dos solos e dependendo as interações químicas e físicas que poderão sofrer percolam para partes mais internas, isto pode levar dezenas ou centenas de anos. Assim investigou-se no horizonte mais superficial (0 – 20 cm) a concentração destes metais pesados e o quanto as propriedades físicas e químicas do solo influenciaram em suas mobilidades.

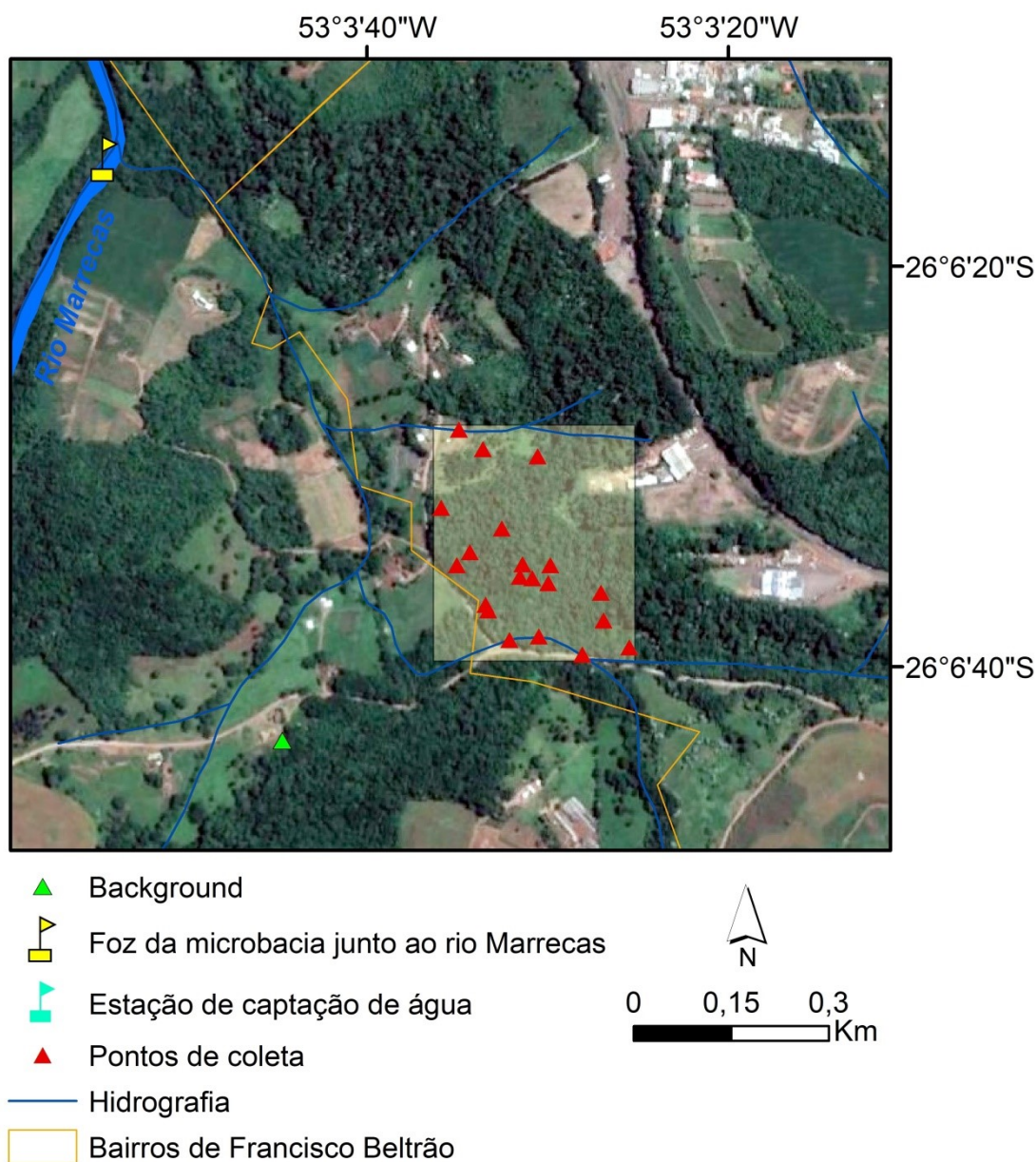


Figura 5 – Pontos de Coleta. Fonte: O autor, 2019

Com o auxílio do extrator e um martelo, coletaram-se as amostras de solo com anéis de aço (4 x 6 cm) em cada um dos pontos estabelecidos. Retirou-se o excesso de solo na parte externa do anel e embrulhou-se em papel alumínio, o solo retirado com o trado foi armazenado em potes e devidamente marcado com o número do ponto a qual pertencia. As amostras, tanto as deformadas quanto as indeformadas, foram coletadas em duplicatas e triplicatas de acordo com a conveniência da pesquisa. No ponto de referência (*background*), fora da área de influência do lixão, foram retiradas cinco amostras indeformadas e cinco deformadas.

Na Figura 6 podemos visualizar o local exato de coleta de cada amostra, onde os pontos de 1 a 4 foram coletados em área de pastagem e os demais em área de floresta. A Figura 7 demonstra o gradiente de declividade do local de amostragem, onde a altitude em relação ao nível do mar varia entre 550 e 630 metros, com range de 80 metros.

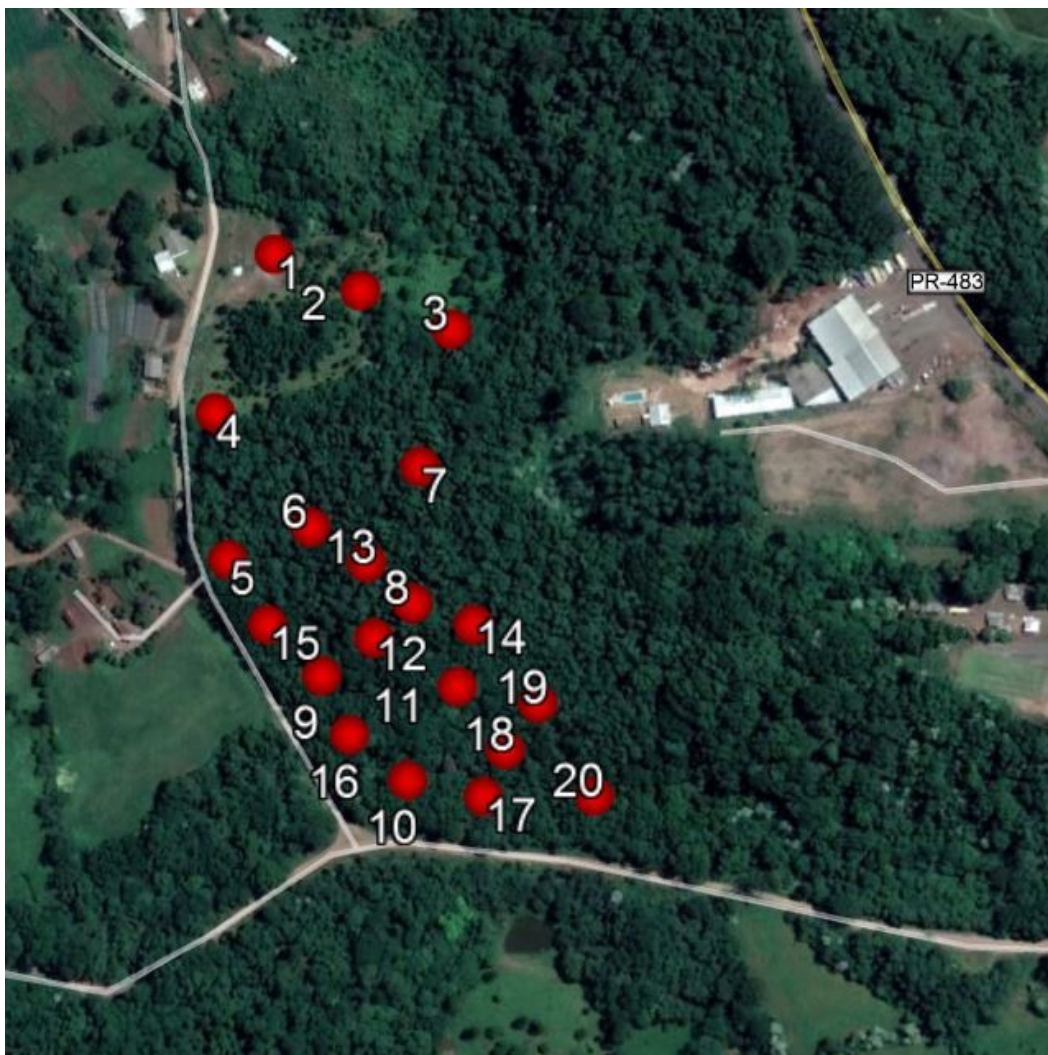


Figura 6 – Locais de coleta. Fonte: O autor, 2019

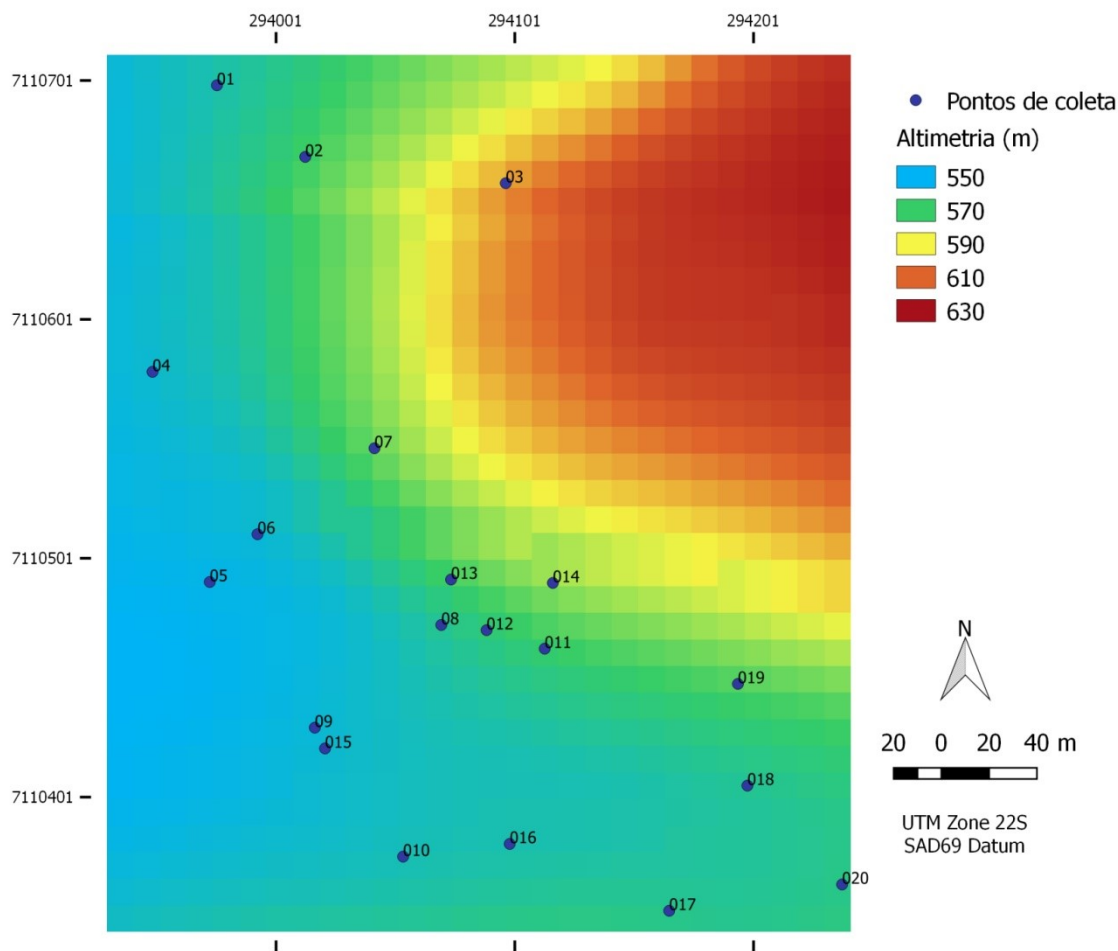


Figura 7 – Gradiente de declividade. Fonte: O autor, 2019.

5.3. Densidade

A análise foi efetuada de acordo com o manual de métodos de análise de solo da EMBRAPA (2017). Os anéis de aço foram previamente marcados alfanumericamente, pesados e com seus valores anotados. Com o auxílio paquímetro, obteve-se o diâmetro e a altura de cada um dos anéis e calculou-se o volume para cada um (equação 2).

Depois de efetuada a coleta das amostras, pesou-se cada uma destas, e colocando-as em estufa à 105°C. Após 24 horas retirou-se as amostras da estufa, deixou-as esfriar por duas horas no dessecador, à fim de minimizar os erros, e as pesou novamente até a estabilização da massa. Por fim calculou-se a densidade de cada uma (equação 1).

$$Densidade (g/cm^3) = \frac{P_{amostra\ seca\ a\ 105^{\circ}C}}{Volume\ do\ anel} \quad \text{Equação 1}$$

$$Volume\ do\ anel = r^2 \times h \times \pi \quad \text{Equação 2}$$

Onde: r - raio do anel;

h - altura;

$\pi = 3,1415$

5.4. Umidade Higroscópica e Natural

5.4.1. Umidade Natural

Realizou-se o ensaio conforme o disposto na norma NBR 6457/1986 - ABNT. Neste retirou-se o solo dos anéis e transferiu-se para placas de petri previamente marcadas e pesadas, posteriormente secou-se o solo em estufa a 105° C por 24 horas. Após seca, a amostra esfriou por 120 minutos em dessecador e foi pesada até atingir massa constante. A partir da massa seca calculou-se a porcentagem de umidade natural deste solo conforme a equação 3:

$$H \% = \frac{P_{cápsula\ mais\ solo\ úmido} - P_{cápsula\ mais\ solo\ seco}}{P_{cápsula\ mais\ solo\ seco} - P_{cápsula}} \times 100$$

Equação 3

5.4.2. Umidade Higroscópica

Este ensaio foi realizado na sequência do ensaio de Umidade Natural. Cada amostra previamente seca em estufa passou um período de 24 horas em bancada e pesada ao fim desse período para verificação da capacidade de retenção de umidade do ar. O cálculo se dá pela equação 3.

5.5. pH

O pH das amostras foi medido com peagâmetro digital. Para tal, o aparelho foi previamente calibrado com soluções padrão pH 4,00 e pH 7,00.

O procedimento adotado foi o descrito no manual de análises (EMBRAPA, 2017), onde se faz uma solução solo/líquido, neste caso utilizou-se KCl 1 molar para a abertura das amostras.

Colocou-se 10g de solo em um becker previamente marcado, em seguida adicionou-se 25 mL da solução de KCl e agitou-se com bastão de vidro por 5 minutos. Depois de uma hora de descanso das amostras, mediu-se o pH em duplicata.

5.6. Limite de Liquidez (LL)

De acordo com a NBR 6459, peneirou-se 100 gramas de cada uma das amostras dos potes, as quais foram previamente uniformizadas e secas em bancada.

Posteriormente calibrou-se o aparelho Casagrande de acordo com as recomendações da NBR 6459. Adicionou-se as 100 gramas, previamente peneiradas em peneira de malha quadrada nº 40, em uma cápsula de porcelana e acrescentou-se água até à formação de uma massa homogênea. Para uma maior precisão do ensaio recomenda-se segurar a concha do aparelho Casagrande com a palma das mãos por baixo, a seguir com o auxílio da espátula espalha-se aproximadamente 30 mL da massa homogênea na cápsula do aparelho, moldando-a para que a parte central obtenha a espessura de 1cm.

Com auxílio do cinzel fez-se uma ranhura na parte simétrica da amostra, após encostou-se a concha sobre a plataforma de apoio e se fez uma sequência uniforme de giros no apoio do aparelho. Os golpes foram dados a uma velocidade constante de duas rotações por segundo, concentrando-os entre 18 e 40 vezes até o fechamento da canelura inferior em cerca de 1 a 1,3 cm. Ao atingir estes tamanhos de canelura, retirou-se parte da amostra e colocou-se na cápsula previamente pesada e com valor anotado, em seguida, levou-se a estufa por 24 horas para obter-se a umidade. O ensaio foi repetido

por mais três vezes. A partir dos dados obteve-se à equação da reta pelo gráfico do número de pancadas pela umidade, e consecutivamente o valor do limite de liquidez.

5.7. Limite de Plasticidade (LP)

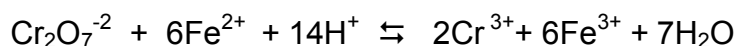
Após o ensaio de determinação do teor de liquidez a amostra que sobrou foi utilizada para o ensaio de determinação do teor de plasticidade, de acordo com a NBR 7180. Retirou-se uma porção da amostra proveniente da cápsula do aparelho Casagrande e fez-se a modelagem do mesmo semelhante a uma bolinha. Comprimiu-se a bolinha de solo sobre papel pardo (o ideal seria a placa de vidro), até formar um bastão cilíndrico de três a quatro mm de diâmetro e que comece a “quebrar/rachar”. Repetiu-se este procedimento por mais duas vezes para cada uma das amostras analisadas. Os bastões formados foram colocados em placas de petri correspondentes (com sua massa previamente anotada) e levados à estufa à 105°~110° C por 24 horas para obter-se a umidade.

5.8. Carbono Orgânico e Matéria Orgânica

O procedimento empregado seguiu o mesmo padrão das análises utilizadas no laboratório de solo, água e plantas da EMBRAPA, também é conhecido com Método de Walkley-Black. Tem por objetivo a determinação dos teores de carbono orgânico do solo.

Neste método, o C do solo foi oxidado por uma solução oxidante, assumindo-se que todo o C do solo esteja em um estado de oxidação zero (C⁰), com a utilização de dicromato (Cr₂O₇⁻²) em meio ácido como oxidante.

A dosagem é feita por meio da titulação do dicromato remanescente da oxidação quando este é colocado em excesso. A titulação do dicromato foi feita com uma solução de ferro reduzido (FeSO₄.7H₂O) em meio ácido, utilizando como indicador difenilamina conforme a reação:



Para a realização do procedimento, preparou-se previamente as soluções necessárias conforme descrito no manual de análises da EMBRAPA (2017), sendo as soluções:

a) Dicromato de potássio: Após secagem foi levado 100g de $K_2Cr_2O_7$ para estufa, por duas horas em temperatura de 100/110 °C, e resfriado por uma hora. Pesou-se 98,06g de $K_2Cr_2O_7$ seco, e foi adicionado uma pequena quantidade de água destilada para dissolução. Posteriormente a solução foi avolumada com água destilada em balão volumétrico de 2000mL, para que o reagente ficasse em uma concentração de 0,167 mol/L.

b) Sulfato ferroso amoniacal: Foi pesado 196,08g do sal e dissolvido em pequeno volume de água destilada, sendo transferido para um balão volumétrico de 2000 mL. Adicionou-se 10 mL de ácido sulfúrico concentrado (95%) e avolumou-se com água destilada. A solução adquirida fica em uma concentração de 0,25 mol/L.

c) Difinilamina em ácido sulfúrico: Foram pesados 0,5g de difenilamina 0,5% e dissolvido em 20 mL de água destilada. Após, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e avolumada com ácido sulfúrico concentrado (95%). Para adicionar o ácido sulfúrico, é apropriado efetuar o procedimento em banho-maria com água gelada em razão da reação exotérmica que é produzida. A solução obtida de difenilamina 0,5% em ácido sulfúrico é de concentração 1:4.

Primeiramente foi feito uma prova em branco para verificação da concentração do sulfato ferroso amoniacal devido a sua instabilidade. Foi pipetado 10 mL de dicromato de potássio 0,167 mol.L⁻¹ para um erlenmeyer de 500 mL, em seguida adicionou-se 20 mL de ácido sulfúrico concentrado, agitou-se a solução por um minuto e foi deixado em repouso durante trinta minutos para resfriar, em seguida foi adicionado 150 mL de água destilada, 5,0 mL de ácido Fosfórico a 95% e 0,5 mL de difenilamina a 5% em ácido sulfúrico 1:4. Titulou-se a solução com o sulfato ferroso amoniacal até o ponto de viragem que é indicado por uma cor verde esmeralda.

Os procedimentos a seguir foram feitos em 42 repetições, para contemplar as vinte e uma amostras de solo em duplicata. Pesou-se aproximadamente 30 g de cada amostra e foi anotado. As amostras foram

levadas para estufa regulada a 65 °C durante 48 horas, após retirada e resfriamento à temperatura ambiente, o material foi pesado. Determinou-se a percentagem de matéria seca utilizando a seguinte fórmula:

$$U\% = [(Ms - Mu) / Ms] \times 100, \text{ onde:} \quad \text{Equação 4}$$

U% = Percentagem de matéria seca

Ms = Matéria Seca (saindo da estufa)

Mu = Matéria Úmida (antes de entrar na estufa)

O solo foi moído e passado em peneira de 50 mpp, em seguida pesou-se 0,2000 g da amostra com precisão até a quarta casa decimal, e colocada em um erlenmeyer 250 mL. Adicionou-se 20 mL da solução de dicromato de potássio numa concentração de 0,167 mol.L⁻¹, em seguida 40 mL de ácido sulfúrico concentrado, com cautela e dentro da capela de exaustão pois houve a liberação de calor. O erlenmeyer foi agitado manualmente durante um minuto e em seguida deixado em repouso durante trinta minutos. A solução foi diluída 1:5, ou seja, acrescentou-se 100 mL de água, pois foi utilizado 20mL da solução de dicromato – 1N, da solução diluída foi pipetado 50ml e transferida para um erlenmeyer 500mL, foi adicionado 150mL de água destilada, 10mL de ácido fosfórico a 95% e 1,0 mL de difenilamina a 5% em ácido sulfúrico 1:4. Finalizando, foi titulado com sulfato ferroso amoniacal 0,2500N até mudança da cor laranja para verde esmeralda.

Tendo o resultado final, pode-se executar o cálculo do teor de carbono orgânico, conforme a equação:

$$\%C = \frac{(\text{meq.g de Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{meq.g de Fe}^{2+}) \times 0,003 \times (\% \text{ de umidade}) \times \text{fd}}{P}$$

Equação 5

meq.g de Fe²⁺ = Volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação x molaridade determinada pela prova em branco.

% de umidade = Percentagem de matéria seca da amostra.

P = peso da amostra tomado para oxidação.

fd = fator de diluição, utilizado 5,0.

Para o cálculo da matéria orgânica é considerado que o solo tenha 58 dag.kg⁻¹ ou g.dm⁻³, sendo assim a matéria orgânica caracteriza-se como:

$$\text{Teor de matéria orgânica} = C \times 100/58 \text{ g.kg}^{-1}$$

Equação 6

Os cálculos também são baseados no método Walkley-Black, com o auxílio do manual de métodos de análise de solo da EMBRAPA

5.9. Nitrogênio

O Método de Kjeldahl é baseado no método descrito por J. Kjeldahl em 1883. Foram feitas algumas alterações com o intuito do aumento da sensibilidade e exatidão do método. Neste método, o nitrogênio (N) da amostra foi reduzido a amônio (NH₄⁺) pela digestão com ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado.

Para a realização do procedimento, preparou-se previamente as soluções necessárias conforme descrito por Tedesco (1997), sendo a soluções de hidróxido de sódio a 10M, mistura da digestão, indicador ácido bórico e ácido sulfúrico 0,025M.

Das amostras foi utilizado aproximadamente 0,5g, em seguida, nas amostras foi adicionado 1mL de H₂O₂ a 30%, 2mL de H₂SO₄ e esperou-se durante 15 min para o resfriamento da solução; À solução acrescentou-se 0,7g da mistura de Digestão (100g de Na₂SO₄, 10g de CuSO₄.5H₂O e 1g de selênio metálico).

As soluções foram colocadas no bloco digestor, e após a temperatura alcançar 100°C a cada 10min aumentou-se a Temperatura em 10°C, em até o Bloco estabilizar-se em 250°C (em 200°C a solução começou a volatizar em grande quantidade), após 20min a temperatura foi modificada para 260°C, as partículas envolvida pelo gás adquiriram uma coloração avermelhada (o bloco digestor nesse momento marcava uma variação de 6°C) ao alcançar a temperatura de 300°C a solução apresentou caráter esverdeado em 315°C, manteve-se a 320°C por 3hs após isso o aparelho foi desligado.

Após o resfriamento do mesmo foi adicionado 5mL de água destilada e agitou-se. Transferiu-se quantitativamente para um frasco de destilação de

100ml utilizou-se 20mL de água destilada. O frasco de destilação foi conectado ao destilador fracionado e em seguida foi adicionado vagorosamente pelo funil 10mL de NaOH 10M. A solução foi destilada em 5mL de indicador ácido bórico. Após coletar aproximadamente 40mL de destilado interrompeu-se a destilação e titulou-se com H_2SO_4 0,025M. O procedimento foi realizado para cada uma das 21 amostras de solo.

5.10. Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

Este ensaio teve como princípio a leitura da intensidade de absorção da radiação eletromagnética de uma fonte primária de radiação, por átomos gasosos em seu estado fundamental. Sendo assim foi possível fazer a leitura de alguns metais pesados presentes nas amostras de solo. As amostras foram encaminhadas para um laboratório particular, onde sofreram a extração e posterior leitura dos elementos.

O aparelho utilizado foi o Espectrofotômetro de Absorção Atômica GBC Savanta.

5.11. Geoestatística

A geoestatística provê um método para a análise das propriedades espaciais e temporais em um determinado banco de dados, e um método de interpolação entre os pontos (VIEIRA et al, 1983).

Devido ao fato da amostragem estar distribuída espacialmente no terreno, sua representação pode ser modelada pelo método de Ponderação pelo Inverso da Distância (IDW), interpolando-se os pontos amostrais com intuito de avaliar a tendência de distribuição dos valores e parâmetros avaliados.

No método IDW de interpolação, as amostras de pontos são pesadas durante a interpolação de acordo como a influência de um ponto relativo a outro declina com a distância a partir de um ponto desconhecido que você quer criar. A Ponderação é atribuída a pontos amostrais através da utilização de um coeficiente de ponderação que controla como a influência da ponderação irá diminuir a medida que a distância a partir do ponto desconhecido aumenta. (QGIS, 2009)

Para a coleta de amostras foi utilizado o método de amostragem

aleatória simples, sendo assim, a geoestatística possibilitou a estimativa para avaliação de risco para áreas não amostradas no entorno das amostras realizadas.

O software utilizado para a aplicação do método Ponderação pelo Inverso da Distância (IDW) foi o QGis®, software de geoprocessamento grátis de fonte livre, utilizado neste estudo para a criação e organização do banco de dados da área de estudo, além da aplicação do método geoestatístico e a criação dos mapas de predição.

Para o georrefenciamento dos pontos fora utilizado o software Global Mapper®, software de geoprocessamento, muito utilizado para o processamento de imagens e como sistema de informações geográficas (SIG), neste caso fora empregado no processamento de imagens de satélite e confecção de mapas.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Atributos Físicos

Para a caracterização do solo da área de amostragem foram efetuados ensaios físicos, por meio destes se determinou densidade, umidade natural e higroscópica, limites de liquidez e plasticidade ponto a ponto, conforme a tabela 2:

Tabela 2 – Parâmetros físicos em cada ponto de coleta

Amostra	Densidade (g.cm ⁻³)	Umidade N. (%)	Umidade H. (%)	L.L.	L.P.
1	1,15	40,68	4,89	48,07	
2	1,27	27,73	2,87	49,60	35,86
3	0,92	36,96	2,90	48,98	40,19
4	1,21	30,09	3,52	40,69	39,65
5	1,00	35,38	5,55	46,29	37,94
6	1,04	32,54	4,70	44,41	39,34
7	0,79	35,95	5,47	52,44	33,20
8	0,89	36,67	4,55	49,77	41,11
9	0,89	37,60	7,20	61,58	49,81
10	1,09	34,71	4,99	50,00	40,52
11	0,90	36,39	3,34	41,78	38,33
12	0,92	38,43	3,24	43,72	34,94
13	0,95	37,07	3,80	46,02	35,35
14	0,89	38,48	3,45	47,96	41,59
15	1,09	36,51	5,85	44,24	54,50
16	1,16	31,32	4,28	46,17	41,70
17	0,83	76,63	4,78	49,01	43,90
18	1,03	38,30	3,87	49,55	41,57
19	0,96	42,99	3,97	58,63	41,56
20	0,96	42,92	4,22	39,01	33,76
Background	1,08	37,86	4,80	51,22	39,47

Fonte: O autor, 2019.

A densidade mínima foi de 0,79 g.cm⁻³ no ponto 7, o qual está localizado em cota mais elevada próxima de onde havia depósito de resíduos sólidos, e máxima de 1,27 g.cm⁻³ no ponto 2, situado em área de pastagem em cota intermediária, a densidade média de 1, possivelmente por se tratar de solo com características de um solo argiloso. A umidade natural apresentou mínimo de 27,73% no ponto 2 situado na área de pastagem em cota intermediária e máximo de 76,63% no ponto 17, este por sua foi amostrado dentro do antigo leito do córrego água branca, a média encontrada foi 38,37. A umidade higroscópica obteve mínimo de 2,87% e máximo de 7,20% nos pontos 2 e 9, respectivamente, com média de 4,37%. Quanto ao limite de liquidez, o valor mínimo foi 39,01 no ponto 20 e máximo 61,58 no ponto 9, com média de 47,81. O LP mostrou valor mínimo de 33,20 no ponto 7 e máximo de 54,50 no ponto 15, e média de 40,25, conforme a tabela 3:

Tabela 3 – Dados estatísticos dos parâmetros físicos

Dados Estatísticos	Densidade (g.cm ⁻³)	Umidade N. (%)	Umidade H. (%)	LL	LP
Média	1,00	38,37	4,37	47,81	40,25
Mediana	0,96	36,81	4,28	47,96	40,19
Desvio padrão	0,13	9,79	1,07	5,56	5,21
Variância da amostra	0,02	95,75	1,14	30,91	27,18
Mínimo	0,79	27,73	2,87	39,01	33,20
Máximo	1,27	76,63	7,20	61,58	54,50

Fonte: O autor, 2019.

Comparando-se com o ponto de referência (*background*), a média dos valores para os parâmetros físicos se apresentaram dentro da normalidade, ou possivelmente pelo fato de se tratar do mesmo tipo de solo, a área de influência do lixão possui características semelhantes ao ponto de referência.

6.2. Atributos Químicos

Quanto aos atributos químicos, a matéria orgânica variou de 7,68 g.kg⁻¹ no ponto 4 que está localizada em uma cota inferior próximo à estrada, e 27,65 g.kg⁻¹ no ponto 17, ponto este que sofreu interferência direta da massa de resíduos, a média encontrada para matéria orgânica foi 13,53 g.kg⁻¹. O carbono orgânico esteve entre 4,46 g.kg⁻¹ no ponto 4 e 9,04 g.kg⁻¹ no ponto 10, ponto em cota inferior e localizado próximo ao córrego, a média das concentrações de carbono orgânico é de 7,05 g.kg⁻¹. A menor porcentagem de nitrogênio foi observada no ponto 3, com valor de 0%, enquanto a máxima foi de 0,4% no ponto 10, e média de 0,17%, demonstrado na tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros químicos em cada ponto de coleta

Amostra	pH	C (g.kg⁻¹)	M.O. (g.kg⁻¹)	N (%)
1	4,88	7,64	13,18	0,13
2	5,03	7,30	12,59	0,00
3	4,96	6,34	10,93	0,00
4	5,16	4,46	7,68	0,24
5	5,21	5,90	10,17	0,17
6	5,05	8,35	14,39	0,14
7	5,27	8,30	14,31	0,24
8	4,68	7,42	12,80	0,27
9	4,45	6,95	11,98	0,09
10	4,93	9,04	15,58	0,40
11	4,54	8,57	10,00	0,10
12	4,78	5,30	13,69	0,14
13	4,86	6,81	11,14	0,17
14	4,54	7,00	13,03	0,10
15	4,85	7,07	11,86	0,28
16	4,75	5,80	10,32	0,02
17	5,05	7,94	27,65	0,19
18	5,28	6,46	14,32	0,28
19	5,39	7,56	18,89	0,23
20	5,46	6,88	16,08	0,20
Background	4,67	6,16	10,62	0,19

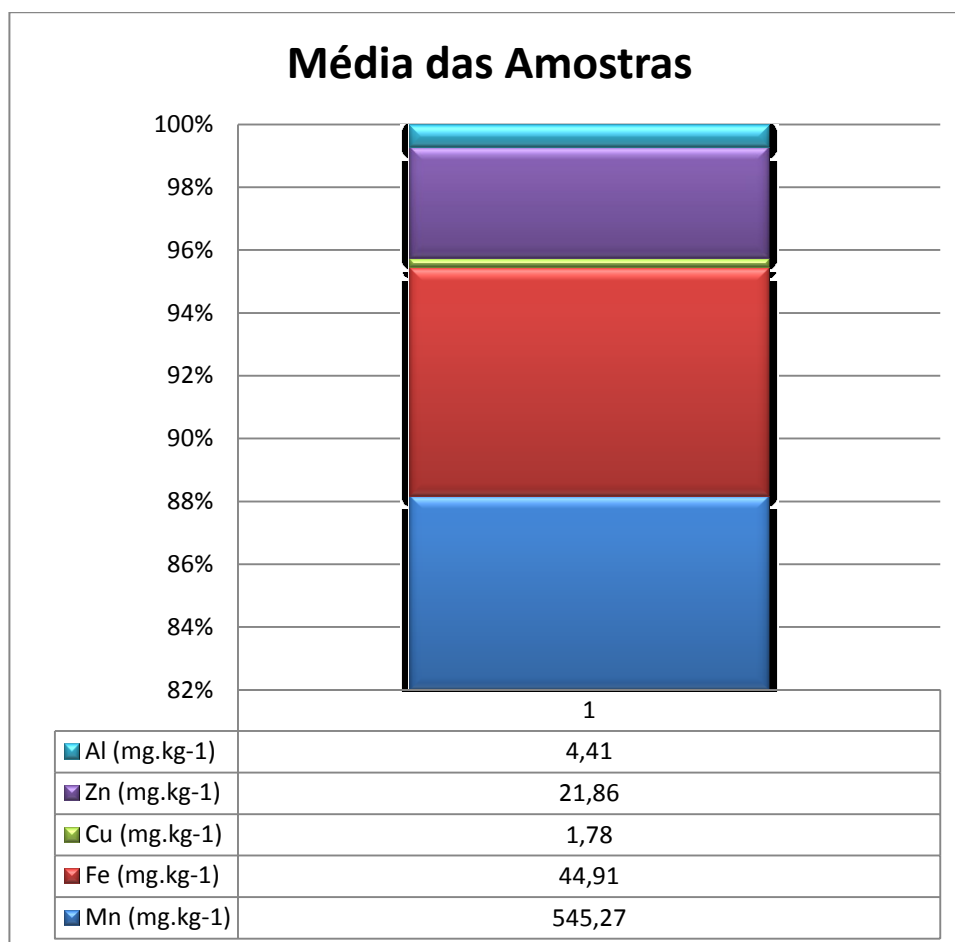
Fonte: O autor, 2019.

Enquanto os valores obtidos no ponto de referência (*background*), o pH demonstrou baixa variação em relação à média de todos os pontos, caracterizando o solo da região como sendo naturalmente ácido, enquanto os valores de C e M.O. são menores devido ao fato de não haver influência dos resíduos orgânicos dispostos no lixão, bem como para o Nitrogênio na maioria dos pontos, o que demostro que possivelmente o N pode estar sendo lixiviado ou absorvido pelas plantas, servindo de nutriente e ficando menos disponível no solo.

6.3. Metais Pesados

O gráfico 1 apresenta as concentrações médias de cada metal avaliado no presente estudo.

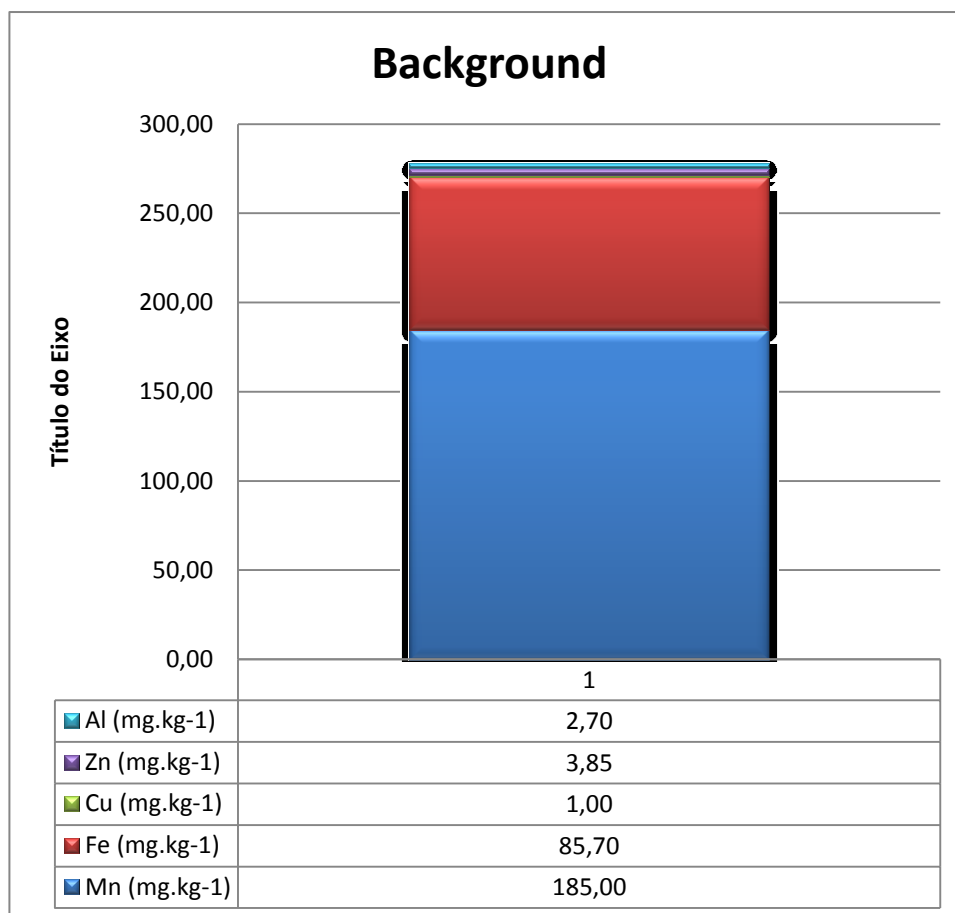
Gráfico 1 – Média de metais pesados de todos os pontos



Fonte: O autor, 2019.

As médias das concentrações encontradas na área de estudo se mostraram diferentes do ponto de amostragem externo, *background*, onde fora encontrado em proporções maiores o elemento ferro e em proporções menores os elementos zinco e manganês.

Gráfico 2 – Concentração de metais na amostra de controle



Fonte: O autor, 2019

Outros metais são avaliados em solos. No Paquistão, Aiman et al. (2016) observaram concentrações de Cr, Ni, Pb e Cd em Sedimentos nas concentrações de 0.058 a 3.11 mg.kg⁻¹, 2.63 a 19.61 mg.kg⁻¹ 25,46 a 41,09 mg.kg⁻¹ e 3,08 a 4,76 mg.kg⁻¹ respectivamente, enquanto que para os mesmos metais no lixiviado, a concentração variou de 0,07 a 0,13 mg.kg⁻¹, 0,29 a 0,44 mg.kg⁻¹, 2,43 a 3,28 mg.kg⁻¹ e 1,17 a 1,32 mg.kg⁻¹ respectivamente. Em Bangladesh, Islam et al. (2017) encontraram faixas de concentração dos metais Cr, Ni, As, Pb e Cd de 2,4 a 1258 mg.kg⁻¹, 8,3 a 1044 mg.kg⁻¹, 8,7 a 277 mg.kg⁻¹, 1,8 a 80 mg.kg⁻¹ e 13 a 842 mg.kg⁻¹ respectivamente.

Um estudo que avaliou a contaminação em solo de área próxima a uma mina na China mostrou teor médio de Cd e Pb de 6,42 mg.kg⁻¹ e 429 mg.kg⁻¹ respectivamente (ZHOU et al., 2007), já Song et al. (2015) encontraram As, em faixa de 8,47-341,33 mg.kg⁻¹, Pb 19,91-837,52 mg.kg⁻¹ e Cd 0,35-6,47 mg.kg⁻¹, com a maioria desses elementos excedendo também a concentração

máxima permitida em alimentos na China.

Em um reservatório do Rio de Janeiro foi encontrado $21,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Pb e no Paraná variou de 12,52 a $149,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ (SOUZA e WASSEMAN, 2015; FÁVARO, 2014). Também no Paraná, na cidade de Paranaguá, Cavallet, Carvalho e Neto (2013) analisaram os níveis dos metais As, Cd, Cr, Hg e Pb no rejeito e água em um lixão. Em solo foi encontrado concentrações de As e Cd abaixo do limite de detecção, Cr entre 6 e 26 mg.kg^{-1} , Hg entre 0,1 a $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ e Pb entre 6 e 52 mg.kg^{-1} , advertindo que as concentrações de Hg e Pb estão acima dos valores permitidos em solo natural.

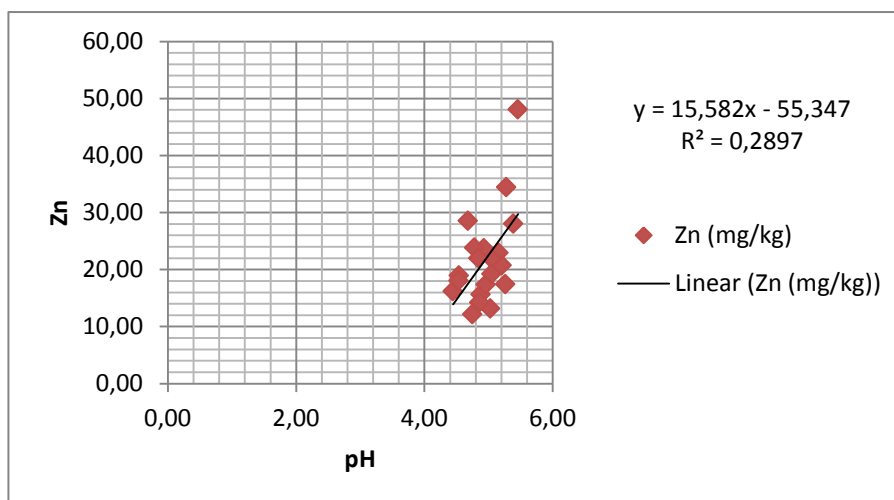
O estudo de Rocha (2016) que avaliou a concentração cádmio, chumbo e mercúrio em solos de um lixão desativado do Maranhão de amostras coletadas duas vezes em 0-20 e 20-40 cm de profundidade observaram maiores níveis de metais no horizonte de 0-20 cm, o que é esperado, pois estes normalmente se estabelecem no solo em camadas mais superficiais. Apenas o chumbo se apresentou em camadas mais profundas (20-40 cm).

A mobilidade e disponibilidade dos metais no solo dependem de vários fatores, como o material de origem, matéria orgânica, capacidade de troca de cátions, interação com outros elementos, potencial redox e primordialmente o pH, já que são pH dependentes (SAUVÉ, HENDERSHOT e ALLEN, 2000; DOMINGUES, 2009).

O papel do pH na solubilidade dos metais é geralmente correlacionado com outros fatores, sendo difícil avalia-los separadamente. Da mesma forma ocorre com a M.O., já que a maioria dos metais encontra-se em complexos metal-orgânicos, então, quando o metal encontra-se ligado à matéria orgânica, a solubilidade desta afetará a solubilidade do metal. Comportamentos característicos dos metais foram observados no estudo de Sauv e, Hendershot e Allen (2000), onde Cd, Cu e Pb apresentaram semelhantemente valores de pH mais baixos, enquanto que o pH de Zn e Ni foram mais elevados. Neste sentido, os metais Mn e Zn apresentaram correla o positiva com o pH, enquanto que Fe, Al e Cu apresentaram correla o negativa.

Como no estudo de Sauv e, Hendershot e Allen (2000), o Zn apresentou correla o positiva, onde quanto maior o valor do pH, maior a concentra o do metal, o que pode ser observado no gr fico 3:

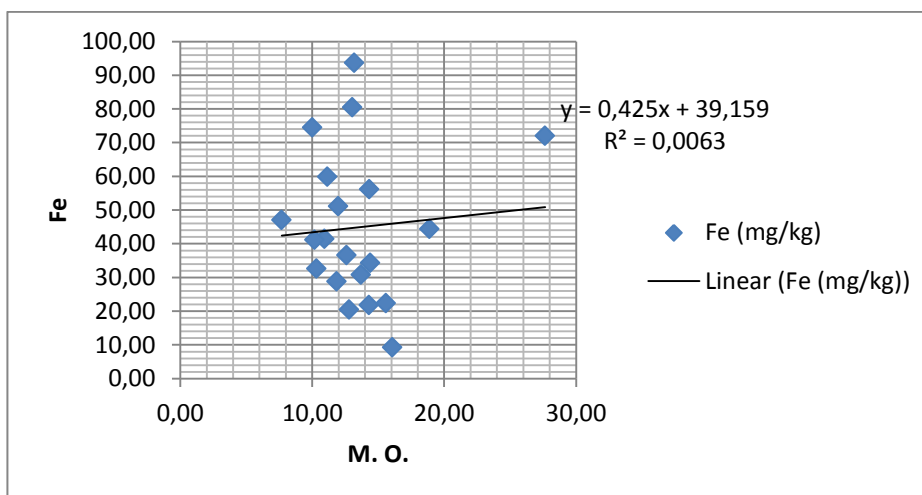
Gráfico 3 – Correlação do metal Zinco com o pH



Fonte: O autor

Já a correlação dos metais com a M.O no presente estudo apresentou-se positiva para Fe, Mn e Zn e negativa para Al e Cu. O gráfico 4 apresenta a correlação do metal Fe com a M.O, demonstrando que não houve correlação e houve grande dispersão, formando complexos solúveis, o que pode aumentar sua mobilidade no solo.

Gráfico 4 – Correlação do metal ferro com a matéria orgânica



Fonte: O autor

Em um lixão no Ceará, o pH das amostras variou entre 6,4 a 7,5, predominando uma leve acidez, aludindo que os solos em volta do lixão são influenciados pela decomposição dos resíduos presentes no mesmo. Já em relação a matéria orgânica, a amostra apresentou entre 8 e 60 g.kg^{-1} , sendo

associada ao descarte de restos de alimentos e carcaças de animais decompostos por microorganismos presentes no solo, e valores maiores de matéria orgânica estão correlacionadas ao Zn, Mn e Fe, o que influencia na retenção do metal no solo e sua poluição (MILHOME et al., 2018).

Na China, um estudo sobre solos contaminados nos arredores de uma mina de cobre demonstrou que a proporção de cobre livre diminuiu com o aumento do pH, sendo esse o fator que mais teve influência no cobre livre, porém, sem influência no cobre solúvel (LUO, ZHOU e WANG, 2006).

Alguns metais, quando interagem com a matéria orgânica e argila podem culminar com um aumento do pH, o que faz com que a mobilidade e disponibilidade possam ser reduzidas, como observado no estudo de (CHEN e ACHAL, 2019).

O presente estudo avaliou os níveis de metais pesados em amostra de solos coletadas em 20 pontos numa profundidade de 0-20 cm. Na tabela 5 podemos observar os dados obtidos através das análises.

Tabela 5 – Níveis de metais pesados em cada ponto de coleta.

Amostra	Mn (mg.kg⁻¹)	Fe (mg.kg⁻¹)	Cu (mg.kg⁻¹)	Zn (mg.kg⁻¹)	Al (mg.kg⁻¹)
1	503,00	93,60	2,20	15,64	7,20
2	379,20	36,60	1,60	13,21	3,60
3	565,50	41,40	3,00	17,43	0,00
4	294,30	47,00	1,20	22,97	0,00
5	590,20	41,10	1,10	20,79	2,70
6	506,50	34,30	1,50	21,94	0,00
7	488,40	21,80	1,70	17,45	7,20
8	744,90	20,40	2,50	28,58	0,00
9	392,80	51,10	2,20	16,20	24,30
10	741,80	22,30	2,30	23,76	0,00
11	634,30	74,50	1,40	18,99	5,40
12	943,80	30,80	2,10	23,87	0,00
13	413,20	59,80	2,00	14,25	5,40
14	531,20	80,40	1,90	18,06	9,00
15	329,30	28,80	1,70	21,98	5,40
16	360,80	32,60	2,10	12,21	18,00
17	524,20	72,00	2,00	19,25	0,00
18	820,20	56,10	1,00	34,49	0,00
19	511,60	44,40	1,00	28,06	0,00
20	630,20	9,20	1,00	48,13	0,00
Background	185,00	85,70	1,00	3,85	2,70

Fonte: O autor

No atual estudo fora encontrada uma média de Fe de $44,91 \text{ mg.kg}^{-1}$, sendo o valor mínimo encontrado no ponto 20 ($9,20 \text{ mg.kg}^{-1}$), próximo ao córrego, e máximo no ponto um ($93,60 \text{ mg.kg}^{-1}$) na área de pastagem, e teor de 7,31% do metal no solo do lixão desativado. Através do gráfico de predição, gerado por meio da Krigagem, podemos observar a disposição do metal Fe na área de amostragem, conforme a figura 8.

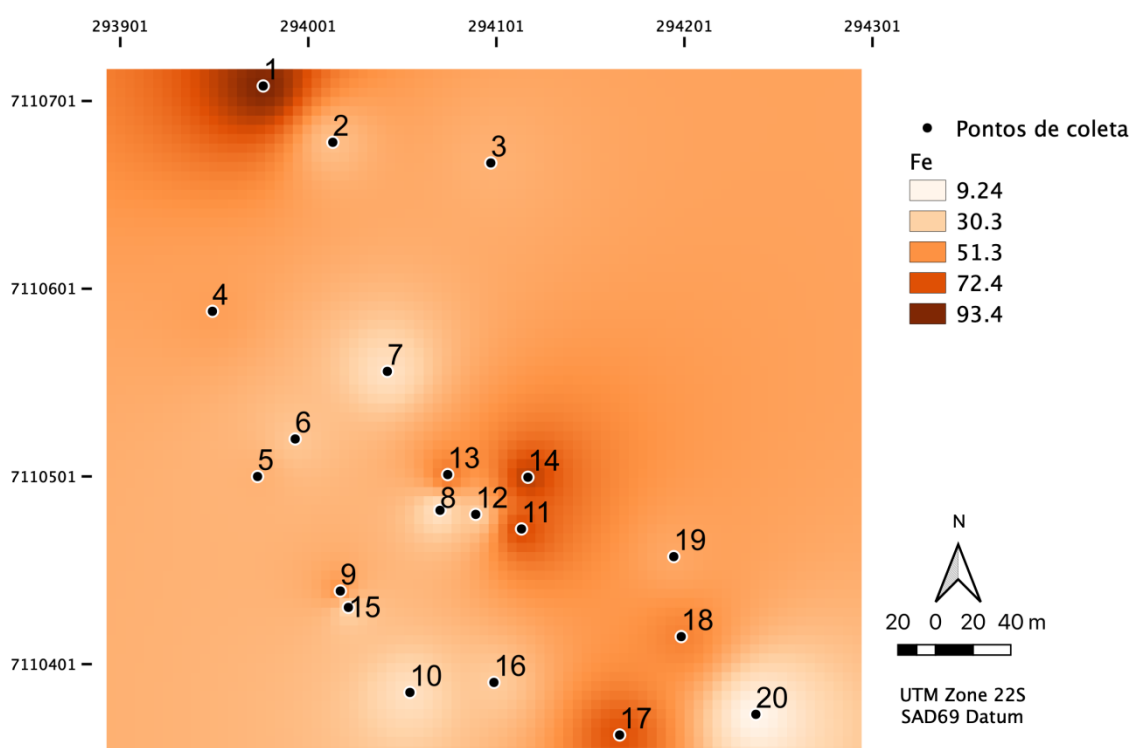


Figura 8 – Disposição do metal Ferro na área de amostragem Fonte: O autor

O Fe apresenta valores inferiores, inclusive a média, em relação ao *background*, o que pode indicar que o elemento pode ter migrado, devido à sua pouca disponibilidade, bem como pode ter formado complexos insolúveis com a matéria orgânica ali depositada.

Em um lixão do Ceará a concentração foi de $1229,38 \text{ mg.kg}^{-1}$ (MILHOME et al., 2018), em RSU antigo e maduro foram encontrados valores de Fe de $28891,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $34821,43 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivamente (MOREIRA et al., 2010), em solos urbanos do Piauí foi de $10823,44 \text{ mg.kg}^{-1}$ (MOURA et al., 2006), em um reservatório do Rio de Janeiro observou-se 34989 mg.kg^{-1}

(SOUZA e WASSEMAN, 2015) e o teor de Fe encontrado em um lixão do Rio Grande do Norte foi de 3,95% (ARAÚJO e SOUZA, 2012), evidenciando que os valores aqui encontrados foram, em sua maioria, menores quando comparado à literatura. No Paquistão, o valor de Fe para sedimento foi de 3360,61 a 5627,31 mg.kg^{-1} e para lixiviado 29,9 a 32,42 mg.kg^{-1} (AIMAN et al., 2016).

Quanto ao teor de Cu, foi encontrado valor mínimo de 1,00 mg.kg^{-1} nos pontos 18, 19 e 20, e valor máximo de 3,00 mg.kg^{-1} no ponto 3, com concentração média de 1,78 mg.kg^{-1} e teor de 0,28% no presente estudo, situando-se abaixo do limite de prevenção recomendado pela resolução CONAMA, que é de 60 mg.kg^{-1} (2013).

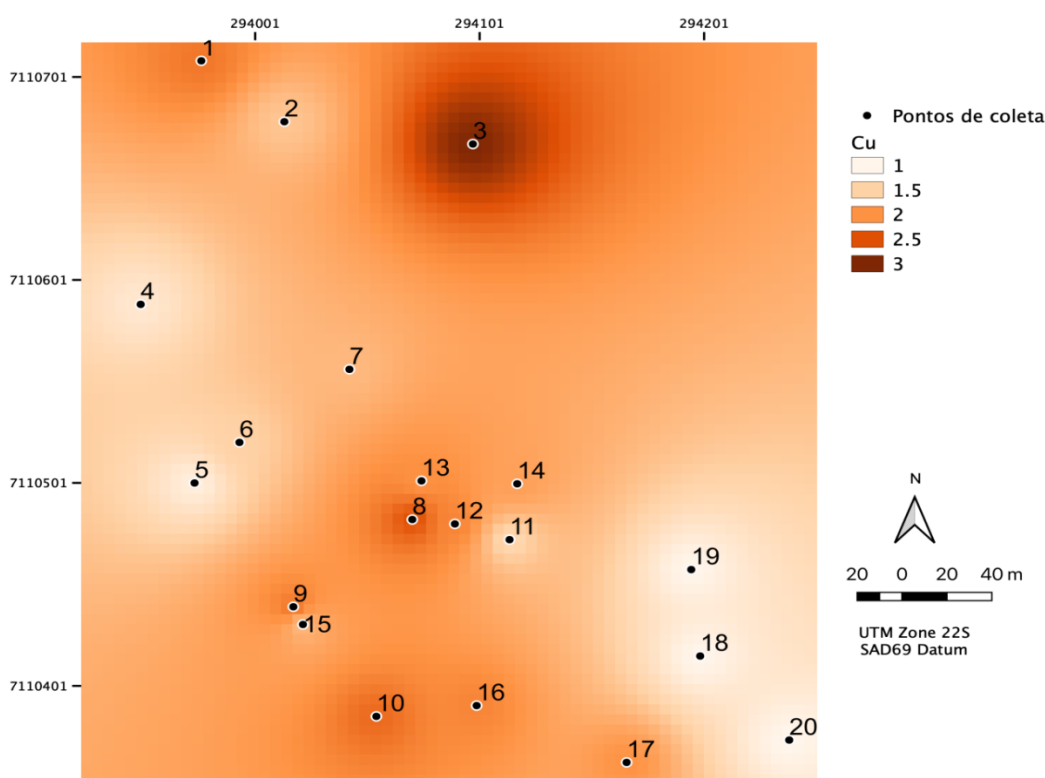


Figura 9 – Disposição do metal Cobre na área de amostragem Fonte: O autor

Na área do lixão da Água Branca, o elemento cobre se fez presente próximo à antiga área de disposição de resíduos sólidos, todavia demonstra migração latitudinal ao centro, apresentando valores superiores ao de ocorrência natural encontrado no *background*.

Em um lixão do Maranhão foi encontrado valor de Cu acima do limite de prevenção (113,90 mg.kg^{-1}) (PINHEIRO e MOCHEL, 2018). Outro estudo

que apresentou níveis de Cu acima do limite de prevenção foi de Milhome et al. (2018), em que o valor foi de $182,6 \text{ mg kg}^{-1}$ para o solo de um lixão no Ceará. No estudo de Moreira et al. (2010), foram analisadas as concentrações de metais em RSU antigo e maduro. O Cu apresentou valor de $74,05 \text{ mg kg}^{-1}$ no e $65,07 \text{ mg kg}^{-1}$ respectivamente.

Já Araújo e Souza (2012) encontraram teores de Cu acima dos valores do presente estudo, na faixa de $6,40$ a $33,20 \text{ mg kg}^{-1}$, mas que não ultrapassaram o limite de prevenção. No mesmo sentido, Oliveira et al. (2019) observaram valores de Cu abaixo do limite de prevenção para todos os pontos analisados em um lixão de Minas Gerais, sendo a concentração máxima de $39,28 \text{ mg kg}^{-1}$. No reservatório de Juturnaíba, RJ foi encontrada concentração de $14,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (SOUZA e WASSERMAN, 2015). Ainda, em solos urbanos do Piauí foi encontrada média de $6,11 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cu (MOURA et al., 2006), aproximando-se do presente estudo.

Marques (2011) analisou o teor de metais pesados de camadas superficiais (0-20 cm) em três aterros de Minas Gerais. No aterro de Santo Antonio do Amparo as concentrações de Cu foram $18,93 \text{ mg kg}^{-1}$ no montante, $24,67 \text{ mg.kg}^{-1}$ no aterro e $48,57 \text{ mg.kg}^{-1}$ no jusante, no aterro de Campo Belo, $5,13 \text{ mg kg}^{-1}$ no montante, $9,63 \text{ mg.kg}^{-1}$ no aterro e $4,03 \text{ mg.kg}^{-1}$ no jusante, e no lixão de Elói Mendes as concentrações de Cu foram $14,40 \text{ mg.kg}^{-1}$ no montante, $11,03 \text{ mg.kg}^{-1}$ no aterro e $9,80 \text{ mg.kg}^{-1}$ no jusante, tendo valores aproximados com o presente estudo para alguns pontos. Já no Aterro Invernadinha, no Rio Grande do Sul, a faixa de Cu encontrada no solo foi de $47,8$ a $360,2 \text{ mg.kg}^{-1}$, ultrapassando os valores desse estudo e da resolução do CONAMA (MACHADO et al., 2011).

Internacionalmente, o estudo de Song et al. (2015) realizado no sul da China detectou a faixa de $8,41$ - $148,73 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Cu, identificando que , as atividades resultantes da ação humana culminaram com alteração do solo agrícola. Na China se detectou em solo de uma mina o teor médio de Cu de 1486 mg.kg^{-1} (ZHOU et al., 2007) e em Bangladesh a faixa de concentração foi de $9,7$ a 823 mg.kg^{-1} para diferentes solos, sendo a média para locais de eliminação de resíduos domésticos 99 mg.kg^{-1} , variando de 37 a 217 mg.kg^{-1} (ISLAM et al., 2017). Estudo de Aiman et al. (2016), realizado em diferentes

solos do Paquistão, mostrou faixa de concentração de Cu para sedimentos entre 6,5 e 26,39 mg.kg^{-1} e para lixiviado entre 1,53 e 1,78 mg.kg^{-1} .

Outro metal avaliado foi o Mn, que apresentou média de 545,27 mg.kg^{-1} , sendo o valor mínimo de 294,30 mg.kg^{-1} no ponto 4 e máximo de 943,80 mg.kg^{-1} no ponto 12, e seu teor no solo da área de estudo foi 88,82%, sendo o maior teor entre os metais estudados, os valores encontrados na área de amostragem foram muito superiores ao ponto de controle, caracterizando uma possível disposição de pilhas e baterias no antigo lixão. A figura 10 representa o gradiente de dispersão do Mn na superfície do local de estudo.

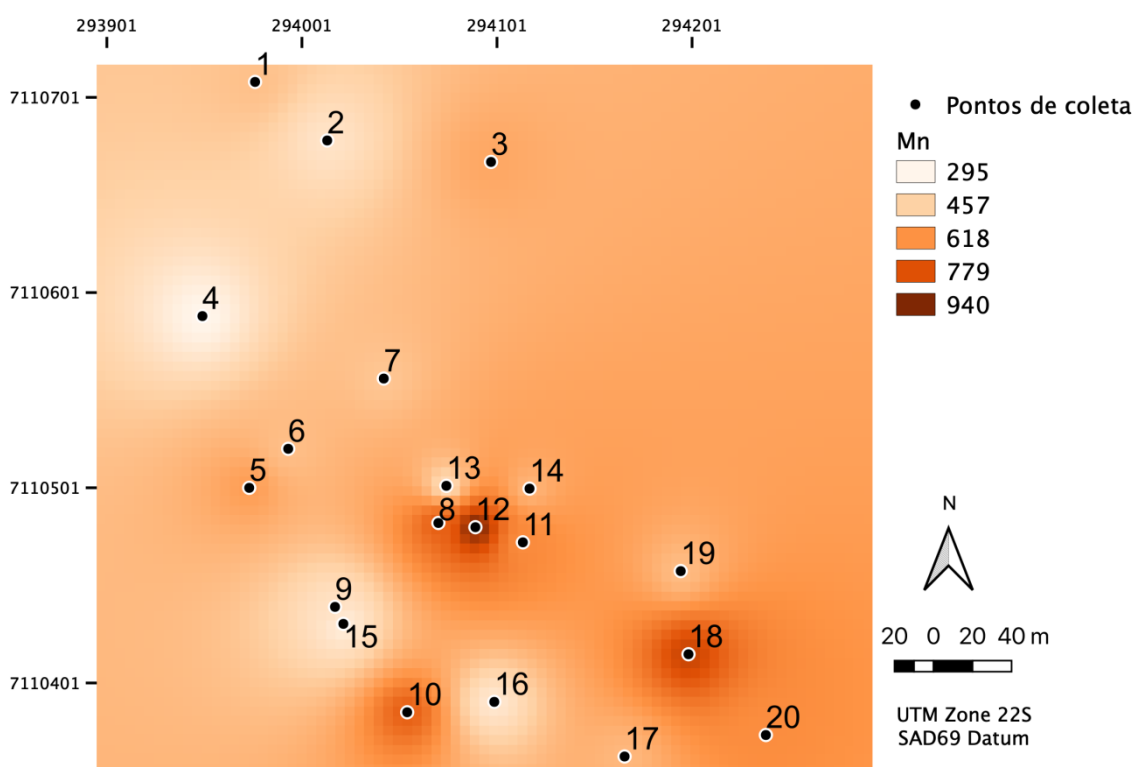


Figura 10 – Disposição do metal Manganês na área de amostragem Fonte: O autor

Souza e Wasseman (2015) observaram valores médios de Mn de 623,16 mg.kg^{-1} , aproximando-se do presente estudo. Milhorne et al. (2018) encontrou valores de Mn abaixo do que o presente estudo, sendo esse de 132,2 mg.kg^{-1} , e no estudo de Moura et al. (2006) esse valor foi de 65,63 mg.kg^{-1} . Já no estudo de Moreira et al., (2010), o valor foi ainda menor, 13,73 mg.kg^{-1} para RSU antigo e 7 mg.kg^{-1} para RSU maduro. De acordo com Aiman et al. (2016), no sedimento a faixa de Mn foi de 86,91 a 148,29 mg.kg^{-1} e no

lixiviado 1,31 a 1,56 mg.kg⁻¹.

Neste estudo foi encontrada concentração média de Zn de 21,86 mg.kg⁻¹, sendo a mínima de 12,21 mg kg⁻¹ no ponto 16 e máxima de 48,13 mg.kg⁻¹ no ponto 20, e teor de 3,56% no solo estudado, estando abaixo dos limites de prevenção determinados pelo CONAMA (2013), que é de 300 mg.kg⁻¹. A concentração na área impactada pelo lixo se mostrou superior à concentração encontrada no ponto de controle (3,85 mg.kg⁻¹), reforçando a tese de que pode ter havido descarte de pilhas e bateria neste local no passado. A figura 11 mostra que o Zn está concentrado próximo ao córrego Água Branca, havendo chance de contaminação da água que chega à captação do município.

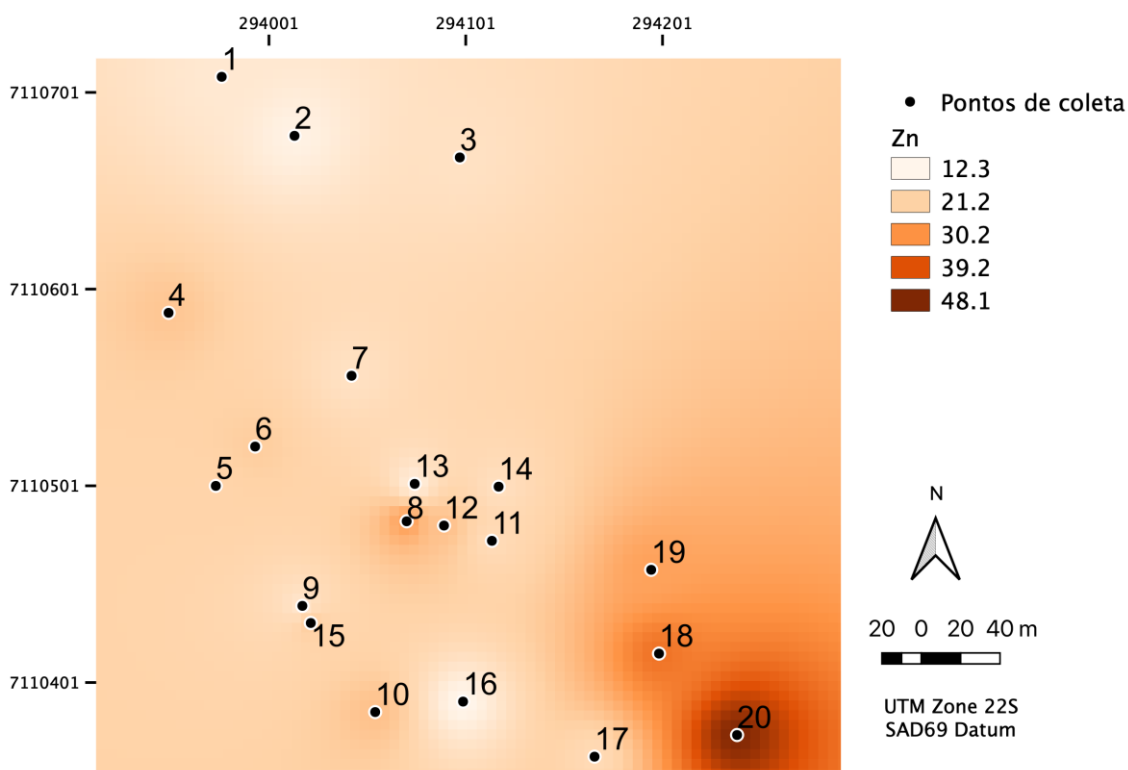


Figura 11 – Disposição do metal Zinco na área de amostragem Fonte: O autor

Diversos estudos avaliaram a concentração desse metal em solos. No Maranhão foi encontrada uma faixa de valor para Zn de 295,04 a 1201,87 mg.Kg⁻¹, que comprovadamente afetam o uso residencial e da agricultura por seus valores ultrapassarem o imite de prevenção, agrícola e residencial estipulados (PINHEIRO e MOCHEL, 2018). Os achados de Milhome et al.

(2018) também ultrapassam os limites de prevenção, já que foi encontrado $402,23 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Zn, bem como no Aterro Invernadinha do Rio Grande do Sul, onde foi encontrada faixa de 150 a $572,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Zn (MACHADO et al., 2011).

Alguns valores ficaram abaixo do limite de prevenção, como o de Oliveira et al. (2019), que encontrou $111,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Zn, Souza e Wasseman (2015) com $65,8 \text{ mg.kg}^{-1}$, Moura et al. (2006) $32,12 \text{ mg.kg}^{-1}$ e Araújo e Souza (2012), em que a faixa de valor ficou entre e $6,40 - 33,20 \text{ mg.kg}^{-1}$, aproximando-se desse estudo. Valores ainda menores foram encontrados por Moreira et al. (2010), onde no RSU antigo e maduro a concentração foi de $1,32 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $0,78 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivamente.

Na camada de 0-20 cm de aterro de Santo Antonio do Amparo, MG, os valores foram de $8,60 \text{ mg.kg}^{-1}$ no montante e $17,34 \text{ mg.kg}^{-1}$ no aterro e $36,15 \text{ mg.kg}^{-1}$ no jusante. No aterro de Campo Belo, MG foi de $6,18 \text{ mg.kg}^{-1}$ no montante, $9,14 \text{ mg.kg}^{-1}$ no aterro e $29,08 \text{ mg.kg}^{-1}$ no jusante. Já no lixão de Elói Mendes as concentrações médias foram de $6,04 \text{ mg.kg}^{-1}$ no montante, $15,93 \text{ mg.kg}^{-1}$ no aterro e 15 mg.kg^{-1} no jusante para Zn (MARQUES, 2011).

Internacionalmente, no estudo de Zhou et al. (2007) foi observado 2516 mg.kg^{-1} de Zn em solo de área próxima à uma mina e no Paquistão, em sedimento foi encontrada a faixa de concentração de 0,8 a $3,17 \text{ mg.kg}^{-1}$, enquanto que no lixiviado, variou de 2,43 a $3,28 \text{ mg.kg}^{-1}$ (AIMAN et al., 2016).

O metal Al apresentou concentração de $0,00 \text{ mg.kg}^{-1}$ em dez dos 20 pontos (3, 4, 6, 8, 10, 12, 17, 18, 19 e 20), possivelmente pelo tipo de técnica empregada tanto para a extração quanto para a leitura do elemento, e concentração máxima de $0,27 \text{ mg.kg}^{-1}$ no ponto nove, o que pode caracterizar a disposição de algum resíduo contendo alumínio, já que o ponto 16 apresentou valor significando e está situado na mesma região. Com média de $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ no solo da área estudada, apresentou valores superiores ao valor encontrado para o *background*, apesar da média ser baixa, é provável que área sofreu com a contribuição de uma fonte externa de alumínio.

Segundo Araújo e Souza (2012), o teor de Al encontrado no solo de um lixão no Rio Grande do Norte foi de 1,10%. Moura et al. (2006) encontraram uma concentração média de $5469,14 \text{ mg.kg}^{-1}$ em solos urbanos de Teresina,

Piauí e Kemerich et al. (2014) observaram valor médio de $6,54 \text{ mg kg}^{-1}$ em um lixão do Rio Grande do Sul. Em um reservatório do RJ, foi encontrado 36116 mg.kg^{-1} (SOUZA e WASSERMAN, 2015), já em um lixão em Ilhabela, SP a concentração de Al foi de $0,173 \text{ ppm}$ (partes por milhão) (SUZUKI, TAIOLI e RODRIGUES, 2005).

Alguns estudos afirmam que o valor de referência de qualidade para metais no solo deve ser próprio para cada estado e definiram seus próprios VRQ. O trabalho de PAYE et al. (2010), a fim de estabelecer VRQ para o solo do estado do Espírito Santo, adotaram valores a partir do percentil 90, por ser mais razoável e vantajoso para gerenciar áreas contaminadas sem afetar as propriedades dos solos. Quanto às concentrações de metais pesados no solo, o Espírito Santo apresentou média de Cu de $5,57 \text{ mg.kg}^{-1}$, de Mn $131,69 \text{ mg.kg}^{-1}$ e Zn $22,61 \text{ mg.kg}^{-1}$ (PAYE et al., 2010), enquanto que para o Paraná, os valores de Cu foram $141,72 \text{ mg.kg}^{-1}$, Mn $736,84 \text{ mg.kg}^{-1}$, n $75,26 \text{ mg.kg}^{-1}$ (MINEROPAR, 2005).

Biondi (2010) também determinou VRQ para diferentes solos do estado de Pernambuco. Os teores de Fe, nos horizontes superficiais e subsuperficiais em Zona da Mata obteve média de $21,42 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $38,73 \text{ mg.kg}^{-1}$, Mn $115,85 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $97,72 \text{ mg.kg}^{-1}$, Cu $8,86 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $8,21 \text{ mg.kg}^{-1}$ e Zn $30,76 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $22,51 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivamente. Para o Agreste, os valores de Fe foram de $10,81 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $11,25 \text{ mg.kg}^{-1}$, Mn $122,54 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $100,82 \text{ mg.kg}^{-1}$, Cu $2,99 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $2,30 \text{ mg.kg}^{-1}$ e Zn $16,70 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $11,93 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivamente. Para o Sertão, Fe apresentou valores de $15,60 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $18,36 \text{ mg.kg}^{-1}$, Mn $225,51 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $217,30 \text{ mg.kg}^{-1}$, Cu $9,25 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $11,77 \text{ mg.kg}^{-1}$ e Zn $19,61$ e 21 mg.kg^{-1} respectivamente.

Santos (2011) determinou o VRQ para metais na camada superficial de solos do Mato Grosso e Rondônia. Os valores foram baixos, sendo $22,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ para Zn e $18,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ para Cu. Em 2014 Preston et al. definiram VRQ para os solos do Rio Grande do Norte. No estudo em questão, foi utilizado como base o percentil 75. O VRQ determinado pelos autores para Cu e Zn foi de $13,69 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $23,85 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivamente.

7. CONCLUSÃO

O lixão do bairro Água Branca foi por muitos anos o destino dos resíduos sólidos gerados no município de Francisco Beltrão, recebendo todo tipo de material, desde material orgânico até resíduos da classe II. O objetivo principal desta pesquisa foi fazer a análise do solo da área de influência do lixão, para que se pudesse averiguar a influência do descarte inadequado de resíduos na área, tendo em vista que há contribuição desse local como sub-bacia do manancial de abastecimento do município.

Foram encontrados valores expressivos de Fe e Mn para as amostras analisadas, indicando um possível descarte de pilhas e baterias no local, além de outros materiais metálicos recicláveis, bem como uma discrepância entre os aspectos químicos do local de amostragem quanto ao ponto de referência, o qual não foi impactado pela atividade do vazadouro.

Esses dados contribuem para o monitoramento da área após o encerramento do lixão, e para futuras tomadas de decisão quanto à recuperação da área degradada, mostrando quais os possíveis locais de maior ênfase em determinadas ações de descontaminação por exemplo.

São necessários estudos mais específicos para a determinação exata da magnitude da contaminação na área do lixão, bem como na bacia hidrográfica, haja vista a existência de um passivo ambiental e que este pode contribuir negativamente para a qualidade de saúde da população local e regional.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRELPE. PANORAMA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS NO BRASIL 2017. Disponível em: <<http://abrelpe.org.br/download-panorama-2017/>> Acesso em: 02 nov. 2019.
- AIMAN, Umme et al. Enrichment, geo-accumulation and risk surveillance of toxic metals for different environmental compartments from Mehmood Booti dumping site, Lahore city, Pakistan. *Chemosphere*, v. 144, p. 2229-2237, 2016.
- ALEXANDRE, Juliana R Alexandre et al. Zinco e ferro: de micronutrientes a contaminantes do solo. *Natureza on line*, v. 10, n. 1, p. 23-8, 2012.
- ALVAREZ, Jimmy Walter Rasche et al. Erosão hídrica e perda de sedimento, água e nutrientes durante eventos pluviais em duas bacias hidrográficas rurais. *Investig. Agrar.*, v. 16, n. 02, p. 113-123, 2014.
- ARAÚJO, Jean Azevedo de; SOUZA, Raquel Franco de. Aporte antropogênico de metais pesados em sedimentos de corrente de áreas de lixão, urbanizadas e agrícola, em Parelhas-RN, região semiárida do Brasil. *Geografia (Londrina)*, v. 21, n. 3.p. 5-22, 2012.
- ARGYRAKI, Ariadne et al. Environmental availability of trace elements (Pb, Cd, Zn, Cu) in soil from urban, suburban, rural and mining areas of Attica, Hellas. *J. Geochemical Explor.*, v. 187, p. 201–213, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação. 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6457: Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6459: Determinação do Limite de Liquidez. NBR 7180: Determinação do Limite de Plasticidade.
- BACKES, Deise et al. GESTÃO DA COLETA DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS NO MUNICÍPIO DE BOA VISTA DO INCRA-RS. *REVISTA GESTÃO E DESENVOLVIMENTO EM CONTEXTO*, v. 5, n. 1, p. 78-81, 2017.
- BIONDI, C.aroline Miranda. Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco. [tese]. Programa de pós-graduação em ciência do solo. Universidade Federal Rural de Pernambuco. Recife – PE, 2010.
- BRASIL. (2010) Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm>. Acesso em: 30 de março de 2018.

CANDIOTTO, Luciano Zanetti Pessôa; RIGO, Vilmar. Trajetória Da Destinação De Resíduos Sólidos No Município De Francisco Beltrão/PR a Partir Da Década De 1970. *Formação (Online)*, v. 2, n. 22, 2015.

CARDOSO, Marcelle Alves et al. O Despejo De Resíduos Sólidos Nas Ocupações Irregulares No Canal Do Jandiá (Macapá-AP). *Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades*, v. 3, n. 19, 2015.

CAVALLET, Luiz Ermindo; CARVALHO, Sebastião Garcia de; NETO, Paulo Fortes. Metais pesados no rejeito e na água em área de descarte de resíduos sólidos urbanos. *Rev. Ambient. Água* v. 8, n. 3, 2013.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Alumínio. São Paulo: CETESB, 2017. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Aluminio.pdf>. Acesso em 27 Jul 2019. C

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Manganês. São Paulo: CETESB, 2018. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Mangan%C3%AAs.pdf> Acesso em 27 Jul 2019 b.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Zinco. São Paulo: CETESB, 2017. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Zinco.pdf> Acesso em 24 Jun 2019. B

CHEN, Ming et al. Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: applications, microbes and future research needs. *Biotechnology Advances*, v. 33, n. 6, p. 745-755, 2015.

CHEN, Xueyan; ACHAL, Varenayam. Biostimulation of carbonate precipitation process in soil for copper immobilization. *Journal of Hazardous Materials*, v. 368, p. 705-713, 2019.

CHIBUIKE, Grace U.; OBIORA, Smart C. Heavy metal polluted soils: effect on plants and bioremediation methods. *Applied and Environmental Soil Science*, v. 2014, 2014.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 460/2013. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm.htm>. Acesso em 10 de agosto de 2019.

COSTA, Carla Deisiane de Oliveira et al. ATRIBUTOS QUÍMICOS DOS SOLOS SOB DIFERENTES USOS E MANEJOS EM UMA SUB-BACIA NO NOROESTE DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Scientia Agraria Paranaensis*, v. 14, n. 2, p. 119-126, 2015.

DA SILVA, Elisângela Maria et al. Final Destination Diagnosis of Solid Waste Generated in Rural Settlements in the Sertão of Paraíba, Brasil. *Revista*

Geama, v. 3, n. 4, p. 257-260, 2017.

DE CONTI, Lessandro et al. Intercropping of young grapevines with native grasses for phytoremediation of Cu-contaminated soils. *Chemosphere*, v. 216, p. 147-156, 2019.

DIXIT, Ruchita et al. Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: an overview of principles and criteria of fundamental processes. *Sustainability*, v. 7, n. 2, p. 2189-2212, 2015.

DOMINGUES, Thabata Costa de Godoy. Teor de metais pesados em solo contaminado com resíduo de sucata metálica, em função de sua acidificação [dissertação]. Pós-graduação em agricultura tropical e subtropical. Instituto agrônômico, Campinas, 2009.

ELIS, Vagner Roberto; ZUQUETTE, Lázaro Valentim. Caracterização geofísica de áreas utilizadas para disposição de resíduos sólidos urbanos. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 32, n. 1, p. 119-134, 2017.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro, 2017.

EXLEY, Chris. The toxicity of aluminium in humans. *Morphologie*, v. 100, n. 329, p. 51–55, 2016.

FÁVARO, Bruna de Lima. AVALIAÇÃO AMBIENTAL DE PROPRIEDADES QUÍMICAS DO SOLO EM LIXÃO DESATIVADO DO MUNICÍPIO DE ROLÂNDIA-PR [trabalho de conclusão de curso]. Curso superior de engenharia ambiental. Universidade tecnológica federal do Paraná (UTFPR). Londrina, 2014.

FRANCISCO BELTRÃO (Município). Constituição (2007). Lei nº 3384/2007, de 28 de agosto de 2007. Zoneamento do Uso e Ocupação do Solo Urbano. Francisco Beltrão, PR, 25 jun. 2007. p. 01-49.

GHAYORANEH, Maryam; QISHLAQI, Afshin. Concentration, distribution and speciation of toxic metals in soils along a transect around a Zn/Pb smelter in the northwest of Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 180, p. 1-14, 2017.

HE, H., LI, Y.; HE, L.-F. Aluminum toxicity and tolerance in Solanaceae plants. *South African Journal of Botany*, v. 123, p. 23–29, 2019.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Cidades: Francisco Beltrão. 2010. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/>. Acesso em: 12/08/2019.

IBGE. Panorama: População. 2017. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/por-cidade-estado-estatisticas.html?t=destaques&c=4108403>. Acesso em: 20 maio 2018.

Instituto Paranaense de Assistência Técnica e Extensão Rural (EMATER). Mapa de Solos de Francisco Beltrão – Paraná, 1999.

IPARDES. Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. Caderno Estatístico – Município de Francisco Beltrão. 2019.

ISIDORI, Alessandro et al. Iron toxicity – Its effect on the bone marrow. *Blood Reviews*, v. 32, n. 6, p. 473-479, 2018.

ISLAM, Saiful et al. Human and Ecological Risks of Metals in Soils under Different Land Use in an Urban Environment of Bangladesh, *Pedosphere*, 2017.

JONES, Delhaize; RYAN, P. R. Aluminum Toxicity. *Encyclopedia of Applied Plant Sciences*, p. 211–218, 2017.

JUCOSKI, Gládis de Oliveira et al. Excesso de ferro sobre o crescimento e a composição mineral em *Eugenia uniflora* L.1 *Revista Ciência Agronômica*, v. 47, n. 4, p. 720-728, 2016.

KEMERICH, Pedro Daniel da Cunha et al. Caracterização do solo em área submetida a derramamento de lixiviado decorrente de aterro sanitário. *REMOA* - v. 14, n. 1, p. 2950-2959, 2014.

KIM, Jong-Joo, KIM, You-Sam, & KUMAR, Vijay. Heavy metal toxicity: an update of chelating therapeutic strategies. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology.*, v. 54, p. 226-231, 2019.

KLEIN, Gordon L. Aluminum toxicity to bone: A multisystem effect? *Osteoporosis and Sarcopenia*, v. 5, n. 1, p. 2-5, 2019..

LABIDI, Abdelkader er al. Adsorption of copper on chitin-based materials: Kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 65, p. 140–148, 2016.

LEITE, Cibele MB; BERNARDES, Ricardo S.; DE OLIVEIRA, Sebastião A. Método Walkley Black na determinação da matéria orgânica em solos contaminados por choro. *Embrapa Florestas-Artigo em periódico indexado (ALICE)*, 2004.

LÜ, Jian et al. Origin and spatial distribution of heavy metals and carcinogenic risk assessment in mining areas at You'xi County southeast China. *Geoderma*, v. 310, p. 99-106, 2018.

LUO, Xiao-san; ZHOU, Dong-mei-; WANG, Yu-jun. Free cupric ions in contaminated agricultural soils around a copper mine in eastern Nanjing City, China. *Journal of Environmental Sciences* Vol. 18, No. 5, pp. 927-93 1,2006.

MACÊDO, Admir Negrão. Estudo Sobre A Adsorção De Íons Metálicos Em Efluentes Líquidos Provenientes Do Aterro Controlado Do Aurá-Ananindeua. 2017. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Pará.

MACHADO, Maria Elisabete et al. Análise e avaliação da distribuição de metais pesados em um antigo aterro de resíduos sólidos urbanos “Aterro Invernadinha”. *Evidência*, Joaçaba v. 11 n. 2, p. 69-82, 2011.

MAHAR, Amanullah et al. Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: a review. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 126, p. 111-121, 2016.

MARENGONI, Nilton Garcia et al. Bioacumulação De Metais Pesados E Nutrientes No Mexilhão Dourado Do Reservatório Da Usina Hidrelétrica De Itaipu Binacional. *Quim. Nova*, V. 36, n. 3, p. 359-363, 2013.

MARQUES, Rosângela Francisca de Paula Vitor. Impactos ambientais da disposição de resíduos sólidos urbanos no solo e na água superficial em três municípios de Minas Gerais [dissertação], programa de pós-graduação em recursos hídricos em sistemas agrícolas. Universidade Federal de Lavras. Lavras – MG, 2011.

MILHOME, Maria Aparecida Liberato et al. Diagnóstico da Contaminação do Solo por Metais Tóxicos Provenientes de Resíduos Sólidos Urbanos e a Influência da Matéria Orgânica. *Rev. Virtual Quim.*, v. 10, n. 1, p. 59-72, 2018.

MINERAIS DO PARANÁ S.A. - MINEROPAR. Geoquímica de solo - Horizonte B. In: Levantamento Geoquímico Multielementar do Estado do Paraná. Curitiba, PR, Mineropar. v.2 p. 407, 2005.

MOREIRA, Débora Astoni et al. Determinação Das Características De Resíduo Sólido Urbano Aterrado. *Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal*, v. 7, n. 1, p. 99-108, 2010.

MOURA, Márcio. C S. de et al. Estudo Multivariado de solos urbanos da cidade de Teresina. *Quim. Nova*, v. 29, n. 3, p. 429-435, 2006.

MUÑOZ, Susana Inés Segura. Impacto Ambiental na área do Aterro Sanitário e incinerador de resíduos sólidos de Ribeirão Preto, SP: Avaliação dos níveis de metais pesados. *Saúde Ambiental*. Ribeirão Preto, 2002.

NAPOLI, Marco et al. Phytoextraction of copper from a contaminated soil using arable and vegetable crops. *Chemosphere*, v. 219, p. 122-129, 2019.

NASCIMENTO, Tatiana Freitas Van Opstal; GONZALEZ, Fabiana Gaspar. Impactos do manganês na saúde pública. *Revinter*, v. 11, n. 03, p. 32-53, 2018.

NRIAGU, Jerome. Zinc Toxicity in Humans. *Encyclopedia of Environmental Health*, p. 801–807, 2011.

OLIVEIRA, Benone Otávio Souza de et al. Avaliação dos solos e das águas nas áreas de influência de disposição de resíduos sólidos urbanos de Humaitá, Amazonas. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 21, n. 3, p. 593-601, 2016.

OLIVEIRA, José Ângeles Moreira de et al.. Níveis De Contaminação Por Metais

Pesados Na Área De Disposição De Resíduos Sólidos No Município De Januária-Mg. R. gest. sust. ambient., Florianópolis, v. 8, n. 1, p. 629-640, 2019.

PAYE, Henrique de Sá et al. Valores De Referência De Qualidade Para Metais Pesados Em Solos No Estado Do Espírito Santo. R. Bras. Ci. Solo, v. 34, p. 2041-2051, 2010.

PDMFB. Plano Diretor Municipal de Francisco Beltrão. Aspectos Ambientais do Município. 2006.

PEDROTTI, A. et al. Resistência mecânica à penetração de um Planossolo submetido a diferentes sistemas de cultivo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.25, p. 521-529, 2001.

PINHEIRO, Nathalia Cunha Almeida; MOCHEL, Flávia Rebelo. Diagnóstico de áreas contaminadas pela disposição final de resíduos sólidos no município de Paço do Lumiar (MA). Eng Sanit Ambient, v.23 n.6, 2018.

Política Nacional de Resíduos Sólidos. PNRS. LEI Nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010. Brasil, 2010.

PRESTON, Welka et al. Valores De Referência De Qualidade Para Metais Pesados Em Solos Do Rio Grande Do Norte. R. Bras. Ci. Solo, v.38, p. 10281037, 201.

RANI, Sudha et al. Removal of copper by adsorption on treated laterite', Materials Today: Proceedings, v. 5, n. 1, p. 463–469, 2018.

ROCHA, Taffarel Moraes. Determinação das concentrações dos metais cádmio, chumbo e mercúrio na área do lixão desativado de Buriticupu, MA. [dissertação]. Programa de pós-graduação em saúde pública e meio ambiente da escola nacional de saúde pública Sérgio Arouca, Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, 2016.

ROCIO, Marco Aurélio Ramalho et al. Perspectivas atuais da indústria de cobre no Brasil. BNDES Setorial 36, p. 397-428, 2012. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/1481/1/A%20Set.36_Perspectivas%20atuais%20da%20ind%C3%BAstria%20de%20cobre_P.pdf Acesso em: 21/06/2019.

SANEPAR. Companhia de Saneamento do Paraná. Francisco Beltrão. 2018. Disponível em: <http://site.sanepar.com.br/noticias/categoria-desta-noticia/francisco-beltrao> Acesso em: 12/08/2019.

SANTOS, Elcio Ferreira et al. Physiological highlights of manganese toxicity symptoms in soybean plants: Mn toxicity responses. Plant Physiology and Biochemistry, v. 113, p. 6–19, 2017.

SANTOS, Sabrina Novaes dos. Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia [dissertação]. Universidade de São Paulo: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, área de concentração: Solos

e Nutrição de Plantas. Piracicaba, 2011.

SAUVÉ, Sébastien, HENDERSHOT, William, ALLE, Herbert E. Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter Environ. Sci. Technol., v. 34, n. 7, p. 1125-1131, 2000.

SILVA, Régia Simony Braz da et al. Avaliação sazonal da qualidade das águas superficiais e subterrâneas na área de influência do Lixão de Salinópolis, PA. Rev. Ambient. Água v. 13 n. 2, 2018.

SODRÉ, Fernando Fabríz; LENZI, Ervim; COSTA, Antonio Carlos Saraiva da. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. Química Nova, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

SONG, Daping et al. Integrated health Risk Assessment of Heavy Metals in Suxian County, South China. Int. J. Environ. Res. Public Health, v. 12, p. 71007117, 2015.

SOUZA, Vinícius A.; WASSERMAN, Julio C. Distribution of heavy metals in sediments of a tropical reservoir in Brazil: Sources and fate. Journal of South American Earth Sciences, v. 63, p. 208-216, 2015.

SUZUKI, Eneas Yosaburo; TAIOLI, Fábio; RODRIGUES, Cristiane Lorena. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DO SOLO DA REGIÃO DO LIXÃO DE ILHABELA – SP. Águas Subterrâneas, v.19, n. 2, p.67-76, 2005.

TEAM, QGIS Developer et al. QGIS geographic information system. Open Source Geospatial Foundation, 2009. Disponível em: https://docs.qgis.org/2.14/pt_BR/docs/gentle_gis_introduction/spatial_analysis_interpolation.html Acesso em: 17/10/2019.

TEDESCO, Marino José et al. Análises de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre: Ufrgs, 1995.

TIAN, Kang et al. Determination and evaluation of heavy metals in soils under two different greenhouse vegetable production systems in eastern China. Chemosphere, v. 165, p. 555-563, 2016.

VARDHAN, Kilaru Harsha; PONNUSAMY, Senthil Kumar; PANDA, Rames. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives, Journal of Molecular Liquids. 2019.

VAREDA, João P.; VALENTE, Artur; DURÃES, Luisa. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. Journal of Environmental Management, v. 246, p. 101-118, 2019.

VIEIRA, Sidney Rosa et al. Geostatistical theory and application to variability of some agronomical properties. Hilgardia, v. 51, n. 3, p. 1-75, 1983.

VINHAL-FREITAS, Isabel Cristina et al. Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficientes de isotermas de Freundlich e Langmuir. *Agropecuária Técnica*, v. 31, n. 2, p. 153-163, 2010.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - Guidelines for Drinking-water Quality. First Addenda Third Edition, Volume 1 – Recommendations. Geneve: WHO, 2008.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for Drinking-Water Quality, fourth ed. incorporating the 1st addendum, 2017.

XU, Yongfeng et al. Occurrence and risk assessment of potentially toxic elements and typica organic pollutants in contaminated rural soils *Scienc. Tot. Environm.*, v. 630, p. 618-629, 2018.

YU, Chen et al. A novel approach for recovery of manganese from on-site manganese-bearing wastewater. *Journal of Cleaner Production*, v. 227, p. 675-682, 2019.

ZHOU, Jian-Min et al. Soil Heavy Metal Pollution Around the Dabaoshan Mine, Guangdong Province, China. *Pedosphere*, v. 17, n. 5, p. 588–594, 2007.