



Avaliação de metais em solo superficial no município de São Paulo (SP) e determinação de possíveis fontes poluentes com uso de Análise de Componentes Principais (ACP).

Aluna: Bianca Dantas Lastori

Orientador: Prof. Dr. Felipe Benavente Canteras

Palavras-chave: Monitoramento Ambiental; Solos Superficiais; ICP; Metais-traço

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico associado urbanização e industrialização desordenadas estão frequentemente relacionadas a intensificação dos índices de poluição e degradação ambiental. Os solos são os constituintes mais importantes do ambiente urbano (GU *et al.*, 2016), pois influenciam direta e indiretamente na qualidade do ambiente (HALECKI & GASIOREK, 2015; SOLGI, 2016). Os solos urbanos se desenvolvem de forma semelhantes aos solos naturais (PUSKÁS & FARSANG, 2009; MOREL *et al.*, 2005), porém são profundamente afetados pelo processo de urbanização (LEHMANN, 2007).

Os poluentes inorgânicos mais frequentes nos solos urbanos são os metais-traço, sendo os mais comuns o cobre, o chumbo, o zinco (MADRID *et al.*, 2002), o cádmio e o níquel (GE *et al.*, 2000). Estes metais em pequenas concentrações são essenciais para processos bioquímicos, porém com o aumento de sua carga ambiental, há uma perturbação nos ciclos naturais biogênicos dos metais (SPIRO *et al.*, 2009).

Diante do exposto, este projeto, tinha o objetivo de determinar e quantificar os metais traços em solos superficiais no município de Limeira e a partir das concentrações de metais obtidos seria conduzido análise estatística por componentes principais (ACP) para determinar possíveis as fontes de poluentes. Devido à pandemia de COVID 19 e da paralisação das atividades presenciais na Universidade, não foi possível concluir esse objetivo completamente e foram feitas adaptações no decorrer do projeto. Para que se cumprisse o objetivo acadêmico inicial, foi encontrada a alternativa de buscar resultados já existentes na literatura de concentrações de metais-traço em solos superficiais do município de São Paulo para realizar testes de ACP e determinar possíveis fontes emissoras de metais. Então, foi realizada uma revisão sistemática de literatura e um banco de dados de concentrações de metais-traço em solos superficiais no município de São Paulo foi compilado para este projeto.

2. Objetivos adaptados

Este projeto passou a ter como principal objetivo identificar possíveis fontes poluentes por meio de análise estatística realizada com dados de concentrações de metais-traço no município de São Paulo extraídas da literatura.

3. Seleção de resultados de referências bibliográficas

As bases de dados utilizadas para a pesquisa foram, a Web of Science, Scopus e Scielo. Nas três bases foram utilizadas as palavras chaves: (*heavy or trace*) and *metals and urban and soils and São Paulo*. Para a seleção dos artigos foram definidos filtros de pesquisa que incluíram: dados de concentrações de metais-traço, data de publicação entre 2000 e 2019, publicações com coletas de solos superficiais (0-10 cm) em solos urbanos.

A tabela 1, apresenta as referências dos artigos selecionados que fornecem os resultados das concentrações dos elementos escolhidos para o este estudo, Arsênio (As), Bário (Ba), Crômio (Cr), Cobre (Cu), Chumbo (Pb), Antimônio (Sb) e Zinco (Zn), em solos superficiais de 0 a 10 cm de profundidade e suas técnicas analíticas.

Tabela 1 - Referências bibliográficas.

| Referências | Elementos | Profundidade | Técnicas |
|-------------------------|-----------------------------|--------------|------------|
| BOURROTTE., et al 2008 | As, Ba, Cr, Cu, Pb, Sb e Zn | 0-10 cm | XRD |
| FIGUEIREDO., et al 2009 | As, Ba, Cr, Cu, Pb, Sb e Zn | 0-5 cm | INAA E XRF |
| FIGUEIREDO., et al 2011 | As, Ba, Cr, e Zn | 1-2 cm | INAA |

Entretanto, as análises químicas dos artigos levantados, não contemplaram as concentrações de todos os elementos, portanto, para a análise estatística os valores faltantes, foram preenchidos com os valores de referência de qualidade (VRQ) apresentado no relatório Valores Orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo (CETESB,2016).

4. Análises Estatísticas (ACP)

Para avaliar os resultados das concentrações de metais utilizou-se a análise de componentes principais (ACP) com rotação varimax. A ACP é um método estatístico que reduz o número de variáveis originais relacionando-as por meio de combinações lineares, chamadas de Componentes Principais (CP). O objetivo principal é facilitar a interpretação de dados, por meio de um número reduzido de variáveis (JOHNSON e WICHERN, 1998). O varimax foi usado como método de rotação na análise seguindo a padronização dos dados. Um dos usos da ACP é na identificação de fontes potenciais de poluentes em amostras de solo (GUAN et al., 2018; GUPTA et al., 2018; ZHANG et al., 2018). Para a realização ACP utilizou-se o *software* estatístico R versão 3.6.1 (R CORE TEAM, 2018).

5. Resultados das concentrações

A tabela 2 apresenta os valores das concentrações dos metais-traço, locais de estudos e ano, identificados nos artigos selecionados, além dos valores de referência de qualidade (VRQ) da CESTEB para cada elemento estudado.

Tabela 2 – Resultados das concentrações dos metais-traço em mg.kg⁻¹

| Locais de estudo | Ano | As | Ba | Cr | Cu | Pb | Sb | Zn |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Campus USP | 2008 | 5,14 | 48,5 | 42,1 | 19,5 | 40,8 | 0,32 | 94,6 |
| Parque Aclimação | 2009 | 22 | 234 | 97 | 44 | 62 | 4,4 | 136 |
| Parque Alfredo Volpi | 2009 | 7 | 139 | 41 | 23 | 57,5 | 1,4 | 41 |
| Parque Buenos Aires | 2009 | 26 | 223 | 85 | 101 | 180 | 5,5 | 191 |
| Parque Ibirapuera | 2009 | 16,5 | 166 | 76 | 39 | 53,5 | 4,9 | 115 |
| Parque Luz | 2009 | 15,9 | 162 | 79 | 87,5 | 165 | 3 | 219 |
| Parque Raposo Tavares | 2009 | 9,3 | 153 | 55 | 34 | 51 | 1,9 | 76 |
| Parque Trianon | 2009 | 24 | 259 | 60,5 | 86 | 145 | 3,6 | 100 |
| Parque Aclimação | 2011 | 11 | 614 | 56 | - | - | - | 94 |
| Parque Alfredo Volpi | 2011 | 3 | 320 | 21 | - | - | - | 15 |
| Parque Buenos Aires | 2011 | 16 | 917 | 70 | - | - | - | 102 |
| Parque Carmo | 2011 | 7,9 | 284 | 46 | - | - | - | 61 |
| Parque Chico Mendes | 2011 | 13 | 505 | 57 | - | - | - | 90 |
| Parque Cidade Toronto | 2011 | 1,2 | 711 | 40 | - | - | - | 57 |
| Parque Ibirapuera | 2011 | 24 | 943 | 64 | - | - | - | 120 |
| Parque Luz | 2011 | 15 | 798 | 58 | - | - | - | 179 |
| Parque Raul Seixas | 2011 | 12 | 668 | 61 | - | - | - | 63 |
| Parque Rod. Gasperi | 2011 | 1,3 | 873 | 29 | - | - | - | 70 |
| Parque Trianon | 2011 | 5,3 | 1022 | 50 | - | - | - | 93 |
| Parque Vila Remédios | 2011 | 5,8 | 544 | 36 | - | - | - | 34 |
| VRQ | 2016 | 3,5 | 75 | 40 | 35 | 17 | 0,5 | 60 |
| VP | 2016 | 15 | 120 | 75 | 60 | 72 | 1,2 | 86 |

No campus da USP, em BOUROTTE., et al 2008, os valores de concentração dos elementos As, Cr, Pb e Zn estão acima do valor de referência de qualidade (VRQ) da CETESB.

Estudos nos parques Buenos Aires, Luz e Trianon, localizados na região central do município, apresentaram valores de concentração de metais maiores do que os demais locais de estudos. As menores concentrações foram obtidas nos parques Alfredo Volpi, Rodrigo de Gásperi e Cidade de Toronto, resultado provavelmente relacionado a baixa influência antropogênica devido ao histórico e localização dos parques. (FIGUEIREDO., et al 2011). Na maioria dos parques avaliados, as concentrações dos elementos estão acima do valor de referência de qualidade (VQR) e todos os parques apresentaram pelo ao menos um elemento com valor de concentração acima da legislação (CETESB). Os resultados indicam influência de atividades antrópicas na qualidade do solo.

Os parques Buenos Aires e Luz apresentam ainda, valores de concentrações de todos os seus elementos acima do Valor de Prevenção (VP). O VP é o valor limite de concentração de

determina substância que não causa alterações prejudiciais à qualidade do solo, valor determinado pela CETESB. Todos os parques apresentam mais de um elemento com concentração acima do valor de prevenção.

6. Resultados da Análise estatística (ACP)

As três primeiras componentes principais explicam 90,9% das correlações entre as variáveis originais, sendo a CP 1 que explica a maior parcela com 64,8%, a CP 2 com 17,4% e a CP 3 com 8,7%.

A primeira componente principal (CP1), explica 64,8% da variância total e os elementos correlacionados, com valores acima de $[0,4]$, são As, Cr e Zn. Estes metais-traço estão associados a fontes antropogênicas no ambiente urbano. As fontes antropogênicas nas áreas urbanas desses elementos são principalmente por meio de atividades industriais. O As encontrado em produções de ferro enquanto o Cr e o Zn são encontrados em indústrias de metalurgia e galvânica. Outra fonte de poluição do Cr e Zn é a queima de combustível, associada ao intenso tráfego de veículos do município, além de serem encontrados em tintas, corantes e componentes eletrônicos. (AJMONE et al., 2018)

A segunda componente (CP2) explica 17,4% das correlações dos elementos são Ba e Sb. Esses elementos estão associados a fontes naturais e antropogênicas. O Ba pode ser encontrado de forma natural no meio ou por meio de resíduos industriais descartado indevidamente, também pelas emissões veiculares. O Sb é liberado no ambiente urbano através de processos de abrasão de freio de veículos. (FIGUEIREDO., et al 2011)

A terceira componente (CP3) explica 8,7% das correlações e os elementos são Cu e Pb. O Cu é utilizado para fabricação de fios e equipamentos eletrônicos. O Pb é um elemento que foi utilizado junto a gasolina por muitos anos, porem devido aos seus efeitos tóxicos o seu uso começou a ser proibido no Brasil em 1989, porem estudos ainda relacionam a intensidade do tráfego veicular com a concentração de Pb encontrados no meio ambiente. Outras fontes de Pb são baterias de automóveis, vidro e solda (AJMONE et al., 2018).

7. Conclusões

O estudo mostrou que os valores de concentrações de metais-traço encontrados, no solo superficial do Campus da USP e dos parques no município de São Paulo são, na maioria, superiores aos valores de referência de qualidade e de prevenção indicados pela CETESB. O estudo também indicou que os elementos As, Cr e Zn apresentam maior influência na determinação das fontes poluentes, indicando atividades antropogênicas e

apontando as atividades industriais e a intensidade do tráfego de veículos como as principais fontes poluentes.

Embora não tenha sido possível concluir a análise das amostras da cidade de Limeira, estas serão avaliadas ainda posteriormente. Foi possível a aplicação da Análise de Componentes Principais no banco de dados obtido através da revisão sistemática de literatura, sendo possível estimar algumas possíveis fontes poluidoras para os solos superficiais da cidade de São Paulo, embora entenda-se que a metodologia foi empregada em condições diferentes das planejadas.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLOWAY, B. J. 2013. Sources of heavy metals and metalloids in soils in ALLOWAY, B. J Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability, Environmental Pollution 22, Springer Netherlands (2013).
- AJMONE-MARSAN, F.; BIASIOLI, M. Trace elements in soils of urban areas. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 213, n. 1–4, p. 121–143, 17 nov. 2010.
- BOUROTTE, C. L. M. et al. Trace metals and pahs in topsoils of the university campus in the megacity of São Paulo, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, v. 91, n. 3, 2019.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, 2016.
- CORE TEAM. 2018. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna,
- FIGUEIREDO, A. M. G. et al. Metal contamination in urban park soils of São Paulo. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 280, n. 2, p. 419–425, 2009.
- FIGUEIREDO, A. M. G.; TOCCHINI, M.; DOS SANTOS, A. T. F. S. Metals in playground soils of São Paulo city, Brazil. *Procedia Environmental Sciences. Anais...Elsevier B.V.*, 1 jan. 2011
- GU, Y.G., GAO, Y.P., LIN, Q., Contamination, bioaccessibility and human health risk of heavy metals in exposed-lawn soils from 28 urban parks in Southern China's largest city, Guangzhou. *Appl. Geochem* 67, 52e58, 2016.
- GUAN, Q.; WANG, F.; XU, C.; PAN, N.; LIN, J.; ZHAO, R.; YANG, Y.; LUO, H. Source apportionment of heavy metals in agricultural soil based on PMF: A case study in Hexi Corridor, northwest China. *Chemosphere*, v.193, p.189-197, 2018.
- HALECKI, W., GASIOREK, M., Seasonal variability of microbial biomass phosphorus in urban soils. *Sci. Total. Environ.* 502, 42e47, 2015.
- JOHNSON, Richard Arnold. Applied multivariate statistical analysis. Coautoria de Dean W. Wichern. 4th ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, c1998. 816 p. ISBN 013834194X (enc.).
- LEHMANN A, STAHR K (2007): Nature and Significance of Anthropogenic Urban Soils. *J Soils Sediments* 7 (4) 247–260
- MADRID, L.; DÍAZ-BARRIENTOS, E.; MADRID, F. Distributions of heavy metals contents of urban soils in parks of Seville. *Chemosphere*, v.49, p.1301-1308, 2002.
- PUSKÁS, I., FARSANG, A. Diagnostic indicators for characterizing urban soils of Szeged, Hungary, 2009, *Geoderma* 148, 267e281.
- RIBEIRO, A. P. et al. Metals and semi-metals in street soils of São Paulo city, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Anais...jan.* 2012
- SOLGI, E., Contamination of two heavy metals in topsoils of the urban parks Asadabad, Iran 2013. *Arch. Hyg. Sci.* 5, 92e101, 2016.
- SPIRO T. G & STIGLIANI W. M. – cap. 17: Substâncias químicas tóxicas in *Química Ambiental*, Prentice Hall, 2a edição, 2009.