



V SINGEP

Simpósio Internacional de Gestão de Projetos, Inovação e Sustentabilidade
International Symposium on Project Management, Innovation and Sustainability

ISSN: 2317 - 8302

Teores de arsênio em amostras de solos de importantes avenidas de São Paulo-SP, Brasil

MARTA SANTIAGO PUGAS

Universidade Nove de Julho
mpugas@gmail.com

ANDREZA PORTELLA RIBEIRO

UNINOVE – Universidade Nove de Julho
andrezp@uni9.pro.br

KEILA MODESTO TRAMONTE

Universidade de São Paulo
alitrat@yahoo.com.br

REGINA APARECIDA TEIXEIRA

UNINOVE – Universidade Nove de Julho
re.meusdocs@yahoo.com.br

CNPq - Processo 461680/2014



V SINGEP

Simpósio Internacional de Gestão de Projetos, Inovação e Sustentabilidade
International Symposium on Project Management, Innovation and Sustainability

ISSN: 2317 - 8302

TEORES DE ARSÊNIO EM AMOSTRAS DE SOLOS DE IMPORTANTES AVENIDAS DE SÃO PAULO – SP, BRASIL

Resumo

O solo urbano vem sendo degradado de forma muito rápida em decorrência do crescimento econômico, populacional, industrial, que embora necessário, acontece de forma não sustentável. Conseqüentemente, observa-se o enriquecimento no meio ambiente de substâncias e elementos químicos, como é o caso do arsênio (As), em virtude da intensa atividade antrópica. Este trabalho apresenta o levantamento dos níveis de As em solos de sete importantes avenidas da cidade de São Paulo, incluindo as Marginais Pinheiros e Tietê, com o objetivo de indicar se os teores encontrados estão em consonância com o que recomenda a legislação brasileira, a Resolução CONAMA Nº 420 de 2009. Exceto para a Marginal Pinheiros, nas demais avenidas os teores de As ficaram entre os valores de referências de qualidade e valores de prevenção da CONAMA. Os resultados também sugerem que a presença de As nas amostras é devido principalmente à litologia das rochas que deram origem aos solos analisados.

Palavras-chave: Arsênio, Solos Urbanos, CONAMA 420/2009

Abstract

Urban soils have been degraded very quickly as a result of economic, population, industrial growth that is necessary but happens as unsustainable manner. Consequently, there has been enrichment in the environment of substances and chemicals, such as arsenic (As), due to the intense human activity. This paper presents a research focus on determination of As levels in soils collected from seven important avenues of São Paulo, including the Marginal Pinheiros and Tiete, in order to indicate whether the levels found are in agreement with the contents recommended by Brazilian law, Resolution CONAMA No 420 of 2009. Except for the Marginal Pinheiros, the As levels were between the quality reference values and prevention values of CONAMA. The results also suggest that the presence of As in the samples is mainly due to the lithology of the rocks that gave rise to the soils analyzed.

Keywords: Arsenic, Urban Soils, CONAMA 420/2009



1 Introdução

A excessiva demanda por alimentos, recursos naturais, bens, transportes, serviços e produtos industrializados tem contribuído significativamente para a geração de diferentes tipos de resíduos sólidos, efluentes e emissões atmosféricas. Consequentemente, a poluição dos ambientes urbanos tem aumentado rapidamente, tornando-se uma grave ameaça, não somente para a população que habita os grandes centros, mas também para moradores de locais mais afastados.

Um dos grandes desafios com que se defrontam as políticas públicas diz respeito à harmonização entre a sociedade moderna e a sustentabilidade urbana, uma vez que os impactos sobre o meio ambiente têm ocorrido de maneira e intensidades variadas, nos diferentes meios: solo, água e ar.

O solo é um importante compartimento do ecossistema, pois exerce influência direta na qualidade de vida das pessoas, uma vez que apresenta como característica a forte interação com a fauna e flora. O corpo humano pode ser exposto diretamente, em solos, a substâncias químicas, como arsênio (As), metais pesados e compostos orgânicos derivados do petróleo, através da ingestão oral, contato dérmico e inalação de partículas de solo (FIGUEIREDO *et al.*, 2012). Dessa forma, esse tipo de matriz geológica tem sido objeto de estudo em pesquisas ambientais em todo o mundo, principalmente nos grandes centros urbanos, onde as atividades industriais e a frota veicular têm contribuído para o enriquecimento ambiental de tais substâncias, comprometendo a qualidade de vida da população local.

O As está entre os principais contaminantes ambientais, pois faz parte da composição da maioria dos resíduos gerados pelas atividades antrópicas. A Organização Mundial de Saúde listou o As como um dos dez compostos químicos que causa grande preocupação para a saúde pública, devido aos seus efeitos tóxicos como uma substância cancerígena (WHO, 2010). Além disso, o As inorgânico configura em primeiro lugar na “Lista Prioritária de Substâncias Perigosas”, elaborada pela Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças dos Estados Unidos (ASTRD, 2014). Como consequência, existe grande interesse da comunidade científica em investigar o comportamento do As em amostras de água e solo e o potencial risco que esta substância oferece à população. Por outro lado, no Brasil, apesar do apoio de alguns órgãos governamentais, como as agências de fomento, o problema da contaminação química dos solos e corpos d’água tem sido avaliado de forma secundária.

Portanto, essa investigação apresenta a seguinte questão de pesquisa: os níveis de As em solos da cidade de São Paulo quando comparados aos níveis recomendados pela legislação brasileira, podem ser considerados naturais?

O levantamento dos níveis naturais e de origem antrópica de As, bem como o entendimento de seu comportamento químico e mobilidade no solo são de grande relevância para a monitoração e para a tomada de decisões, quanto à remediação ou intervenção de áreas de risco, por parte dos órgãos ambientais.

Assim, o objetivo desse estudo foi analisar amostras de solos coletadas nas principais avenidas da cidade de São Paulo, contribuindo com informações sobre a mobilidade e a disponibilidade de As, permitindo verificar se seus níveis oferecem riscos às pessoas. Neste caso, os resultados podem indicar a necessidade de investigações mais detalhadas sobre a forma química do As, seu potencial de toxicidade e sua disponibilidade para interagir com organismos vivos.



2. Referencial Teórico

Estima-se que até 2050 cerca de 70% da população mundial esteja vivendo em cidades (UN, 2008), o que sobrecarrega os recursos naturais, em virtude da intensa atividade antrópica, que contribui com toneladas de rejeitos sólidos e emissões atmosféricas, que têm como origem principal a frota veicular e as indústrias, o que provoca o enriquecimento no meio ambiente de substâncias e elementos químicos, como é o caso de As e metais pesados.

Dessa forma, vários estudos com amostras ambientais vêm sendo conduzidos em grandes centros urbanos, como medidas de avaliação, contenção e mitigação dos impactos antrópicos. Nesse sentido, os solos urbanos têm despertado a atenção de muitos cientistas, levando a estudos de sua descrição e composição em todo o mundo. Os trabalhos têm mostrado um aumento importante nas concentrações de elementos traços em solos de cidades, como por exemplo Madrid e Hong Kong (DE MIGUEL *et al.* 1998; LEE *et al.*, 2006) devido ao crescimento populacional e as atividades industriais. Em áreas onde jardins públicos e parques estão expostos a significativos níveis de poluição, a poeira do solo pode ter efeitos tóxicos como consequência da inalação ou ingestão pelos seres humanos. Estudos apontam que os efeitos da poluição do ar se manifestam em geral sob forma de doenças crônicas, prejudicando a qualidade de vida das populações afetadas (NASCIMENTO *et al.*, 2006).

No Brasil, o problema da contaminação dos solos, principalmente em centros urbanos, tem sido avaliado de forma secundária, em grande parte das questões públicas, apesar de a Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA) estabelecer por meio da Lei 6.938/1981 a criação de padrões que tornem possível o desenvolvimento sustentável e considerar que a qualidade do solo, das águas e do ar estão entre os bens a se proteger.

Dentre os instrumentos legais que vão ao encontro das diretrizes da PNMA, está a Resolução nº 420/2009, do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA (alterada pela Resolução nº 460/2013), que dispõe sobre critérios e valores orientadores (ou níveis) que ainda refletem a qualidade do solo (e águas subterrâneas), quanto à presença de substâncias químicas. A CONAMA 420/2009 também fornece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas, indicando a necessidade de ações de intervenção quando os teores encontrados oferecem algum tipo de risco a qualquer espécie viva. Nesse sentido, no que se refere ao solo, a resolução estabelece que:

Valor de Referência de Qualidade - VRQ é a concentração de determinada substância no solo, que define um solo como limpo.

Valor de Prevenção - VP é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos.

Valor de Intervenção - VI é a concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana; considerado um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima – APM_{ax}, Residencial e Industrial.

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) foi responsável pela elaboração dos indicadores de solos e águas subterrâneas da CONAMA e continua atuando na atualização da resolução. A CETESB ainda desempenha o papel de controle, fiscalização, monitoramento e licenciamento de atividades geradoras de poluição e embora atue principalmente no Estado de São Paulo, também se preocupa com a preservação e recuperação da qualidade das águas, do ar e do solo em outras regiões do Brasil.



Tabela 1: Valores Orientadores para As em solo (CONAMA, 2009).

Substância	Referência de Qualidade	Solo (mg kg^{-1} de peso seco)			
		Prevenção	Agrícola	Intervenção Residencial	Industrial
As	3,5	15	35	55	150

Considerando não apenas os teores de As, apresentados na Tabela 1, mas também outras substâncias químicas indicadas na CONAMA 420/2009, os solos serão, então, caracterizados como:

- ✓ Classe I: quando apresentarem concentrações abaixo ou iguais aos VRQ;
- ✓ Classe II: quando apresentarem concentrações de pelo menos uma substância química acima dos VRQ e menor ou igual aos VP;
- ✓ Classe III: quando apresentarem concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VP e menor ou igual aos VI;
- ✓ Classe IV: quando apresentarem concentrações de pelo menos uma substância química acima dos VI.

2.1 Importância de solos em estudos ambientais

As rochas são classificadas como ígneas que resultam da solidificação do magma; metamórficas, as quais se originam das rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, sofrendo modificações em virtude do calor, pressão e ação química no próprio ambiente em que foram geradas e as sedimentares que são resultantes da decomposição, desagregação e retrabalhamento das rochas ígneas, metamórficas e sedimentares (INDA *et al.*, 2006).

As rochas situadas na superfície terrestre são vulneráveis a processos físicos, químicos e biológicos, resultando na alteração e desintegração dos seus minerais constituintes, como consequência, tais processos darão origem ao material presente no solo.

Na formação do solo, a rocha se desintegra pela ação da água, de microrganismos, de raízes e da temperatura. As argilas formam-se pela dissolução dos minerais contidos na rocha, posteriormente à sua cristalização. Contudo, o solo não apresenta composição idêntica à rocha da qual se formou. Em solos de clima tropical, observa-se a diminuição dos teores de Ca, Mg e K, enquanto que os níveis de Al podem aumentar até quatro vezes, em relação à rocha de origem. As concentrações dos elementos químicos que aparecem na camada arável do solo (até 20 cm de profundidade) dependem do clima, da cobertura vegetal e, só em parte, do material de origem (PRIMAVESI, 1982).

O entendimento dos diversos problemas ambientais e de saúde, em virtude da presença de poluentes que se encontram nos solos superficiais e no subsolo contaminado deve levar em consideração as características do ambiente estudado, com o propósito de se evitar conclusões equivocadas com respeito à contaminação do solo e risco de exposição da população a tal contaminação.

Poluentes podem ser considerados como os contaminantes potencialmente tóxicos ao homem e às demais formas de vida, prejudicando, portanto, todo o ecossistema. Além disso, é importante ressaltar que o destino dos poluentes nas camadas subjacentes ao solo superficial e o conhecimento dos processos físico-químicos que podem afetar a mobilidade desses poluentes são parâmetros indispensáveis, os quais poderão apontar a necessidade de tomadas de decisões, no que diz respeito a minimizar ou eliminar o problema de contaminação na matriz geológica (NRIAGU *et al.*, 2007; KABATA-PENDIAS E MUKHERJEE, 2007).



Por outro lado, a compreensão dos princípios fundamentais e dos fenômenos que controlam a transferência de elementos-traço nos diversos compartimentos do ambiente, inclusive o solo, não é uma tarefa fácil. Dessa forma, ao longo dos últimos anos, a literatura tem apresentado alguns trabalhos de especialistas em solos, fornecendo, assim, importantes subsídios para o entendimento do comportamento dos elementos químicos nesse tipo de matriz geológica (KABATA-PENDIAS e MUKHERJEE, 2007). No entanto, é importante ressaltar que, embora as determinações da concentração total em amostras de solos, não sejam suficientes para caracterizar o potencial tóxico, de um dado elemento químico, aos organismos vivos, tais estudos são considerados de fundamental importância para a monitoração e prevenção de problemas ambientais futuros (RIBEIRO *et al.*, 2012a; RIBEIRO *et al.* 2012b; FIGUEIREDO *et al.*, 2009; LEE *et al.*, 2006; MORCELLI *et al.*, 2005).

2.3. Arsênio: meio ambiente e saúde

O arsênio ocorre natural e amplamente em diversos tipos de minerais constituintes dos solos e em outros compartimentos do ecossistema. Apresenta diferentes formas químicas, incluindo espécies orgânicas e inorgânicas, como resultado de sua participação em complexos biológicos, processos químicos e algumas aplicações industriais, como na produção vidros, materiais semicondutores e fotocondutores, na composição de tintas, inseticidas, herbicidas, combustíveis fósseis e, principalmente, como preservantes de madeiras e subproduto de usinas metalúrgicas (NRIAGU *et al.* 2007; KABATA-PENDIAS E MUKHERJEE, 2007).

As maiores concentrações de As em depósitos minerais normalmente acompanham a presença de fósforo e metais como cádmio, chumbo e mercúrio. Como a química do As guarda boa correlação com a do enxofre, o As ocorre principalmente em minerais sulfetados, sendo um constituinte majoritário, como na arsenopirita (FeAsS), ou minoritário, como na pirita (FeS₂). O As pode fazer parte da estrutura cristalina dos minerais de sulfetos, substituindo átomos de enxofre (NRIAGU *et al.*, 2007; KABATA-PENDIAS E MUKHERJEE, 2007).

A toxicidade para os seres vivos varia de acordo com o estado de valência, forma química, estado físico e fatores como solubilidade, tamanho de partícula, as taxas de absorção e eliminação, e presença de impurezas que podem facilitar a ingestão deste elemento em diferentes organismos (NRIAGU *et al.*, 2007; KABATA-PENDIAS E MUKHERJEE, 2007).

A ingestão de As via água potável é uma grande ameaça para a saúde humana. Milhões de pessoas em todo o mundo estão expostas aos compostos de As, bebendo água contaminada, ou seja, com teores muito superiores aos 10 µg L⁻¹, que é a concentração máxima permissível, segundo a OMS (GARELICK E JONES, 2008).

Nos ambientes terrestres e aquáticos, a presença de As ocorre principalmente nos estados de oxidação As(III) e As(V), nos compostos inorgânicos, por exemplo, como os ácidos arsênioso (H₃AsO₃) e arsênico (H₂AsO₄). Na forma orgânica, ocorre principalmente como ácido monometilarsônico (MMAA) e dimetilarsínico (DMAA), (KABATA-PENDIAS E MUKHERJEE, 2007).

Segundo Le e Ma (1997), as espécies mais tóxicas do elemento são As(III) e As(V), enquanto que os compostos de arsenobetaína e arsenocolina apresentam muito baixa toxicidade. A LD₅₀ (dose letal para 50% de uma população) para As₂O₃ em ratos é 20 mg kg⁻¹; para KAsO₂ é de 14 mg kg⁻¹, no caso de Ca₃(AsO₄)₂ é 20 mg kg⁻¹. Para as formas orgânicas MMAA e DMAA, as doses letais estão na ordem de 700 a 800 e 700 a 2600 mg kg⁻¹, respectivamente. Não foi observado sinal de toxicidade em experimentos com camundongos após dose oral de 10 g kg⁻¹ de arsenobetaína e de 6,5 g kg⁻¹ para os experimentos com arsenocolina. (LE E MA 1997; OCHSENKÜHN-PETROPULU *et al.*, 1997).



Todas as propriedades físico-químicas e, especialmente, os parâmetros de oxidorredução (Eh) e concentração hidrogeniônica (pH) influenciam a capacidade de adsorção do As em amostras geológicas. No solo, a proporção de As(III) e As(V) varia como uma função das condições redox e pH.

O As(III) apresenta maior mobilidade, em solos, quando comparado aos compostos de As(V). Os hidróxidos de Fe desempenham papel importante no controle da concentração de As em soluções e amostras de solo. Nas soluções, apesar de predominarem as formas AsO_2^- , $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_3^{2-}$, também podem estar presentes os cátions As^{3+} e As^{5+} (KABATA-PENDIAS E MUKHERJEE, 2007). Esses cátions também podem ser facilmente adsorvidos em argilominerais ou em oxi/hidróxidos de Fe e Mn, bem como em compostos orgânicos, os quais apresentam grande importância no comportamento das espécies de As, em solos, (BHATTACHARYA *et al.* 2007), já que os compostos orgânicos são considerados menos tóxicos do que os inorgânicos (LE E MA, 1997).

Na saúde, a monitoração de pessoas que sofreram exposição a As (aguda ou crônica) é feita por meio da determinação de sua concentração total na urina. Por exemplo, quando o indivíduo incorpora o elemento na forma inorgânica (por inalação ou ingestão de água e alimentos), o As(V) é reduzido a As(III), sendo este sujeito às etapas do processo de metilação, produzindo inicialmente o íon monometilarsônico (MMA), e em seguida o íon dimetilarsínico (DMA). Por outro lado, em casos da ingestão direta nas formas menos tóxicas, MMA ou DMA, ou formas não tóxicas derivadas da arsenobetaina e arsenocolina, aparentemente, não são observados processos de metilação ou desmetilação, e esses compostos são excretadas na urina sem mudança nas suas estruturas (HANNA *et al.*, 1993).

Em Bangladesh, vários poços artesianos foram abertos para minimizar o problema de escassez hídrica. Contudo, segundo os trabalhos conduzidos por Opar *et al.* (2007) e Aelion e Davis (2006), as águas provenientes dos poços apresentavam altas concentrações de As e as crianças que consumiam essas águas apresentavam baixos índices de desenvolvimento mental.

No Brasil, existem diversos incidentes de contaminação ambiental por As causados por atividades de mineração. Em Minas Gerais, a região conhecida como Quadrilátero Ferrífero apresenta diversas mineralizações auríferas sulfetadas, onde são observadas grandes liberações de As para o ambiente. Esta região é considerada uma das mais mineralizadas do globo e seus depósitos minerais estão entre os mais bem conhecidos (VAREJÃO, 2008).

No Amapá, em Vila de Santana, a 30 km da capital Macapá, e em áreas do município de Serra do Navio (região Norte do Estado), lençóis freáticos encontram-se contaminados por As devido ao lançamento de subprodutos no meio ambiente, durante o processamento do manganês (Santos *et al.*, 2003). No Estado de São Paulo, na região do Vale do Ribeira, foram determinadas elevadas concentrações de As em sedimentos, possivelmente oriundo de descargas de rejeitos da mineração de chumbo (SILVA, 1997; DE LA ROSA, 1999; GUIMARÃES E SÍGOLO, 2008)

Daí a importância de serem conduzidos estudos voltados à quantificação e especiação do As, em pesquisas científicas, já que de acordo com a literatura, tem-se observado que problemas mentais e a incidência de câncer em indivíduos podem estar associados à exposição, por diferentes vias, a altos teores de As (GARELICK E JONES, 2008). Além disso, sabe-se que as determinações das concentrações totais, em conjunto com estudos de especiação, mobilidade e fracionamento são essenciais para elucidar o comportamento e a toxicidade de qualquer elemento com potencial poluidor (JAIN *et al.*, 2004, OPAR *et al.*, 2007).

No caso de amostras de solos, estudos geoquímicos podem orientar outras pesquisas sobre possíveis problemas nutricionais, de saúde e ambientais, em plantas e animais. Existe



grande preocupação em se obter informações sobre o comportamento do As nos diferentes compartimentos dos solos, uma vez que seus teores têm ultrapassado, em vários locais, os limites de segurança propostos por órgão ambientais e muitos estudos epidemiológicos têm documentado vários efeitos adversos sobre a população humana (NRIAGU *et al.*, 2007).

Portanto, com a investigação que será conduzida com solos de São Paulo pretende-se indicar se os níveis de As estão de acordo com os VRQ da CONAMA 420/2009 (Tabela 1), quais os potenciais riscos em relação aos níveis encontrados e/ou se existe a necessidade de se conduzirem estudos sobre a mobilidade e fracionamento nas amostras coletadas.

3. Metodologia

Este trabalho científico representa um estudo de caso (YIN, 2001) com foco na qualidade dos solos na cidade de São Paulo. Dessa forma, nesta seção será apresentada a estratégia de campo utilizada para a coleta das amostras, bem como os procedimentos químicos e instrumentais adotados para preparação das amostras e quantificação de As.

3.1 Área de Estudo

São Paulo - SP, Brasil, é a maior cidade da América do Sul e possui uma das dez maiores regiões metropolitanas do mundo. A cidade é a capital do Estado de São Paulo, considerado o mais populoso e rico do Brasil. A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) tem uma população estimada em 20 milhões em uma área de 8.047 km², distribuída (de maneira desordenada) em uma área urbanizada com mais 1.747 km² da área total da RMSP (IBGE, 2010). Como acontece com qualquer megalópole, a cidade tem um tráfego muito intenso, com inúmeras rodovias e avenidas que cruzam a cidade. Durante o dia as ruas chegam a um intenso congestionamento, como resultado dos engarrafamentos enormes que, normalmente ultrapassam 150 km. Apesar de ter várias linhas subterrâneas, estas não abrangem todas as regiões da cidade; ou seja, o transporte público não é suficiente para atender toda a população.

De acordo com o sistema Köppen, seu clima é do tipo Cwa, caracterizado por verão quente e úmido (temperatura média nos meses mais quentes acima de 22°C), inverno seco (temperaturas médias nos meses mais frios abaixo de 18°C) e índice pluviométrico anual ao redor de 1300 mm (SETZER, 1996). A RMSP sofre todo tipo de problemas ambientais, devido às emissões atmosféricas de cerca de 2.000 indústrias de alto potencial poluidor e por uma frota de quase 7 milhões de veículos automotores, que desempenham um papel de destaque no nível de poluição do ar, já que as emissões industriais, principalmente de dióxido de enxofre e material particulado se encontram sob controle (CETESB, 2012). Em termos de material particulado, a situação geral da qualidade do ar apresenta índices que, em alguns dias, excedem os padrões primários de qualidade (limites máximos aceitáveis), tanto para Partículas Totais em Suspensão (padrão diário 240 µg e padrão anual 80 µg m⁻³), como para Partículas Inaláveis (padrão diário 150 µg m⁻³ e padrão anual 50 µg m⁻³). Estima-se que a carga anual de material particulado liberada para a atmosfera na Região Metropolitana de São Paulo alcance as 63.000 toneladas (CETESB, 2012).

O município apresenta área total de 1.521,101 km², dos quais 870 km² são áreas urbanizadas, onde vivem 65% da população. As dificuldades de acesso à moradia impelem quase 11% dessa população à adoção de "soluções-problema", como favelas, cortiços, invasões e parcelamentos clandestinos, constituindo a chamada cidade real, em contrapartida à cidade legal (das leis de zoneamento e uso e ocupação do solo). O censo de 2010 indicou



que 2.162.368 milhões de pessoas moram em favelas cadastradas pela Secretaria de Habitação, das quais algumas ocupam terrenos destinados a áreas verdes.

O cenário atual da cidade mostra a necessidade de estudos ambientais com vistas à preservação, monitoramento e recuperação de áreas impactadas, de forma a auxiliar as políticas públicas ambientais e sociais e os órgãos municipais e estaduais nas tomadas de decisão.

3.2 Amostragem do solo

Previamente à coleta das amostras, foi necessário protocolar na Companhia de Engenharia de Tráfego (CET) do município, junto ao Departamento de Gestão de Eventos, um formulário de autorização (fornecido pela CET), além de um “Memorial Descritivo de Coleta”, onde estavam detalhados os procedimentos que seriam utilizados para coleta e as avenidas escolhidas para retirada do solo. A etapa de campo aconteceu nos meses de outubro e novembro de 2007 e 2008. Foram coletados solos adjacentes a ruas e avenidas com alta densidade de tráfego na região metropolitana de São Paulo. Para a escolha dos locais de coleta dos solos, foi utilizado um mapa de ruas e avenidas da cidade. O mapa foi dividido em cinco regiões principais (Central, Norte, Sul, Leste e Oeste) e em cada região foi escolhida uma avenida (ou rua) que apresentasse tráfego de veículo intenso e a presença de canteiros que favorecessem a coleta das amostras. Tentou-se obter uma malha amostral representativa da cidade de São Paulo; assim, foram coletadas em 36 pontos, escolhendo-se importantes avenidas da cidade como as Marginais Pinheiro e Tietê, Rebouças, Tiradentes, Radial Leste, Jacu Pêssego e Vinte e Três de Maio (Figura 1).

As coordenadas geodésicas, latitude e longitude, determinadas com o GPS foram transformadas em coordenadas UTM (*Universal Transverse Mercator*), para posterior elaboração do mapa a partir do *Golden Software SURFER*^{®8}.

Coletaram-se amostras (constituídas de subamostras) superficiais de solo, em profundidade de 0 a 5 cm de profundidade, utilizando-se tubos de polietileno, em área aproximada de 1 m². Não houve um padrão na escolha do lado das avenidas para a amostragem, também não foi levado em consideração o vento característico da região, mas buscou-se coletar amostras a uma distância 15 cm e 115 cm da pista. A distância entre as estações de amostragem foi de cerca de 3 km (Figura 2).

3.3 Análises Químicas

Conforme recomendado pela CONAMA 420/2009, para o tratamento químico das amostras, utilizou-se o, com algumas modificações, o Método 3050B (USEPA, 1996). De forma resumida, pesaram-se 0,500g de amostras em béqueres de 100 ml, nos quais foram adicionadas alíquotas de ácidos nítrico, clorídrico e peróxido de hidrogênio. A mistura foi aquecida na chapa, a 90° por aproximadamente 4 horas. Em seguida, as soluções foram filtradas e os teores de As foram determinados, utilizando-se a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), equipamento *Varian*/modelo 710ES, pertencente ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. Para o controle analítico da qualidade experimental forma analisados, concomitantemente às amostras, dois materiais de referência com valores certificados (MRC) para As (*EnviroMat* SS-1 e SS-2 – matriz de solo).

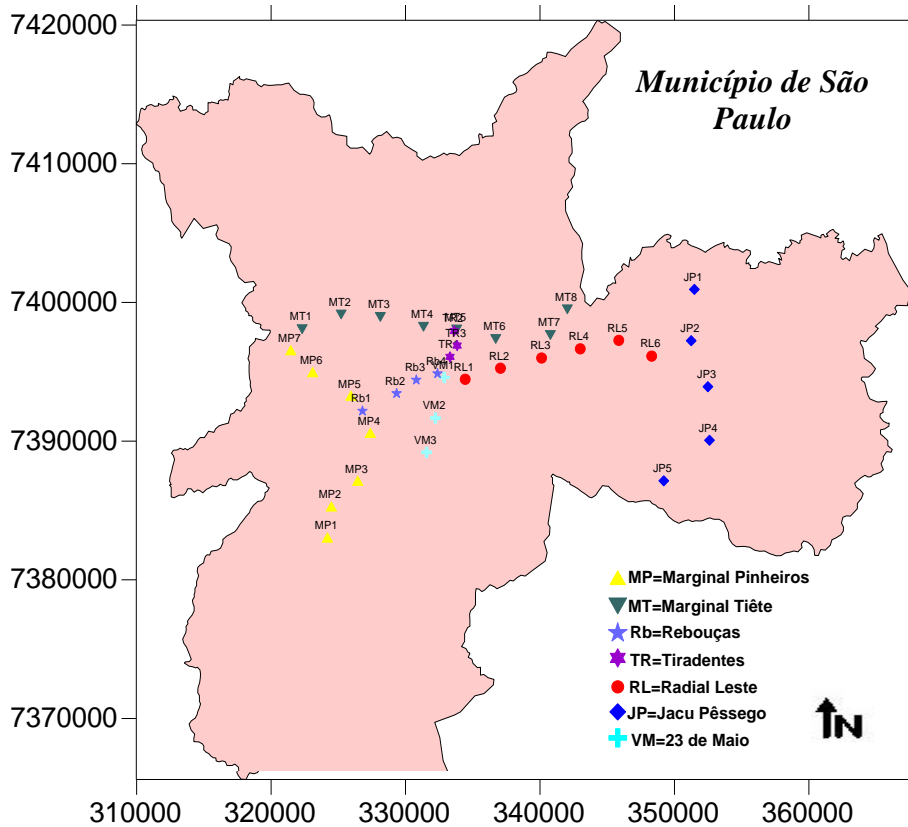


Figura 1: Avenidas de São Paulo escolhidas para a coleta dos solos e pontos de amostragem

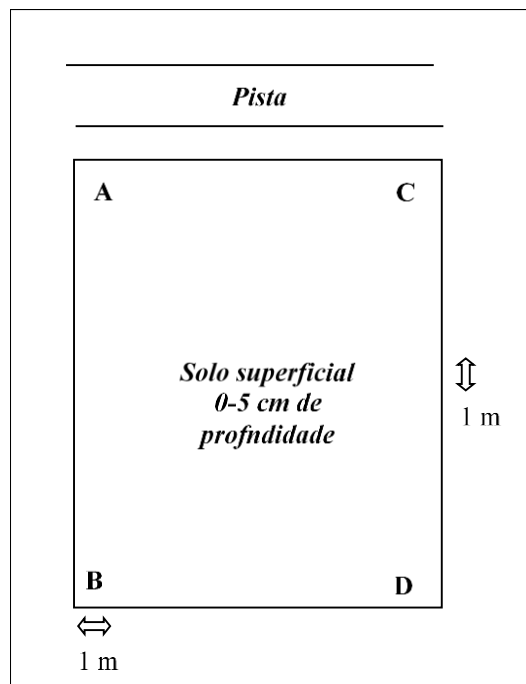


Figura 2: Esquema para a coleta nos pontos de amostragem das avenidas de São Paulo.



4. Análise dos Resultados

Com relação ao controle analítico dos dados, os teores encontrados para As nos MRC mostraram erros relativos e desvios padrão relativos abaixo de 10% e sugerem que os resultados de As nas amostras de solos apresentam qualidade analítica.

Para as amostras de solos, na Tabela 2 encontram-se as faixas de concentrações, bem como as concentrações médias e medianas, encontradas para cada avenida estudada.

Tabela 2: Concentrações de As determinadas nas amostras de solos urbanos de São Paulo.

<i>As (mg kg⁻¹ de peso seco)</i>	<i>Mínima</i>	<i>Máxima</i>	<i>Média</i>	<i>Mediana</i>
<i>Marginal Pinheiros (MP)</i>	2,6	40,8	12,3	5,5
<i>Marginal Tietê (MT)</i>	1,8	14,4	7,0	7,0
<i>Jacu Pêssego (JP)</i>	1,2	13,0	5,8	5,5
<i>Radial Leste (RL)</i>	2,0	6,2	3,6	3,1
<i>Vinte Três de Maio (VM)</i>	3,5	15,8	10,3	12,1
<i>Rebouças (Rb)</i>	2,3	14,8	9,4	10,5
<i>Tiradentes (TD)</i>	2,9	15,4	8,5	8,7

Considerando os valores orientadores da CONAMA 420/2009 como critério para a comparação dos teores indicados na Tabela 2, pode-se verificar que, exceto para a MP, todas as amostras analisadas apresentaram níveis máximos de As dentro dos VP, ou seja, estes solos têm capacidade de sustentar suas funções primárias, com a proteção dos receptores primários. Dessa forma, pode-se sugerir que os solos dessas avenidas pertencem à Classe II da CONAMA 420/2009. Neste caso, se houvesse alguma modificação no uso do solo, por exemplo, para fins residencial, a CETESB, achando necessário, poderia exigir do município uma investigação mais detalhada que indicasse as fontes naturais e antrópicas de As, e qual delas seria a principal para o seu enriquecimento no local.

Embora a maioria das amostras analisadas tenha apresentado níveis de As entre os VRQ e VP, incluindo-as também na Classe II, é importante destacar que as amostras coletadas na MP, nos pontos 7 (MP7) e 5 (MP5), apresentaram teores máximos de 32 e 41 mg kg⁻¹, respectivamente. No caso das amostras MP5 seus níveis de As ficaram muito próximos dos valores de intervenção agrícola (35 mg kg⁻¹), sendo que as amostras MP7 superaram esse valor. Caso fossem consideradas as diretrizes da CONAMA 420/2009, apenas para estes pontos, os solos da MP seriam incluídos na Classe IV.

Sob essas condições, no caso de uso para fins agrícola ou residencial, a CETESB exigiria dos responsáveis, a elaboração de um plano de gerenciamento traria como metas principais: eliminar o perigo ou reduzir o risco à saúde humana; eliminar ou minimizar os riscos ao meio ambiente; evitar danos aos demais bens a proteger; evitar danos ao bem estar público durante a execução de ações para reabilitação; e possibilitar o uso declarado ou futuro da área, observando o planejamento de uso e ocupação do solo (CONAMA, 2009).

É importante ressaltar que não existe contato direto da população paulistana com os solos que compõem a MP, uma vez que nessa avenida existe o predomínio de circulação de veículos leves e pesados, pois se trata da segunda via mais importante da cidade. Um levantamento histórico feito por Braz e Viana-Júnior (1996) indicou que o fluxo na MP à época do estudo, era de 300.000 veículos/dia, considerando uma frota total aproximada de 3 milhões. Desde então, número de veículos triplicou, ultrapassando os 8 milhões. Portanto, permanece o contato mínimo das pessoas com as áreas no entorno da MP.



Conforme mencionado na metodologia, a coleta das amostras foi realizada a uma distância de 15 cm e 115 cm da pista (Figura 2). Essa estratégia de amostragem foi planejada para que se pudesse avaliar se o tráfego veicular poderia ser considerado como a principal fonte de As para os solos das avenidas. A associação do enriquecimento de substâncias químicas em solos urbanos com tráfego veicular tem sido relatada em inúmeras pesquisas ao redor do mundo. Por outro lado, essas pesquisas não indicaram as emissões veiculares como fonte de As para os solos (ZEREINI *et al.*, 1998; MORTON *et al.*, 2001; MORCELLI *et al.*, 2005, RIBEIRO *et al.*, 2012b). Da mesma forma, não se observaram diferenças nos níveis de As nas amostras coletadas a uma maior distância da pista (Figura 3). Esse comportamento sugere que o tráfego veicular não contribui para o enriquecimento do As nos solos das avenidas e, provavelmente, o As faz parte da litologia das rochas que deram origem aos solos analisados. No entanto, é possível que se tenha uma contribuição antrópica de As nas amostras MP5 e MP7 que, apesar de terem sido coletadas em regiões de difícil acesso, o local apresentava descartes de resíduos e lixos moradores irregulares nas proximidades.

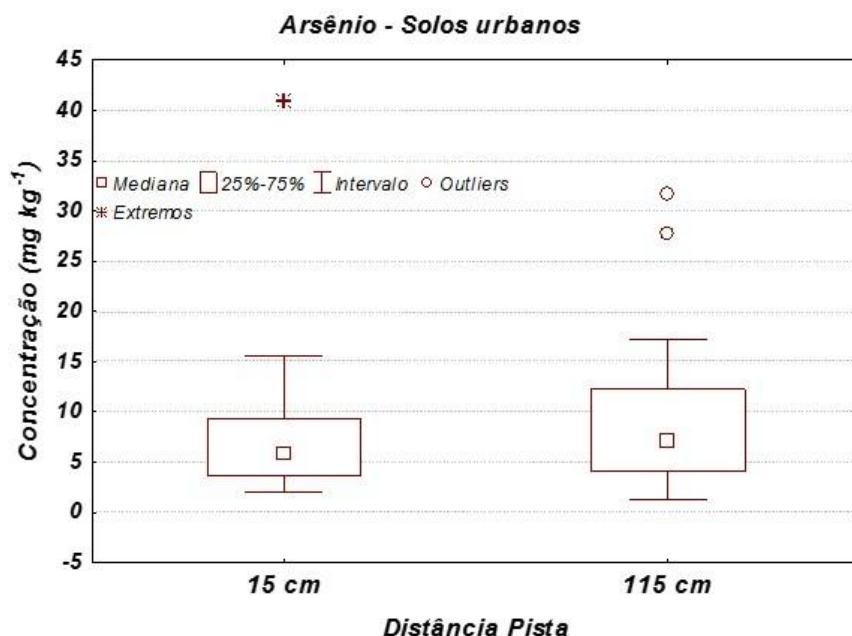


Figura 3: Teores de As em solos das avenidas de São Paulo, considerando a distância de coleta das amostras em relação à pista.

5. Considerações Finais

A determinação de As em amostras de solos coletadas nas adjacências de importantes avenidas da cidade de São Paulo (Marginais do Rio Pinheiros e Tietê, Jacu Pêssego, Radial Leste, 23 Maio, Rebouças/Consolação e Tiradentes/ Santos Dumont) permitiu indicar que a origem principal desse elemento nesses locais está associada à litologia das rochas e não às atividades antrópicas, em especial ao tráfego veicular intenso que ocorre nessas avenidas.

Apesar disso, a comparação dos níveis de As com os valores orientadores da CONAMA 420/2009 inclui a maioria das amostras na Classe II, chamando a atenção sobre a necessidade de ações preventivas caso exista alguma modificação no uso do solo dessas avenidas. Especial atenção deve ser dada aos solos da MP que, para algumas amostras, foram considerados de Classe IV, o que exigiria uma investigação mais detalhada dos responsáveis (no caso o município), em situações nas quais os locais fossem utilizados para atividade



agrícola e/ou residencial. No entanto, como o acesso a MP de pessoas é limitado, apenas na ciclovia ou com veículo automotores, acredita-se que os solos que apresentaram níveis de As na faixa de VP não oferecem risco à população paulistana, mas poderiam oferecer riscos a outros organismos que estão na base da cadeia trófica. Nesse sentido, recomenda-se um estudo com vistas à determinação de As nas frações lábeis do solo que permitiriam avaliar de as concentrações de fato estão disponíveis para interagir com outras formas de vida.

6. Referências

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Support Document to the 2013 Priority List of Hazardous Substances that will be the Subject of Toxicological Profiles. (2014). Disponível em:

http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/resources/ATSDR_2013_SPL_Support_Document.pdf.

Acesso: out/2014.

BHATTACHARYA, P.; MUKHERJEE, A.B.; BUNDSCHUH, J.; ZEVENHOVEN, R.; LOEPPERT, R.H. Arsenic in Soil and Groundwater Environment: Trace Metals and other Contaminants in the Environment, Elsevier B.V., v 9, 2007.

BRAZ, J.T., VIANNA JR, E.O. Generalidades sobre a poluição na cidade de São Paulo e suas bacias de sedimentação. São Paulo: Companhia de Engenharia de Tráfego, Notas Técnicas; 1996 NT 196-A/96, 1996

CETESB - Companhia Ambiental De São Paulo - *Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2003.- São Paulo*: CETESB, 2012. (Série Relatórios/ Secretaria de Estado do Meio Ambiente, ISSN 0103-4103). Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>. Acesso mar/2016.

DE LA ROSA, R.T. Arsênio e metais associados na região aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil. Dissertação (Mestrado), Universidade de Campinas, SP, 1999.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente, Resolução no 420 de 28/12/2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso: ago/2016.

DE MIGUEL E., DE GRADO M.J., LLAMAS J.F., MARTÍN-DORADO A., MAZADIEGO L.F. The overlooked contribution of compost application to the trace element load in the urban soil of Madrid (Spain). *Sci Total Environ.*, v. 215, p.113-122, 1998.

FIGUEIREDO, B. R. (2012) Chumbo no ambiente e a exposição humana. In:_____; Capitani, E. M.; Anjos, J. A. S. A.; Luiz-Silva, W. (Orgs). Chumbo, Ambiente e Saúde. São Paulo: Annablume, 2012. p. 11-17.

FIGUEIREDO, A.M.G.; ENZWEILER, J.; CAMARGO, S.P.; SÍGOLO, J.B.; GUMIERO, F.C.; PAVESE, A.C.; MILIAN, F.M. Metal contamination in urban park soils of São Paulo. *J Radioanal Nucl Ch.*, v. 280, p. 419-425, 2009.

GARELICK, H. E JONES, H. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Arsenic Pollution and Remediation: An International Perspective, Springer Science and Business Media, LLC, v. 197, 2008, 194p.

GUIMARÃES, V E SÍGOLO, J.B. Associação de Resíduos da Metalurgia com Sedimentos em Suspensão – Rio Ribeira de Iguape. *Geo. USP. Sér. Cient.* São Paulo, v.8, n.2, 2008.



IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo 2010. Available from: <http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?codmun=355030&search=sao-paulo|sao-paulo&lang=>>. Access in: February 20th 2014.

INDA, A.V.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P.C. Composição da fase sólida mineral do solo, In: Meurer, E.J.(Ed.). *Fundamentos de química do solo*. 3.ed. Porto Alegre: Ed.Evangraf, p.31-60, 2006.

JAIN, C.K. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India. *Water Res.*, v.38, p.569–578, 2004.

KABATA-PENDIAS, A. E MUKHERJEE. *Trace Elements from Soil to Human*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007, 560p.

LE X.C E MA M. Speciation of arsenic compounds using ion pair chromatography with atomic spectrometry and mass spectrometry detection. *J Chromatogr. A*, v. 764, p.55-64, 1997.

LEE C. S., LI X., SHI W., CHEUNG S.C., THORNTON L. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics. *Sci Total Environ.*, v. 356, p. 45-61, 2006.

MORCELLI C.P.R., FIGUEIREDO A.M.G., SARKIS J.E.S., ENZWEILER J., KAKAZU M., SIGOLO J.B. PGEs and other traffic-related elements in roadsides soils form São Paulo, Brazil. *Sci Total Environ.*, v. 345, p. 81-91, 2005.

MORTON, O.; PUCHELT, H.; HERNANDEZ, E.; LOUNEJEVA, E. Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City. *J. Geochem. Explor.* V. 72, p. 223-227, 2001.

NASCIMENTO, L.F.C.; PEREIRA L.A.A.; BRAGA, A.L.F.; MÓDOLO, M.C.C.; CARVALHO-JUNIOR, J.A. Efeitos da poluição atmosférica na saúde infantil em São José dos Campos, SP. *Rev. Saúde Pública*, v. 40, p. 77-82, 2006.

NRIAGU, J.O.; BHATTACHARYA P.; MUKHERJEE A.B.; BUNDSCHUH J.; ZENENHOVEN R.; LOEPPERT H. Arsenic in soil and groundwater: an overview. In: Bhattacharya P e colaboradores (Ed.). *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, Elsevier B.V., 2007.

OCHSENKÜHN-PETROPULU, M.; VARSAMIS, J.; PARISSAKIS, G. Speciation of arsenobetaine in marine organisms using a selective leaching/digestion procedure and hydride generation atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 30, p. 323-327, 1997.

OPAR, A.; PFAFF, A.; SEDDIQUE, A.A.; AHMED, K.M. Responses of 6500 households to arsenic mitigation in Araihaazar, Bangladesh. *Helth & Place*, v. 13, p. 164-172, 2007.

PRIMAVESI, A. *O manejo ecológico dos solos: agricultura em regiões tropicais*. 5a. ed. São Paulo: Nobel, 1982.

RIBEIRO, A P; FIGUEIREDO, A M G; SARKIS, J E S; HORTELLANI, MA; MARKERT, B. First study on anthropogenic Pt, Pd, and Rh levels in soils from major avenues of São Paulo City, Brazil. *Environ. Monit. Assess.* v 184, p. 7373-7382, 2012a.

RIBEIRO, A P; FIGUEIREDO, A M G.; TICIANELLI, R. B.; NAMMOURA-NETO, G. M.; SILVA, N. C.; KAKAZU, M. H. E ZAHN, G. Metals and semi-metals in street soils of São Paulo city, Brazil. *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, v. 291, p. 137-142, 2012b.



V SINGEP

Simpósio Internacional de Gestão de Projetos, Inovação e Sustentabilidade
International Symposium on Project Management, Innovation and Sustainability

ISSN: 2317 - 8302

SILVA, R.H.P. Geoquímica e impacto ambiental do arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR). Dissertação (mestrado), Universidade de Campinas, SP, 1997.

SETZER, J. Atlas climático e ecológico do Estado de São Paulo. Comissão Interestadual da Bacia do Paraná – Uruguai/ Centrais Elétricas de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1996, (41pp).

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges and soil.** Revision 2. December, 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em: abr/2016.

VAREJÃO, E.V.V. Distribuição e mobilidade de arsênio e metais pesados em ribeirões do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Viçosa, MG, 2008.

WHO - World Health Organization. Exposure to Arsenic: a major public health concern (2010). Disponível em: <http://www.who.int/ipcs/features/arsenic.pdf>. Acesso em: out/2014.

YIN, R.K. *Case study research - design and methods*. Sage Publications, United States, 2001.

ZEREINI, F.; DIRKSEN, F.; SKERSTUPP, B.; URBAN, H. Sources of anthropogenic platinum-group elements (PGE): Automotive catalysts versus PGE-processing industries. *Environ.Sci.Pollut.Res.*, v.5, n.4, p.223-30, 1998.