AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE SOLOS E ÁGUA SUBTERRÂNEA POR ELEMENTOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM UM PÁTIO DE RECOLHIMENTO DE VEÍCULOS.
ESTUDO DE CASO: RIBEIRÃO PIRES, SP**

CAMILA NEVES LANGE

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientadora:
Profa. Dra. ANA MARIA G. FIGUEIREDO

São Paulo
2018

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE SOLOS E ÁGUA
SUBTERRÂNEA POR ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS
EM UM PÁTIO DE RECOLHIMENTO DE VEÍCULOS. ESTUDO DE
CASO: RIBEIRÃO PIRES, SP**

CAMILA NEVES LANGE

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.**

Orientadora:

**Profa. Dra. ANA MARIA GRACIANO
FIGUEIREDO**

Versão Corrigida

Versão original disponível no IPEN

São Paulo

2018

*À minha cidade, Ribeirão Pires, que
apesar dos problemas, é um dos
pedacinhos do mundo em que me
sinto feliz.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a uma força maior, que proporcionou que meu caminho cruzasse com as pessoas generosas que convivi neste período da minha vida.

À minha orientadora, Dra. Ana Maria G. Figueiredo. Sem seu suporte e encorajamento, eu nunca seria capaz. A sua postura profissional e pessoal são uma constante fonte de inspiração para mim. Sinto-me uma pessoa de muita sorte por ter sido orientada por alguém que me deu tantos direcionamentos e que compreendeu tão bem meu período de licença maternidade.

À Dra. Jacinta Enzweiler por contribuir em diversas etapas deste trabalho e por permitir o beneficiamento de amostras e realização de análises no seu laboratório no Instituto de Geociências da UNICAMP. Agradeço também, a ajuda das funcionárias Lúcia, Aparecida e Margareth pela contribuição nas análises do solo e água subterrânea.

À minha querida amiga Lucilena Rebelo Monteiro, por ser um verdadeiro anjo na minha vida. Obrigada por me ajudar em diversas etapas deste trabalho, no tratamento dos dados, na redação de artigo, na elaboração de figuras, nas discussões, enfim, o espaço é pequeno para descrever minha gratidão!

A Regina Beck Ticcianelli por ter me ajudado desinteressadamente em todo o trabalho experimental e por todos os bons momentos que passamos juntas.

À Dra. Giulliana Mondelli do departamento de Engenharia Ambiental e Urbana da UFABC por suas contribuições no exame de qualificação.

A Liliana Castro, tchê, obrigada pelas estatísticas, discussões, mas acima de tudo por sua amizade sincera e por momentos inesquecíveis.

Aos funcionários da prefeitura de Ribeirão Pires que viabilizaram a execução deste trabalho, em especial a Karin Kelly da Silva, analista de planejamento e meio ambiente e ao Sr. Carrasco, funcionário do pátio de recolhimento.

Ao meu querido pai, Rodolfo Willy Lange e seu fiel ajudante Zé, por me ajudarem na coleta das amostras de solo.

Aos funcionários da CETESB, Arthur Coculo Pavese e Elaine Ruby, pelas discussões quanto a necessidade de instalação dos poços de monitoramento.

Ao Geol. Fernando de Medeiros Ferraz da empresa Engessolos, por instalar os poços de monitoramento e nos orientar em relação às posições dos mesmos.

À Dra. Deborah Teixeira Favaro por suas contribuições no exame de Seminário de Área, mas também pelo carinho e apoio em diversas ocasiões.

À Dra. Veridiana Martins por suas contribuições no exame de Seminário de Área.

À Dra. Mitiko Saiki por suas contribuições no exame de Seminário de Área, mas também pelo apoio em diversas ocasiões.

À Dra Marina Vasconcellos, pela carinho e apoio em diversas ocasiões.

À todos os membros da comissão julgadora, Dra. Wanda Rizzo Günther, Dra. Maria Eugênia Boscov, Dra. Veridiana Martins e Dra Jacinta Enzweiler por suas valiosas considerações.

A todos os demais professores e funcionários do CRPq, Dr. Mário O. de Menezes, Dra. Vera Maihara, Dr. Guilherme Soares Zahn, Dr. Renato Semmler, Dra. Marília Catharino Semmler, Dr. Paulo Cardoso da Silva, Dra. Maria Jose Armelin, Rosemeire Paiva, Dr. Casimiro Munita, Dr. Edson Golçalves Moreira e Dr. Frederico Genezini por sempre estarem dispostos a ajudar e pelos bons momentos.

À todos os alunos e amigos do IPEN que compartilharam minha caminhada: Rosiana, Jéssica, Robson, Rodolfo, Jefferson, Wellington, Sussa, Amanda, Eliane, Daniel, Eliel, Matheus, Isabella, Renata, Suellen, Iberê e Thamires. Com certeza estarei esquecendo alguém. Minhas desculpas.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) pela bolsa concedida.

Aos funcionários da pós-graduação do IPEN por serem sempre muito prestativos.

À Universidade de São Paulo, que desde a graduação, me proporcionou oportunidades que ampliaram profundamente meu universo de convivência e conhecimento.

A Roselane Lins dos Santos, por cuidar da casa e me aliviar a carga.

Aos meus amados pais, Rodolfo e Elaine Lange, por serem o meu alicerce, por todo o incrível e admirável suporte que me deram para que este sonho se tornasse realidade, e, principalmente, por cuidarem tão bem das minhas filhas na minha ausência.

Aos meus sogros, Carlos e Vera Borges, por me apoiarem e cuidarem das minhas filhas em diversos momentos.

À minha cunhada Talita Borges e ao meu irmão Daniel Lange por me apoiarem sinceramente.

À minha irmã, Tarcila Lange, por me ajudar prontamente sempre e por acreditar mais em mim que eu mesma!

Ao meu cunhado, Thiago Alonso, por toda ajuda neste trabalho. Agradeço também ao funcionário de sua empresa, Eliezer, pelas figuras da área do pátio.

Ao meu marido, Igor F Borges, por aguentar e sentir na pele o reflexo da nossa decisão de construirmos uma família sem que eu interrompesse o período de pós-graduação. Sei que não foi fácil, te agradeço muito e, por fim, sobrevivemos!

A Lena e Íris, razões de tudo, por serem em essência a materialização da palavra amor para mim.

“O que se leva desta vida é a vida que se leva”

*Apparicio Torelly – Barão de Itararé
(1895-1971)*

“You must teach the children that the ground beneath their feet is the ashes of your grandfathers. So that they will respect the land, tell your children that the earth is rich with the lives of our kin. Teach your children what we have taught our children, that the earth is our mother. Whatever befalls the earth, befalls the sons of the earth. If men spit upon the ground, they spit upon themselves”

*Chief Seattle
(1780-1866)*

RESUMO

LANGE, C.N. Avaliação da contaminação de solos e água subterrânea por elementos potencialmente tóxicos em um patio de recolhimento de veículos. Estudo de caso: Ribeirão Pires, SP. 2018. 140 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

A superlotação dos pátios de recolhimento de veículos (PRVs) é, atualmente, um assunto em pauta no cenário brasileiro. O objetivo deste trabalho foi estudar os teores totais de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) (As, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Pb, V e Zn), elementos-traço (ET) (Cs, Ga, Hf, Rb, Sc, Sr, Ta, Th, U, Y e Zr), elementos terras raras (ETR) (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb) e elementos de liga (EL) (Al, Fe, Mn, Nb, Ni e Ti) no solo e água subterrânea em um PRV localizado no município de Ribeirão Pires. Foram analisados o solo superficial, os testemunhos de três sondagens de solo e a água subterrânea de três poços de monitoramento. A área está sob influência principal de três fatores: (1) camada de aterro com resíduos de construção civil; (2) um resíduo oleoso oriundo de atividades industriais exercidas na área no passado; (3) veículos estacionados na camada superficial do solo. Os resultados foram avaliados por técnicas estatísticas de análise multivariada, cálculos de indicadores de poluição e cálculos de índices de risco ecológico e à saúde humana. O conteúdo da maioria dos EPTs no solo superficial foi superior aos valores de qualidade de solo regulamentados pela agência ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), exceto Co, Cu, Mo e Zn. No solo foram observados alguns pontos que apresentaram níveis elevados (*hotspots*) para grande parte dos EPTs, sugerindo fonte veicular. O Índice de Geoacumulação indicou que o solo pode ser considerado de mínima a moderadamente poluído, para a maioria dos elementos, exceto para As e Ba que apresentaram maior acumulação que os demais elementos. O conteúdo de As no solo pode representar um risco ecológico de potencial moderado a alto. O fator de enriquecimento apontou para uma poluição significativa de As e Pb. Os resultados de EPTs e as abordagens estatísticas indicaram que As, Ce, Co, Cu, Mn, Nb, Ni, Pb e Zn são principalmente de fontes antrópicas. O conteúdo da maioria dos EPTs no solo superficial não representa um potencial risco à saúde humana, exceto Cr. O conteúdo de quase todos elementos na água subterrânea foi abaixo dos limites de recomendação de água potável, exceto os conteúdos de Mn e Fe. Para a área em estudo, recomenda-se algumas ações para mitigar o risco ambiental e à saúde humana. À saber: (i) remover o resíduo oleoso que está

presente nos tanques de pedra presentes na área; (ii) fechar e impedir o uso do poço caçimba presente perto da sede administrativa do pátio; (iii) remover óleos, combustíveis, fluidos e graxas dos veículos em final de vida ou veículos que permaneçam por períodos superiores ao estipulado por lei (60 dias); (iv) idealmente, reverter o valor das taxas das diárias dos veículos depositados na área para realizar as benfeitorias na área estudo; (v) realizar monitoramento no solo superficial da área para que não ocorra o aumento do número de “hotspots” que, futuramente, podem caracterizar a área como contaminada.

Palavras chave: pátio de recolhimento de veículos, análise por ativação neutrônica, solo, água subterrânea, elementos potencialmente tóxicos.

ABSTRACT

LANGE, C.N. Assessment of soil and groundwater contamination by potentially toxic elements in an impounded vehicle scrapyards. Case study: Ribeirão Pires, SP. 2018. 140 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

Impounded vehicle scrapyards (IVS) overcrowding is currently a subject of concern in Brazilian scenario. The aim of this study was to assess the total levels of potentially toxic elements (PTEs) (As, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Pb, V and Zn) and trace elements (TE) (Cs, Ga, Hf, Rb, Sc, Sr, Ta, Th, U, Y and Zr), rare earth elements (REE) (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb and Yb) and alloy elements (AL) (Al, Fe, Mn, Nb, Ni and Ti) in soil and groundwater in an IVS located in the city of Ribeirão Pires. In order to achieve this objective, topsoil, three soil cores and groundwater of three monitoring wells were analyzed. It was verified that the area is mainly affected by three factors: (1) a landfill layer with construction waste; (2) an oily residue from past industrial activities in the area; (3) vehicles parked on topsoil. For the evaluation of the results, statistical techniques, such as multivariate analysis, pollution, ecological and human health risk indexes were used. Mass fractions of all PTEs, except Co, Cu, Mo and Zn, were higher than reference values. Hot spots were observed for most elements suggesting vehicular source. The Geoaccumulation Index showed minimal to moderate pollution in soil for most elements, except for As and Ba, which showed higher accumulation than other elements. The enrichment factor pointed to a significant enrichment of As and Pb. Arsenic content in soil may pose a moderate to high potential ecological risk. The results of PTEs and as statistical approaches indicated that As, Ce, Co, Cu, Mn, Nb, Ni, Pb and Zn are mainly from anthropogenic sources. The content of most PTEs in topsoil does not pose a potential human health risk, except Cr content. Groundwater levels for most PTEs were below the drinking water recommendation limits, except Mn and Fe content. Namely: (i) remove the oily residue that is inside the stone tanks; (ii) to close and to prevent the use of the hang pit present near the administrative headquarters of the yard; (iii) remove oils, fuels, fluids and greases from end of life vehicles or vehicles that stay for periods longer than described by law (60 days); (iv) ideally, to reverse the value of the daily fees of vehicles deposited in the area to carry out

improvements in the study area facilities; (v) monitoring the area surface soil to avoid an increase of hotspots that may, in the future, characterize the area as contaminated.

Key words: Vehicle scrapyard, Soil, Groundwater, INAA, Potentially toxic elements

SUMARIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVO	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Pátios de Recolhimento de Veículos (PRVs)	17
3.2 Elementos-traço e elementos potencialmente tóxicos no meio ambiente	22
3.3 Estudos similares	24
3.4 O local do estudo	28
3.5 Geologia	33
3.6 Hidrogeologia	35
4 DESCRIÇÃO DE MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 Coleta do solo superficial (0-0,2m)	37
4.2 Instalação dos poços de monitoramento	40
4.3 Coleta do solo em diferentes profundidades	43
4.4 Preparação e caracterização das amostras de solo	46
4.5 Determinação dos elementos no solo	47
4.5.1 Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA)	47
4.5.2 Fluorescência de raios X (FRX)	50
4.5.3 Controle de Qualidade resultados INAA e FRX	51
4.6 Amostragem da água subterrânea	53
4.7 Análise da água subterrânea	53
4.8 Coleta e análise de resíduo desconhecido	54
4.9 Análise estatística	56

4.10	Índice de geoacumulação	56
4.11	Fator de enriquecimento	57
4.12	Fator de contaminação e risco ecológico	58
4.13	Avaliação de risco à saúde humana devido a presença de EPTs no solo superficial	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1	Controle de qualidade das análises no solo	61
5.2	Resultados obtidos nas amostras de solo superficial (0-0,2 m)	63
5.2.1	Índice de Geoacumulação no solo superficial (0-0,2 m)	79
5.2.2	Fator de enriquecimento no solo superficial (0-0,20 m)	81
5.2.3	Risco ecológico no solo superficial (0-0,20 m)	82
5.2.4	Análise de componentes principais, correlação de Pearson e análise de agrupamento dos dados do solo superficial (0-0,2 m)	83
5.2.5	Avaliação de risco à saúde humana devido à presença de EPTs no solo superficial	86
5.3	Caracterização do resíduo desconhecido	90
5.4	Resultados obtidos nas amostras de solo de diferentes profundidades	90
5.4.1	Índice de Geoacumulação, Fator de Enriquecimento e Fator de risco ecológico nas amostras de solo em diferentes profundidades	96
5.4.2	Análise de componentes principais nos solos de diferentes profundidades	97
5.5	Resultados da água subterrânea	99
5.5.1	Controle de qualidade da análise da água subterrânea	99
5.5.2	Caracterização da água subterrânea	101
5.5.3	Concentração dos elementos na água subterrânea	102
5.6	Distribuição dos Elementos terras raras no solo e água dos poços de	106

monitoramento

6	CONCLUSÕES	109
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
	APÊNDICE A - Levantamento planialtimétrico (topografia) realizado na área do PRV Ribeirão Pires por empresa contratada	124
	APÊNDICE B – Resultados da caracterização granulométrica do solo superficial	126
	APÊNDICE C – Resultados da caracterização química do solo superficial	128
	APÊNDICE D - Resultados das determinações dos elementos por FRX no solo superficial	130
	APÊNDICE E - Resultados das determinações dos elementos por INAA no solo superficial	137

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 3.1 – Concentração natural de alguns EPTs em solos mundiais e do Estado de São Paulo	23
Tabela 3.2 – Exemplos de estudos de contaminação por metais em solos de áreas de estocagem de veículos	27
Tabela 4.1 – Dados nucleares dos radionuclídeos utilizados	49
Tabela 5.1 – Limites de detecção (mg kg^{-1}) dos elementos determinados nas amostras de solo por análise por ativação neutrônica (INAA) e por fluorescência de raios X (FRX)	61
Tabela 5.2 – Fração em massa dos elementos (mg kg^{-1}) nos materiais de referência GSS-2 e GSS-5 (solo, IGGE, China) determinada pelo método de FRX	62
Tabela 5.3 – Fração em massa dos elementos (mg kg^{-1}) no material de referência Soil -7 (IAEA) determinada pelo método de INAA	63
Tabela 5.4 – Propriedades físico-químicas e conteúdo de elementos majoritários e traços nas amostras de solo 0-0,2 m (n=40)	64
Tabela 5.5 – Fração em massa de As, Ba, Cr, Rb, Th, Zn e Zr determinada por INAA e FRX	66
Tabela 5.6 – Conteúdo médio dos EPTs, Fe e Mn no solo (0-20 cm) do PRV de Ribeirão Pires e em solos superficiais em estudos similares em outras cidades	71
Tabela 5.7 – Resultados dos altos valores e variâncias da análise de componentes principais	83
Tabela 5.8 – Resultados dos fatores da análise de componentes principais	84
Tabela 5.9 – Resultados da correlação de Pearson entre características do solo (0-20 cm) e EPTs	85
Tabela 5.10 – Índices de risco não cancerígeno e cancerígeno associado aos EPTs no solo superficial do PRV de Ribeirão Pires	88

Tabela 5.11 – Caracterização do resíduo desconhecido	90
Tabela 5.12 – Propriedades físico-químicas e conteúdo de elementos majoritários e traços nas amostras de solo em diferentes profundidades	92
Tabela 5.13 – Índice de Geoacumulação, Fator de Enriquecimento e Fator de risco ecológico nas amostras de solo em diferentes profundidades	97
Tabela 5.14 – Análise de componentes principais nos solos de diferentes profundidades	98
Tabela 5.15 – Limite de detecção e controle de qualidade efetuado pela análise do material de referência SLRS-5 (NRC, Canadá)	100
Tabela 5.16 – Parâmetros físico-químicos da água subterrânea dos poços amostrados	101
Tabela 5.17 – Concentração dos ânions na água subterrânea	101
Tabela 5.18 – Concentração dos elementos na água subterrânea	103
Tabela 5.19 – Concentração de alguns elementos no PRV e na região de Ribeirão Pires ($\mu\text{g l}^{-1}$) na água subterrânea	105
Tabela B.1 – Caracterização granulométrica do solo superficial	125
Tabela C.1 – Caracterização química do solo superficial	127
Tabela D.1 - Resultados das determinações por FRX das amostras de solo superficial	129
Tabela E.1 – Resultados das determinações por INNA das amostras de solo superficial	136

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1 – Diagrama da responsabilidade de remoção de veículos para pátios de apreensão	17
Figura 3.2 – Veículos apreendidos por semestre pela prefeitura municipal de São Paulo	20
Figura 3.3 – Exemplo de autopeças de um veículo de passageiro	24
Figura 3.4 – Mapa da Região do Grande ABC paulista	28
Figura 3.5 – Vista aérea do PRV de Ribeirão Pires	30
Figura 3.6 – Veículos estocados diretamente sobre o solo no PRV de Ribeirão Pires	32
Figura 3.7– Geologia do município de Ribeirão Pires e localização do pátio no município	33
Figura 3.8 – Mapa Pedológico do Município de Ribeirão Pires	35
Figura 4.1 – Amostragem do solo superficial no pátio de apreensão de veículos	37
Figura 4.2 – Representação esquemática dos pontos de amostragem solo	39
Figura 4.3 – Localização dos poços de monitoramento na área e do poço cacimba	41
Figura 4.4 – Perfis construtivos dos poços de monitoramento PM1, PM2 e PM3	43
Figura 4.5 – Representação esquemática do perfil do subsolo. Representação esquemática das amostras de solo coletadas PM1 (PM1S1, PM1S2, PM1S3 e PM1S4), PM2 (PM2S1, PM2S2 e PM2S3) e PM3 (PM3S1 e PM3S2)	45
Figura 4.6 - Fluxograma esquemático do preparo e caracterização das amostras de solo	47
Figura 4.7 - Mecanismos de uma reação (n,gama)	48
Figura 4.8 - Posição dos tanques de óleo no PRV (Foto 1) e vista dos tanques da calçada (Foto 2)	55
Figura 4.9 - Presença de resíduo desconhecido na instalação do PM3 (Foto 1 e 2) e resíduo desconhecido coletado (Foto 3)	56

Figura 5.1 - Fração média dos elementos nas amostras de solo superficial determinada por FRX (vermelho) e INAA (azul) em escala logarítmica	67
Figura 5.2 - Conteúdo total dos EPTs nas amostras de solo (0-20 cm); Valores de Referência para solos da Holanda (Holanda-VR), Valores de Intervenção para solos da Holanda (Holanda-VI) (VROM, 2000); Valores de Referência de Qualidade do Estado de São Paulo (SP-VQR), Valores de Prevenção (SP-VP) estabelecidos para solo no estado de São Paulo (CETESB, 2016-a)	68
Figura 5.3 - Curva normalizada de ETRs em relação a UCC (TAYLOR e MCLENNAN, 1995)	72
Figura 5.4 - Possíveis fontes de interferência na composição química do solo superficial	73
Figura 5.5 - Distribuição de Ba (mg kg^{-1}), Fe (%) e V (mg kg^{-1}) no solo superficial do PRV de Ribeirão Pires	75
Figura 5.6 - Distribuição de Co (mg kg^{-1}), MnO (%) e Ce (mg kg^{-1}) no solo superficial do PRV de Ribeirão Pires	76
Figura 5.7 - Distribuição de Cr (mg kg^{-1}), Cu (mg kg^{-1}) e Ni (mg kg^{-1}) no solo superficial do PRV de Ribeirão Pires	77
Figura 5.8 - Distribuição de As (mg kg^{-1}), Mo (mg kg^{-1}) e Zn (mg kg^{-1}) no solo superficial do PRV de Ribeirão Pires	78
Figura 5.9 - Distribuição de Pb (mg kg^{-1}) e TiO_2 (%) no solo superficial do PRV de Ribeirão Pires	79
Figura 5.10 - Bloxplot dos resultados do índice de geoacumulação de As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V e Zn no solo superficial (0-20 cm) em relação aos valores da UCC.	80
Figura 5.11 - Bloxplot dos resultados do índice de geoacumulação de As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V e Zn no solo superficial (0-20 cm) em relação aos valores da UGRHI-6	81
Figura 5.12 - Bloxplot dos resultados do fator de enriquecimento de As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V e Zn no solo superficial (0-20 cm) em relação aos valores da UCC	82

Figura 5.13 – Dendrograma obtido pela análise de agrupamento das frações em massa dos elementos determinados no solo superficial do PRV	86
Figura 5.14 – Distribuição dos EPTs nas amostras de solo (Eixo Y a esquerda) e na água subterrânea (Eixo Y a direita)	94
Figura 5.15 - Classificação das amostras de água no diagrama de Piper	104
Figura 5.16 - [A] Concentração de ETRs na água subterrânea. [B] Resultados obtidos para os ETR na água subterrânea normalizados pelo PAAS (Folhelho Australiano Pós-Arqueano) (MCLENNAN, 1989). [C] Curva normalizada em relação aos condritos (BOYTON, 1984) no solo dos poços de monitoramento.	102

1 INTRODUÇÃO

A expansão urbana tornou-se um desafio mundial, especialmente em países em desenvolvimento. A introdução de substâncias tóxicas e práticas ineficientes de gestão em ambientes urbanos podem ocasionar a degradação da qualidade do solo e da água subterrânea, por consequência, afetar a segurança alimentar e a saúde humana de forma geral.

Em 2010, cerca de 85% da população brasileira vivia em áreas urbanas (IBGE, 2010). Muitas dessas áreas apresentam múltiplos problemas ambientais que comprometem o fornecimento de água, o tratamento de esgoto, a qualidade do ar e do solo, e, portanto, a qualidade de vida de seus habitantes. A região metropolitana de São Paulo (RMSP) é a maior concentração urbana da América do Sul, com mais de 21 milhões de habitantes numa área de, aproximadamente, 8.000 km² (IBGE, 2016).

Entre os anos de 2014 e 2015, a conscientização relativa à preservação da água subterrânea se intensificou na RMSP devido à crise hídrica, decorrente de um severo período de seca. A seca, aliada a outros aspectos, tais como planejamento estratégico ineficiente e ocupação irregular ou desordenada nas regiões de mananciais, resultou em redução drástica no nível dos reservatórios de água da região (SORIANO et al., 2016). Este fato resultou na intensificação do uso da água subterrânea.

A contaminação em solos urbanos varia consideravelmente, dependendo do uso do solo tipo da atividade antrópica exercida no perímetro dos municípios. A poluição veicular, por sua vez, é frequentemente encontrada em muitas cidades, independentemente das atividades ou práticas econômicas. Na última década, a produção mundial de veículos aumentou rapidamente e permanece com perspectivas de crescimento contínuo devido ao aumento da demanda. O cenário nacional não é diferente. O número de veículos licenciados aumentou 106% na última década, totalizando uma frota de 93 milhões de veículos em 2016 (DENATRAN, 2016). Segundo estimativas da Empresa de Pesquisas Energéticas Brasileira, em 2050, a frota nacional será de 130 milhões de unidades, valor que inclui automóveis e veículos comerciais leves (EPE, 2014). A rápida transformação demográfica e espacial torna-se um desafio para muitas cidades de países em desenvolvimento, principalmente para

idades de pequeno a médio porte, nas quais a infraestrutura é tipicamente inadequada para suportar o aumento do número de veículos.

Neste cenário de urbanização descontrolada e de aumento do número de veículos motorizados, com uma frota de aproximadamente sete milhões de carros na RMSP (IBGE, 2016), as autoridades locais são desafiadas a planejar as estruturas de suporte para comportar esta frota.

Estabelecimentos de serviços veiculares, tais como desmanches, oficinas mecânicas, ferros-velhos, estacionamentos, recicladores de peças automotivas, pátios de recolhimento e apreensão de veículos podem ser considerados como fontes de contaminação ambiental (MARTIN et al., 1998; NWACHUKWU et al., 2010; REVITT et al., 2014; MAKARA et al., 2014). Grande parte destes estabelecimentos não possuem pavimentos impermeabilizados e os veículos são estacionados diretamente sobre o solo. Dessa maneira, a qualidade do solo e da água subterrânea é ameaçada continuamente por possíveis emissões resultantes do desgaste de pneus, do sistema de freios, de componentes veiculares individuais, tais como carroceria, sistema de embreagem ou peças do motor, vazamento ou derramamento de óleos, graxas e combustíveis, entre outros materiais (WERENTHIN et al., 2014). Muitas dessas emissões contêm metais e metaloides que podem ser considerados potencialmente tóxicos.

No Brasil, a superlotação de pátios de recolhimento de veículos e práticas ineficientes de gestão resultam em veículos depositados por longos períodos, fato que torna essas áreas vulneráveis à contaminação ambiental. Entretanto, estudos quantificando contaminantes nestas áreas são escassos.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi estudar os teores totais de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) (As, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Pb, V e Zn), elementos-traço (ET) (Cs, Ga, Hf, Rb, Sc, Sr, Ta, Th, U, Y e Zr), elementos terras raras (ETR) (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb) e elementos de liga (EL) (Al, Fe, Mn, Nb, Ni e Ti) no solo e na água subterrânea em um pátio de recolhimento de veículos localizado na RMSP, visando avaliar a influência da presença dos veículos nas características destes compartimentos ambientais. Estudos deste tipo são importantes para o contexto da proteção da qualidade de solos urbanos, principalmente em áreas de proteção de mananciais da Unidade Hidrográfica de Gestão dos Recursos Hídricos do Alto Tietê (UGRHI-6), por se tratar da unidade hidrográfica de maior densidade demográfica do país. O pátio de recolhimento de veículos (PRV) do município de Ribeirão Pires, uma cidade da RMSP localizada em território de proteção de mananciais, foi escolhido como estudo de caso.

Para atingir este objetivo, foram realizadas as seguintes etapas:

- Seleção da área de estudo;
- Levantamento de dados referentes ao clima, topografia, geologia, hidrogeologia e ocupação do solo da área em estudo;
- Coleta de solo superficial (0-0,2 m) e de solo em profundidade (até 4 m), determinação das características físico-químicas e dos teores totais dos elementos nas amostras;
- Instalação de poços de monitoramento e determinação das características físico-químicas, dos teores totais dos elementos na água subterrânea;
- Análise estatística multivariada dos dados e cálculo de indicadores de poluição para identificar fontes de poluição e para discriminar contribuições naturais ou antropogênicas;
- Comparação dos valores teores totais de EPTs no solo superficial e na água subterrânea a valores regulamentados;
- Cálculo de risco ecológico e risco à saúde humana.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Pátios de Recolhimento de Veículos (PRVs)

O Código Brasileiro de Trânsito (CBT) prevê medidas de apreensão, remoção e recolhimento de veículos para os pátios em decorrência de infrações de trânsito para sanar irregularidades, sem obstrução das vias. Alguns exemplos dessas infrações são: parar em fila dupla, estacionar em locais com placas de proibido parar, parar sobre a faixa de pedestre, em frente a guia rebaixada, em frente a ponto de ônibus, sobre a calçada, ciclovia ou faixa de ônibus, a mais de 50 cm da guia, a menos de 5 m da esquina, entre outras (BRASIL, 1997).

O CBT também prevê que o veículo que não estiver transitando com a documentação regular é passível de apreensão. Podem ser encaminhados aos pátios, ainda, veículos abandonados, envolvidos sinistros, tais como: roubos, furtos, apreensão de carga irregular e alguns acidentes de trânsito (BRASIL, 1997).

Os veículos encaminhados aos PRVs ficam sob custódia do depositário. Há PRVs em diversos municípios do país e estes podem, ainda ser administrados por diferentes órgãos das esferas federais, estaduais e municipais, conforme apresentado na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Diagrama da responsabilidade de remoção de veículos para pátios de apreensão

P.R.F = Polícia Rodoviária Federal; D.E.R = Departamento de Estradas e Rodagem;
DETRAN = Departamento Estadual de Trânsito.

Fonte: SÃO PAULO (2012)

Com a vigência das leis federais 12.760/2012 (BRASIL, 2012) e 13.160/2015 (BRASIL, 2015) foi estabelecida a admissão de contratação de particulares, por licitação pública, para o recolhimento de veículos e manutenção em PRVs. O edital de licitação deve abranger as características operacionais do PRV, incluindo dimensionamento, localização, especificações do pátio, serviço de remoção, recursos humanos, materiais, seguros, taxas, guarda e depósito, liberação, leilão e comprovação de serviço prestado. Algumas dessas especificações contidas neste tipo de licitação foram listadas a seguir:

- Material de construção, altura e espessura de cercas ou muros;
- Sistemas de iluminação;
- Sistemas de iluminação de emergência;
- Sistemas de vigilância;
- Tipo de pavimento, idealmente resistente à movimentação dos veículos;
- Controle de acesso de pessoas não autorizadas
- Área destinada à perícia;
- Área para vistoria do veículo na chegada ao pátio;
- Cobertura ou não das áreas destinadas ao depósito e guarda de veículos;
- Frequência de desinsetização e desratização;
- Medidas de combate a criadouros de insetos e vetores;
- Áreas para depósito e guarda de peças de veículos automotores avariados;
- Áreas destinadas ao atendimento ao público e ao desenvolvimento dos serviços administrativos;
- Área destinada à guarda de insumos;
- Licença ambiental de instalação e operacionalização;
- Auto de Vistoria do Corpo de Bombeiros;
- Local adequado para a descontaminação, a qual consiste na retirada de fluidos como gasolina, óleo do motor, óleo de freios, líquido de arrefecimento, baterias e demais materiais dos veículos leiloados para reciclagem que possam acarretar contaminação do solo.

Na lei federal 13.160/2015, com o objetivo de diminuir a superlotação dos pátios, há a exigência de que os veículos apreendidos permaneçam por prazo máximo de

60 dias no pátio contados da data de recolhimento, sendo então avaliados e levados a leilão (BRASIL, 2015). Este prazo era, anteriormente, de 90 dias.

Mais recentemente, a Lei federal no 13.281, de 4 de maio de 2016, estabeleceu alterações relevantes no artigo 328 do CTB, quanto aos veículos depositados nos PRVs. A principal alteração diz respeito à destinação e à reciclagem de veículos, sucatas ou materiais irreversíveis depositados nos PRVs por mais de um ano, independentemente da existência de restrições sobre o veículo. Além disso, os veículos sinistrados irrecuperáveis queimados, adulterados ou estrangeiros, assim como aqueles sem possibilidade de regularização perante o órgão de trânsito, poderão ser destinados à reciclagem, independentemente do período em que estejam em depósito (BRASIL, 2016).

Num estudo sobre nova estratégia para reduzir números de veículos nos depósitos da Polícia Rodoviária Federal (PRF) em Goiás, FLEURY (2017) reportou que os veículos não são reclamados na PRF por diversas razões, tais como: incapacidade de quitar os débitos existentes, problemas de comprovação de propriedade, desconhecimento de que o veículo está sob guarda da PRF, desinteresse pela restituição após recebimento de seguro em casos de acidentes ou objeto de crime, dentre outros. Além disso, o autor descreveu que a maioria (>30%) dos veículos leiloados no ano de 2017 estavam há mais de 5 anos sob custódia da PRF.

Com a crise econômica evidenciada no país desde 2015, muitos proprietários de veículos não quitaram os débitos referentes ao financiamento e licenciamento. Impedimentos judiciais, como penhoras, ações trabalhistas, de cobrança e de falência, entre outras, também contribuíram para o aumento do número de veículos nos PRVs (LOPES, 2015).

Outra razão que alonga a permanência dos veículos nos depósitos é o valor a ser pago nas taxas para resgatá-los, as quais variam entre os municípios e órgãos administrativos. As taxas a serem pagas contemplam: recolhimento (guincho), apreensão, diárias de permanência no pátio e outros débitos (impostos, multas, licenciamento, seguro obrigatório, entre outras). No município de Ribeirão Pires, por exemplo, os valores praticados em setembro de 2017 eram: R\$ 265,72 para o recolhimento do veículo (guincho) e R\$ 26,58 a diária, conforme informado pela Secretaria de Transporte e Trânsito do município. As taxas do município estão de

acordo com os valores sugeridos pelo Departamento Estadual de Trânsito do São Paulo (DETRAN-SP), R\$ 275,00 para o recolhimento do veículo e R\$ 27,00 para a diária (LEÃO, 2017).

No Estado de São Paulo, onde se encontra a maior frota de veículos da federação (ANFAVEA, 2016), a insatisfação em relação às taxas nos PRVs é tema recorrente. Em maio de 2017, foi iniciada uma comissão parlamentar de inquérito (CPI) na Assembleia Legislativa do Estado para investigar os pátios de apreensão de veículos em relação às cobranças abusivas nas taxas de diária de pátio e guincho (ALESP, 2017).

Desde o início do presente estudo em 2013, verificou-se que a gestão inadequada e a superlotação dos PRVs são assuntos em pauta em muitos municípios brasileiros.

Em 2013, a Folha de São Paulo publicou uma matéria de capa descrevendo que a Polícia Civil do Estado tinha sob sua guarda 80 mil veículos em pátios particulares da capital paulista e que estes enfileirados resultariam em 320 km de comprimento (GERAQUE & SILVA, 2013). No ano de 2016, só na cidade de São Paulo, mais de 50 veículos foram encaminhados para os PRVs por dia, totalizando 11.162 veículos apreendidos no município no primeiro semestre do referido ano, maior valor observado na presente década, conforme ilustrado na Figura 3.2 (RUSSO, 2016).

Figura 3.2 - Veículos apreendidos por semestre pela prefeitura municipal de São Paulo

Fonte: RUSSO (2016)

Em reportagem do portal G1, de agosto de 2017, foi relatado que havia mais de 1.000 veículos em pátio que recebe veículos abandonados em ruas do município de São Paulo, na região do Canindé, e que o último leilão realizado com os veículos deste local havia sido há 5 anos (G1, 2017). Entre 2012 e 2013, 55.744 veículos passaram pelos pátios de Santo André, São Bernardo, São Caetano, Mauá e Ribeirão Pires. Desses, apenas 23.863 (42,8%) foram liberados neste período (MUNHOZ, 2014). Em 2016, no Estado de Minas Gerais, mais de 170 mil veículos estavam apreendidos e sob guarda nos pátios do Departamento de Trânsito de Minas Gerais (DETRAN-MG) (G1, 2016).

Além da superlotação, muitos foram os problemas relatados em diversas reportagens publicadas nestes últimos quatro anos, tais como incêndios (G1, 2015), furto de peças (G1, 2014), criadouros de mosquitos *Aedes aegypti* (G1, 2016), entre outros.

FLEURY (2017) destaca, ainda, que a situação degradante observada nos PRVs, ou seja, um ambiente repleto de sucatas e com a presença de insetos, animais peçonhentos e roedores, não estimula os funcionários a desempenharem suas funções com qualidade. Em pesquisa realizada com funcionários de um pátio do DETRAN-RS, em Novo Hamburgo-RS, mais de 60% dos entrevistados disseram que já sofreram algum acidente de trabalho em função de sua atividade profissional (NAIME et al., 2009).

Tendo em vista o panorama atual, a presença de PRVs em áreas urbanas residenciais ou comerciais torna-se indesejável, visto que veículos sucateados e a possibilidade de ocorrência de vetores de doenças, resultam numa imagem degradante da região.

As notícias veiculadas apontam uma ineficiência na gestão do poder público nos PRVs, assim como na agilidade para resolver impeditivos legais que mantêm os veículos sob guarda nestes depósitos. Em muitos PRVs, os veículos permanecem depositados por prazos superiores ao prazo estipulado por lei e sofrem deterioração por ação do intemperismo e por práticas inadequadas de gestão. Assim sendo, podem representar um potencial de risco à qualidade de compartimentos ambientais, tais como solo e água subterrânea.

A severidade da contaminação nos PRVs depende de vários fatores, tais como: a integridade dos veículos, o tempo de permanência no pátio, tipo de veículo (marca, carro de passageiro, ônibus, caminhão e motos), ano de fabricação, intemperismo, tipo de pavimento e práticas de gestão.

3.2 Elementos-traço e elementos potencialmente tóxicos no meio ambiente

Alguns elementos químicos são essenciais para a manutenção da saúde e da reprodução de micro-organismos, plantas e animais, inclusive de humanos (exemplo: cobre, cromo, molibdênio, níquel, selênio e zinco). Entretanto, em concentrações elevadas estes podem causar malefícios à saúde. Outros elementos, tais como As, Pb e Hg, são considerados não essenciais e, mesmo em concentrações baixas, podem causar danos à saúde (ALLOWAY, 1990).

Segundo KABATA-PENDIAS (2010), o termo elementos-traço nunca foi precisamente definido e é adotado na área de geoquímica para definir elementos de ocorrência na crosta terrestre em concentrações inferiores a 0,1% (1000 mg kg⁻¹). É utilizado também em ciências biológicas, para elementos em concentrações similares. Assim sendo, alguns elementos que são considerados elementos-traço em um determinado segmento científico, podem não ser em outro (exemplo: ferro).

O termo elementos potencialmente tóxicos (EPTs) se aplica a elementos que, em determinadas concentrações, podem ser danosos à saúde humana, seja por ingestão, inalação ou contato dérmico, ou ainda, que podem causar danos à fauna e flora (MCBRIDE, 1994). Os EPTs ocorrem naturalmente no ambiente, mas também podem estar relacionados às atividades antrópicas.

O desenvolvimento de retardos cognitivos, diversos tipos de câncer, problemas respiratórios e pulmonares, danos hepáticos, doenças autoimunes, náuseas, vômitos, diarreia, entre outros problemas de saúde podem ser associados à exposição a alguns EPTs (JENNINGS, 2013a e 2013b).

A presença de EPTs pode ocorrer na água, solo, ar, sedimentos e na biota, que são compartimentos não estáticos e não isolados, e por isso a interação entre eles é contínua. Portanto, estes elementos podem migrar de um compartimento para outro, dependendo das características físico-químicas do sistema. Assim sendo, a toxicidade, mobilidade, tempo de residência, proximidade dos receptores e a existência de uma via

capaz de expor os receptores aos contaminantes são objetos de estudos para avaliação de risco à saúde humana (CARDOSO, 2014).

Valores de concentração natural de EPTs em solos são bastante divergentes. Na Tabela 3.1, estão listados valores de concentração média de alguns EPTs em solos mundiais (REIMANN e CARITAT, 1998) baseados em métodos de análise que determinam os valores totais desses elementos, no Estado de São Paulo (CETESB, 2016-a) e em solos agrícolas na UGRHI-6 (CETESB, 2008) baseados em métodos de análise que determinam os valores pseudo-totais desses elementos via digestão ácida.

Tabela 3.1 – Concentração natural de alguns EPTs em solos mundiais e do Estado de São Paulo

Elemento	Solos Mundiais (REIMANN e CARITAT, 1998)	Solos do Estado de São Paulo (CESTEB, 2016-a)	UGRHI-6 (CESTEB, 2008)
	mg kg ⁻¹		
As	5	3,5	4,35
Mo	1,2	<4	<4
Cd	0,3	<0,5	<0,1
Pb	17	17	28
Zn	70	60	62
Sb	0,5	<0,5	0,65
Ba	500	75	78
Co	10	13	<5,0
Cu	25	35	40
Cr	80	40	41
Hg	0,05	0,05	0,06
Ni	20	13	5,7
Ag	0,07	0,25	<2,0
Se	0,3	0,25	<0,20
V	90	-	57

FONTE: AUTORA DESTA TESE

Segundo ALLOWAY (1990), as principais fontes antrópicas de EPTs em solo são: poluição atmosférica oriunda dos motores veiculares; combustão de combustíveis fósseis de fontes móveis e estáticas; fertilizantes agrícolas e pesticidas; dejetos orgânicos, tais como esterco e esgotos domésticos ou industriais; disposição de resíduos urbanos ou industriais; indústrias metalúrgicas, por emissões atmosféricas, efluentes ou depósito de resíduos da produção; mineração e fundição de metais não ferrosos. A indústria automotiva é uma das maiores consumidoras de metais (OHNO et al., 2015), portanto tem um importante papel no aporte indireto de EPTs ao meio ambiente.

3.3 Estudos similares

Veículos automotores podem ser considerados como potenciais fontes difusas de contaminantes. Atualmente, no desenvolvimento dos veículos há uma maior diversidade de materiais para cumprir novas necessidades regulatórias, econômicas e de mercado relativas à performance ambiental, segurança, custos, conforto e conectividade (ANDERSON et al., 2016). Alguns exemplos destes tipos de materiais são: baterias, gases liquefeitos, materiais explosivos presentes nos airbags, combustíveis, óleo de motor, óleo da caixa de transmissão, graxa, vaselina, mancais de Pb., componentes eletrônicos contendo mercúrio, óleo da caixa de direção, fluido de freio, pó da pastilha de freio, água do sistema de arrefecimento, gás freon do ar condicionado, água da bateria, catalisadores, pneus, vidros, pinturas, lâmpadas, materiais poliméricos e materiais metálicos (Figura 3.3).

Figura 3.3 – Exemplo de autopeças de um veículo de passageiros

Fonte: 4RODAS (2016)

Metais e alguns metalóides são importantes fontes de poluição em diferentes áreas de estacionamento de veículos, como reportado por REVITT et al. (2014). Muitos metais são encontrados em diferentes níveis em gasolina com chumbo ou sem chumbo, óleo diesel, substâncias que previnem desgaste e que são adicionadas aos lubrificantes, pastilhas de freio e pneus, e podem ser emitidos pelos escapamentos dos veículos. Os automóveis são majoritariamente compostos por aço e por ligas metálicas compostas

por elementos tais como Al, B, C, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, N, Nb, Ni, S, Si, Ti e Zn (JARADAT et al., 2005; ANTUNES e OLIVEIRA, 2014).

Cádmio, Cu, Pb e Zn, assim como, óleos, fluido de freio e lubrificantes são os principais contaminantes que ocasionam impactos ambientais oriundos de veículos em final de vida (VFV) (WU et al., 2013). Os fluidos e fragmentos originados podem penetrar no perfil do solo, resultando em degradação progressiva da qualidade do solo nas áreas onde há veículos sucateados (MARTIN et al., 1998).

Metais não são degradados no solo, apresentam elevada toxicidade e, mesmo em níveis baixos no meio ambiente, podem causar efeitos de longo prazo na saúde e, por esta razão, são considerados poluentes prioritários (ADEDEJI et al., 2014).

Vários autores estudaram a contaminação por metais em solos sob e nos arredores de ferros-velhos (MARTIN et al., 1998; JARADAT et al., 2005; WU et al., 2013 e ADEDEJI et al., 2014), oficinas mecânicas e desmanches (NWACHUKWU et al., 2010; PAM et al., 2013 e SADICK et al., 2016). Na maioria destes estudos foi observada contaminação de moderada a elevada na camada superficial do solo (0-10 cm) por Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, e diminuição com a profundidade.

Muitos desses estudos mencionados ocorreram em países em desenvolvimento, tais como Jordânia, China, Nigéria, Gana, entre outros (JARADAT et al., 2005; WU et al., 2013; ADEDEJI et al., 2014 e SADICK et al. 2016), nos quais as regulamentações para a destinação de VFV são escassas ou inexistentes, em contraste com o que acontece na Europa (SMITH et al., 2003 e BERZI et al., 2013). No Brasil, não há uma lei específica para VFV (SILVA, 2016). Técnicas mecânicas ou físicas de recuperação propiciam uma reciclagem de 75% dos VFV, resultando em 25% de resíduos de fragmentação automotiva (RFA), classificados como perigosos (VERMEULEN et al., 2011).

No Brasil, apesar do aumento crescente do número de PRVs, a contaminação do meio subterrâneo tem recebido pouca atenção. MAKARA et al. (2014) avaliaram os níveis de Cd, Pb, Ni, Zn, Cu e Cr num depósito de veículos apreendidos e abandonados não impermeabilizado da PRF na região metropolitana de Curitiba-PR e reportaram contaminação por Cr e Ni no solo.

Estudos prévios relacionados a emissões veiculares indicaram aumento dos níveis de cério em solos adjacentes a rodovias (WISEMAN et al., 2016). Recentemente,

nanopartículas de óxido de cério estão sendo aplicadas como aditivos em combustíveis como alternativa ao MMT (tricarbonilo metilciclopentadienil de manganês) (DAHLE e ARAI, 2015). Nos veículos de passageiros mais modernos, especialmente veículos elétricos ou híbridos, há também aplicação de outros elementos, tais como Nd, Dy, Sm, Ag, Tb, Li, Pd, Pt, Ga, Pr, Nb, Ta, La e Ce (CULLBRAND e MAGNUSSON, 2012). Informações relativas aos elementos de terra raras (ETRs) em PRV também são escassas.

Conforme pode ser visto na Tabela 3.2, os elementos mais comumente quantificados em áreas relacionadas a serviços automotivos foram Pb, Cd, Cu, Zn, Co, Ni, Fe, Mn, Al e Cr.

A avaliação da concentração de EPTs em águas superficiais ou subterrâneas nestes estabelecimentos de atividades automotivas vem recebendo pouca atenção. ADELEKAN e ABEGUNDE (2011) quantificaram Cd, Cu, Pb, Ni e Cr em amostras de solo em diferentes profundidades até 60 cm e na água subterrânea coletada em poços do tipo cacimba em áreas de oficinas mecânicas na Nigéria. Os autores reportaram que as frações em massa desses elementos no solo variam de 0,41 a 17,23; 1,48 a 476,0; 18,25 a 15100; 2,0 a 25,0 e 2,0 a 29,75 mg kg⁻¹, respectivamente. As concentrações de Cu determinadas na água subterrânea foram superiores aos limites regulatórios. ADEWOYIN et al. (2013) reportaram concentrações de até 1,1 mg l⁻¹ Cd, 24,5 mg l⁻¹ Pb e 24,6 mg l⁻¹ Fe em águas coletadas em poços cacimbas de oficinas mecânicas. OJEKUNLE et al. (2016) determinaram concentrações de Cu, Cd, Ni, Pb e Zn em águas superficiais e de poços cacimbas em áreas de ferros-velhos e reportaram que, em alguns pontos, os valores de Pb foram maiores que os valores regulatórios.

Tabela 3.2 – Exemplos de estudos de contaminação por metais em solos de áreas de estocagem de veículos

Autor	País	Área	Elementos quantificados	Elementos Críticos
BLAKE et al. (1987)	Inglaterra	Desmanche e reciclagem de materiais veiculares	Pb, Cd, Zn, Ni e Cu	Pb
FRANCEK (1991)	EUA	Desmanche de veículos	Pb	Pb
MARTIN et al. (1998)	Espanha	Descarte de veículos e ferro-velho	Fe, Mn, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn	Cd, Pb e Zn
BALDEIRAS et al. (2003)	México	Desmanche de veículos	Fe, Mn, Cu, Cd, Co, Cr, Ni, Pb e Zn	Cu e Zn
JARADAT et al. (2005)	Jordânia	Por descarte e desmanche de veículos	Fe, Mn, Al, Cd, Cu, Pb e Zn	Cu, Cd, Pb e Zn
DOUMETT et al. (2008)	Itália	Desmanche de veículos	Cu, Cd, Pb e Zn	Cu, Cd, Pb e Zn
NWACHUKWU et al. (2010, 2011 e 2012)	Nigéria	Oficinas mecânicas	Fe, Mn, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn	Pb>Ni>Mn>Zn>Fe>Cu>Cd
HAMZEH et al. (2011)	Irã	Oficinas mecânicas, centro de troca de óleo e reciclagem de materiais veiculares	Cd, Cr, Cu, Pb, Sn, Zn, Al, Ca, Fe e Mn	Pb, Cu e Sn
KATANA et al. (2013)	Quênia	Oficinas mecânicas	Cu e Zn	Cu e Zn
MAKARA et al. (2014)	Brasil	PRV da PRF	Cd, Pb, Ni, Zn, Cu e Cr	Cr e Ni
SADICK et al. (2016)	Gana	Oficinas mecânicas	Pb, Zn, Mn, Fe, Cu e Cd	Pb e Zn
JOSEPH et al. (2017)	Nigéria	Oficinas mecânicas	Cd, Zn, Cu, Cr, Pb, Fe, Mn, Co, Ni e Mg	Fe > Mg > Zn > Mn > Cu > Pb > Ni > Cr > Cd > Co

FONTE: AUTORA DESTA TESE

3.4 O local do estudo

A área do estudo está localizada no PRV da cidade de Ribeirão Pires, um município situado no topo da Serra do Mar a sudeste da RMSP, na região conhecida como Grande ABC Paulista (Figura 3.4).

Figura 3.4 – Mapa da Região do Grande ABC paulista

FONTE: NOGUEIRA et al. (2014)

Segundo dados do levantamento realizado no estado de São Paulo (CETESB, 2016-b), o estado possui 5.662 áreas contaminadas identificadas. O grande ABC, que inclui os municípios de Santo André, São Bernardo do Campo, São Caetano do Sul, Diadema, Mauá, Ribeirão Pires e Rio Grande da Serra, apresenta 438 áreas contaminadas identificadas ou sob investigação, sendo que 103 dessas áreas já passaram por processo de reabilitação. O município de Ribeirão Pires possui 18 áreas contaminadas identificadas, sendo que quatro foram reabilitadas. A área em estudo não consta neste levantamento (CETESB, 2016-b), logo, na atualidade, não é considerada uma área contaminada.

Ribeirão Pires localiza-se em região de clima subtropical úmido, com verões chuvosos e invernos secos, sendo junho, julho e agosto os meses mais secos. A cidade está a cerca de 800 m do nível do mar e apresenta área de 99.175 km² (CEPAGRI, 2017). A cidade possui um total de 121.848 habitantes, com uma densidade demográfica de 1.140 hab km⁻² (IBGE, 2017). O município localiza-se na UGRHI-6 (Unidade Hidrográfica de Gestão dos Recursos Hídricos do Alto Tiete) e tem 100% do território em área de manancial, segundo as leis estaduais 898/75 (SÃO PAULO, 1975) e 1.172/76 (SÃO PAULO, 1976). Os mananciais presentes no território da cidade fazem parte de três bacias hidrográficas: Billings, Taiaçupeba e Guaió. Tais bacias hidrográficas são de importância fundamental para o suprimento de água de abastecimento da RMSP. A área do PRV de Ribeirão Pires está localizada na bacia hidrográfica da Billings. A área do pátio possui 15.017,74 m² e localiza-se no perímetro urbano do município na Rua Capitão José Galo, número 1.363 (23°42'S; 46°25'W) (Figura 3.5).

A área de estudo é parcialmente ocupada por ruínas de uma antiga indústria, que atuou na área de 1935 até o início dos anos 90. A indústria em questão era a J.B. Duarte S/A. Instalou-se em Ribeirão Pires em 1935, mantendo escritório em São Paulo. Em 1936 empregava 40 funcionários (MENEZES, 1997). Informações sobre composição dos produtos produzidos no local não são de fácil acesso. Um dos produtos fabricados era o benzocreol (um desinfetante de uso veterinário, composto por cresóis em fenol, hidrocarbonetos saturados e emulsificantes saponáceos), outro seria um formicida, conhecido como "Garrafão" ou "Raditun", composto por bissulfureto de carbono. Mais tarde, a fábrica veio a produzir painéis de alumínio, informação obtida por meio de entrevistas.

Figura 3.5– Vista área do PRV de Ribeirão Pires

Fonte: GOOGLE EARTH, 29/09/2017 e adaptação do AUTORA.

Desde a década de 90, a área é utilizada como PRV sob administração do município. Alguns PRVs recebem veículos de diferentes órgãos, mas são administrados por um deles em específico. É o caso da PRV do município de Ribeirão Pires, que é administrado pelo órgão de trânsito municipal, mas também recebe veículos apreendidos pela polícia civil, quando estes precisam aguardar perícia, mandados de buscas ou outros impedimentos legais. Esse PRV não apresenta superfície impermeabilizada e a maioria dos veículos é estacionada diretamente sobre o solo (Figura 3.6).

O logradouro é considerado predominantemente residencial, numa área urbana com vegetação. O terreno foi aterrado há cerca de 8 anos para suportar a movimentação dos veículos. Há também um córrego afluente da bacia do rio Ribeirão Pires no lado oposto à entrada do pátio.

Nos arredores da área há um trecho da atual linha turquesa da Companhia Paulista de Trens Metropolitanos, que fazia parte da antiga São Paulo Railway, inaugurada em 1885. Há ainda nas proximidades residências, áreas com vegetação e uma escola pública. Desde maio de 2014, a cerca de 500 metros do pátio do local, encontra-se em operação parte do trecho leste do rodoanel “Mário Covas”.

No ano de 2013, foram recebidos no PRV de Ribeirão Pires o número total de 731 veículos, sendo que cerca de 30% deste montante foi liberado ou leiloado neste período. A quantidade de veículos alocados no interior do pátio neste ano foi estimada em cerca de 1.000, a administração do pátio não informou o número preciso, pois muitos veículos já estavam empilhados em forma de sucata e encontravam-se no PRV há mais de cinco anos. Em 2014, o pátio recebeu 675 veículos, sendo que aproximadamente 60% deste montante foi liberado ou leiloado neste período. Em 2015, entraram 756 veículos e neste ano foram liberados somente os veículos resgatados por seus proprietários, não houve leilão neste período. Em 2016, o pátio recebeu 457 veículos, sendo que aproximadamente 60% deste montante foi liberado ou leiloado neste período. Até agosto de 2017, o pátio havia recebido cerca de 486 veículos, neste ano.

Figura 3.6– Veículos estocados diretamente sobre o solo no PRV de Ribeirão Pires

Fonte: AUTORA DESTA TESE

3.5 Geologia

O município está inserido no Planalto Paulistano, na porção sul do compartimento geomorfológico da província do Platô Atlântico (ALMEIDA, 1958). Este Platô é formado por diversas rochas metamórficas e ígneas das eras pré-cambriana ou eopaleozóica, com vários tipos de formas e topografias, caracterizada por relevos de colinas e morrotes variando de 715 a 900 m (RICCOMINI e COIMBRA, 1992), sustentados por micaxistos, filitos, migmatitos, anfibolitos, granitos, gnaisses; sedimentos terciários da Formação São Paulo e unidades correlatas, que se associam a formas de relevo mais suaves, e depósitos quaternários nas suas planícies aluviais (Figura 3.7).

Figura 3.7 – Geologia do município de Ribeirão Pires e localização do pátio no município

Fonte: CPRM (2015) (Modificado)

O local específico do PRV de Ribeirão Pires está inserido em região de planícies aluviais, ou seja, em terreno baixo e mais ou menos plano, junto às margens de rio, sujeito periodicamente a inundações. Segundo levantamento realizado recentemente pelo serviço geológico brasileiro, o local pode ser classificado como área de risco alto a médio de inundação, composta por solos hidromórficos e não hidromórficos, em terrenos argilo-arenosos e com nível d'água subterrâneo raso a pouco profundo (CPRM, 2015).

A pedologia da região é composta por quatro classes de solos (RADAMBRASIL, 1983): Pva17 - com solo Podzólico Vermelho-Amarelo predominando na parte norte do município, apresenta o horizonte A moderado, com textura argilosa a muito argilosa, correspondendo a relevos fortes, ondulados e montanhosos. De forma secundária ocorrem Cambissolos e Podzólicos Vermelho-Amarelo Latossolos, ambos com horizonte A moderado e textura argilosa; Ca1 - Cambissolo, com distribuição dominante no município, correspondendo a relevos fortes e ondulados, apresentando horizonte A moderado, com textura argilosa. Inclui ainda Latossolo Vermelho-Amarelo com textura argilosa, ocorrendo em relevo forte ondulado. De forma secundária ocorre ainda Podzólico Vermelho-Amarelo com textura média a argilosa; Lva4 - Latossolo Vermelho-Amarelo + Latossolo Vermelho-Escuro, com horizonte A moderado e proeminente, apresentando textura argilosa em relevo suave e ondulado. Inclui ainda solo Podzólico Vermelho-Amarelo Latossólico, ocorrendo em relevo ondulado, com horizonte A moderado e textura argilosa. Solos hidromórficos com textura argilosa ocorrem ainda em áreas de relevo plano; HP - Podzol Hidromórfico com horizonte A proeminente e moderado, textura arenosa, incluindo ainda Areias Quartzosas com horizonte A moderado, ambos ocorrendo em relevos planos (Figura 3.8). O PRV localiza-se numa zona de transição entre Ca1 e HP.

Figura 3.8 – Mapa Pedológico do Município de Ribeirão Pires

Fonte: IPT (2000)

3.6 Hidrogeologia

Ribeirão Pires localiza-se predominantemente na unidade estratigráfica hidrológica denominada sistema aquífero Cristalino (SAC), aquífero fissurado (de caráter livre a semiconfinado), heterogêneo e descontínuo, com um potencial de fluxo de água de 1 a 23 m³ h⁻¹ (CROZERA, 2001), com produção média de 10 m³ h⁻¹ e boa qualidade. Os dados geoquímicos de referência da água subterrânea descritos neste item (3.6) são referentes aos poços de monitoramento no município reportados pela Companhia

Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) entre períodos de 1998 e 2000 (CETESB, 2000) e entre 2004 e 2006 (CETESB, 2006) localizados na mesma unidade geológica. O aquífero é livre e raso, em camadas arenosas superficiais, é esperada alta condutividade hidráulica com movimento lateral da água seguindo a topografia do canal de drenagem. O nível das águas subterrâneas varia de 0,5 a 3 m. Os sólidos dissolvidos totais (TDS) são inferiores a 300 mg l⁻¹ com uma concentração média de 140 mg l⁻¹; o pH varia de 4,7 a 9,1, com uma temperatura média de 22,4°C. A química aniônica geral tem bicarbonato como a espécie dominante, com baixo sulfato e cloreto. O cálcio é o cátion dominante variando de 0,25 a 85 mg l⁻¹, com valor médio de 11,3 mg l⁻¹. Os cátions seguintes foram Na, Mg e K (CETESB, 2006). A água subterrânea é predominantemente bicarbonatada. A área apresenta uma boa qualidade da água com baixo teor de metal, frequentemente abaixo do limite de detecção de 0,1 µg l⁻¹ de Hg, de 10 a 20 µg l⁻¹ de Cu, Cr, Ni, Zn, de 50 a 100 µg l⁻¹ Ba e Al.

4 DESCRIÇÃO DE MATERIAIS E MÉTODOS

A área selecionada foi escolhida por se tratar de um local na região metropolitana de São Paulo, região que possui a maior frota veicular do país, localizada em área de preservação de mananciais. Outro fator decisivo para a seleção, foi o fato das autorizações para a realização do estudo terem tranmitado de maneira colaborativa com a prefeitura municipal de Ribeirão Pires.

4.1 Coleta do solo superficial (0-0,2m)

Quarenta amostras de solo (0-20 cm de profundidade) de 2 kg cada foram coletadas durante o período de seca, em maio de 2013, com o auxílio de um trado manual de aço inoxidável (Figura 4.1), homogeneizadas, retirando seixos, grânulos e gravetos, e acondicionadas em sacos descartáveis.

Figura 4.1 – Amostragem do solo superficial no pátio de apreensão de veículos

Fonte: AUTORA DESTA TESE

Em cada ponto a amostra foi composta por três subamostras, seguindo uma grade de amostragem de aproximadamente 15 x 5 m (Figura 4.2), com certa variação devido à disposição dos veículos. A grade de coleta das amostras e a massa coletada foram definidas com base em RAMSEY e ELLISON (2007).

Figura 4.2 - Representação esquemática dos 40 pontos de amostragem solo

FONTE: AUTORA DESTA TESE

4.2 Instalação dos poços de monitoramento

Foram instalados três poços de monitoramento para avaliar a qualidade da água subterrânea no pátio de veículos. Foi instalado um poço de monitoramento PM1 em região de topografia mais elevada (758,94 m; 23°42'12.2''S; 46°25'34.5''W) e na qual os veículos não estavam estacionados. Outros dois poços foram instalados, o PM2 (757,20 m; 23°42'11.2''S; 46°25'35.2''W) e o PM3 (757,75 m; 23°42'12.6''S; 46°25'35.4''W) na área de estacionamento dos veículos (Figura 4.3). No PRV já havia instalado um poço do tipo cacimba. As coordenadas e altitudes dos poços foram obtidas por meio de levantamento planialtimétrico (topografia) realizada na área do PRV Ribeirão Pires por empresa contratada (Apêndice A).

Figura 4.3 – Localização dos poços de monitoramento na área e do poço cacimba

Fonte: GOOGLE EARTH ADAPTADO PELO AUTORA DESTA TESE

Os poços de monitoramento foram instalados em abril de 2014. A instalação foi realizada pela empresa Engesolos Engenharia de Solos e Fundações Ltda. Foi realizada perfuração e amostragem com sonda mecânica sob esteira de borracha e os poços foram confeccionados com tubo e filtro em PVC geomecânico de 2'' de diâmetro, pré-filtro de areia graduada (tipo pérola) e selo de bentonita (Figura 4.4). Os poços foram finalizados com tampa de alumínio para acabamento em nível com pisos e tampa de plástico com vedação em borracha para tubos de PVC de 2'' de diâmetro. As seções filtrantes dos poços foram instaladas na região abaixo da camada de aterro, abrangendo o nível d'água até o contato com solos de textura franca arenosa, para que fossem coletadas águas de percolação do solo superficial e águas do aquífero.

Durante a instalação dos poços de monitoramento foi observada a presença de resíduo oleoso no PM2 e PM3. Entretanto, as aparências dos resíduos observados no PM2 e PM3 foram distintas.

Figura 4.4 - Perfis construtivos dos poços de monitoramento PM1, PM2 e PM3

Fonte: AUTORA DESTA TESE

4.3 Coleta do solo em diferentes profundidades

Durante a instalação dos poços de monitoramento, foram coletadas amostras de solo em cada poço. O equipamento utilizado foi um penetrômetro multifunção da marca Geoprobe modelo 7822DT de 8" de diâmetro externo. A amostragem foi realizada utilizando-se um amostrador 2" de diâmetro (macro core), sendo as amostras acondicionadas em camisas plásticas (liners) (Geoprobe systems, KS, USA). A amostragem foi realizada no sentido vertical e a profundidade das amostras ficou limitada

à capacidade do equipamento, de acordo com material perfurado. As amostras de solo referentes a cada poço de monitoramento foram separadas conforme alteração das texturas ao longo do perfil.

Ao todo, foram coletadas nove amostras: quatro no PM1 (PM1S1, PM1S2, PM1S3 e PM1S4), três no PM2 (PM2S1, PM2S2 e PM2S3) e duas no PM3 (PM3S1 e PM3S2). Houve a tentativa de coleta da última camada do PM3, mas não foi possível devido à presença de grande quantidade de resíduo oleoso (Figura 4.5).

Figura 4.5 – Representação esquemática do perfil do subsolo. Representação esquemática das amostras de solo coletadas PM1 (PM1S1, PM1S2, PM1S3 e PM1S4), PM2 (PM2S1, PM2S2 e PM2S3) e PM3 (PM3S1 e PM3S2)

Fonte: AUTORA DESTA TESE

4.4 Preparação e caracterização das amostras de solo

As amostras de solo foram secas a 40 °C em estufa e peneiradas a 2 mm, para eliminar resíduos, que representaram menos de 10% do total. Antes e depois de peneirar, as amostras foram desagregadas, homogeneizadas e quarteadas. Os parâmetros selecionados para análises físicas das amostras de solo foram: porcentagem de areia, silte e argila, utilizando-se de ensaio granulométrico realizado no Laboratório de Física de Solo do IAC e interpretação de classe textural de solo, segundo metodologia descrita por CAMARGO et al. (2009). Foram realizadas análises químicas nas amostras considerando-se os seguintes parâmetros: pH, acidez potencial (H+Al), matéria orgânica (MO), capacidade de troca de cátions (CTC), K, Ca, Mg, Na e P trocáveis e calculadas as soma das bases (SB) e a saturação por base (V%). Essas análises foram realizadas no Laboratório de Química de Solo do IAC, segundo metodologia descrita por CAMARGO et al. (2009).

Com a finalidade de se obter um pó fino e homogêneo para as determinações das frações em massa de cada elemento no solo, uma massa de cerca de 50 g de amostra foi moída num moinho planetário com potes e bolas de ágata (Fritsch GmbH, Germany) a granulometria < 75 µm na UNICAMP. O fluxograma esquemático da preparação e caracterização das amostras está na Figura 4.6.

Figura 4.6 – Fluxograma esquemático do preparo e caracterização das amostras de solo

Fonte: AUTORA DESTA TESE

4.5 Determinação dos elementos no solo

4.5.1 Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA)

A Análise por Ativação com Nêutrons tem sido utilizada há muitos anos como uma técnica analítica sensível para a detecção e determinação de um grande número de elementos em amostras (GREENBERG et al., 1984). Devido à sua alta sensibilidade, é muito utilizada para a análise de traços, sendo que o método ainda oferece como vantagem o fato de ser uma técnica não destrutiva. O método requer pouca preparação de amostras e nenhum tratamento químico antes da análise, minimizando a chance de contaminação e perdas da amostra. Portanto, as contribuições do branco analítico e o efeito matriz são desprezíveis. Assim sendo, a técnica vem sendo aplicada em diferentes disciplinas, tais como arqueologia, biomedicina, ciências ambientais, ciências forenses, geologia e geoquímica, produtos industriais e nutrição (GREENBERG et al., 2011).

Esta técnica baseia-se na irradiação de uma amostra em estudo com nêutrons, dando origem a isótopos radioativos dos elementos presentes. Diferentes reações podem

acontecer, dependendo do núcleo alvo e da energia do nêutron incidente (Figura 4.7). Os produtos gerados podem decair por diferentes mecanismos, possibilitando a detecção da radioatividade gama associada ao seu decaimento radioativo emitida durante o processo por espectrometria de raios gama. Os espectrômetros gama são constituídos de um detector semiconductor, de germânio hiperpuro, de alta resolução e um sistema eletrônico para a amplificação e processamento dos pulsos elétricos gerados. São obtidos espectros nos quais são discriminados picos de absorção total em energias características, permitindo identificar o radioisótopo presente na amostra e a determinação de multielementos. A área sob cada pico é proporcional à concentração do elemento.

Figura 4.7 – Mecanismos de uma reação (n,gama)

Fonte: adaptado de HAMIDATOU et al. (2013)

Nas determinações quantitativas, geralmente é usado o método comparativo. Amostra e padrão são irradiados, em conjunto, nas mesmas condições, em um determinado fluxo de nêutrons. A concentração da amostra é calculada comparando-se a atividade do elemento na amostra à atividade do elemento no padrão (de concentração conhecida), utilizando-se equação 4.1.

$$C_a = \frac{m_p * A_a * e^{0,693 \frac{(t_{da}-t_{dp})}{t_{1/2}}}}{M_a * A_p} \quad (4.1)$$

onde os índices a e p representam amostra e padrão respectivamente e;

A = taxa de contagem do radioisótopo considerado;

M_a = massa total de amostra;

$t_{1/2}$ = tempo de vida meia do radioisótopo;

m_p = massa do elemento no padrão;

C_a = concentração do elemento na amostra;

t_d = tempo de decaimento.

Na Tabela 4.1, são apresentados os dados nucleares dos radionuclídeos utilizados neste trabalho.

Tabela 4.1 – Dados nucleares dos radionuclídeos utilizados (IAEA, 2017)

Elemento	Radionuclídeo	Meia vida	Energia, keV
As	^{76}As	26,24 h	559,10
Ba	^{131}Ba	11,8 d	496
Ce	^{141}Ce	32,5 d	145
Co	^{60}Co	1925,28 d	1173,24
Cr	^{51}Cr	27,7 d	320
Cs	^{134}Cs	2,06 a	795,85
Eu	^{152}Eu	13,33 a	121 e 344
Fe	^{59}Fe	44,5 d	1099,25
Hf	^{181}Hf	742,39 d	482,18
La	^{140}La	40,27 h	328 e 1596,21
Lu	^{177}Lu	6,71 d	208,36
Nd	^{174}Nd	10,98 d	91,1 e 531,01
Rb	^{86}Rb	18,66 d	1076
Sc	^{46}Sc	83,81 d	889
Sm	^{153}Sm	46,27 h	103,18
Ta	^{182}Ta	114,5 d	1221 e 1231
Tb	^{160}Tb	72,3 d	879,38
Th	^{233}Pa	27 d	312,01
U	^{239}Np	2,36 d	228,18 e 277,6
Yb	^{169}Yb	32,02 d	177,21 e 197,98
Zn	^{65}Zn	243,93 d	1115,6
Zr	^{95}Zr	64,02 d	724,2 e 756,7

^a a meia vida está expressada em minutos (m), horas (h) e dias (d). FONTE: AUTORA DESTA TESE

O limite de detecção (LD), que corresponde à menor concentração de um determinado analito a ser detectada por um determinado método com um determinado

nível de confiança, e o limite de quantificação (LQ), que corresponde ao valor a partir do qual é possível fazer uma afirmação quantitativa do resultado de uma medição (SKOOG et al., 2002), foram calculados em termos de taxas de contagens, com base no critério de Currie e foram usadas as equações 4.2 e 4.3 (CURRIE, 1999):

$$LD = 3,29 \frac{\sqrt{BG}}{LT} \quad (4.2)$$

$$LQ = 10 \frac{\sqrt{BG}}{LT} \quad (4.3)$$

nas quais BG, (“background”), é a taxa de contagem da radiação de fundo e LT é o tempo de contagem. O valor do BG foi obtido por meio dos dados do processamento do espectro.

Neste estudo, aproximadamente 100 mg de cada amostra e dos materiais de referência basalto BE-N (IWG-GIT), granito GS-N (IWG-GIT) e Soil-7 (IAEA; usado para o controle de qualidade analítico) foram pesados, cuidadosamente, selados em saco de polietileno e irradiados, aproximadamente, por 8 h num fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP. A radiação gama induzida foi medida em um espectrômetro de raios gama com detector Ge-hiperpuro e um analisador multicanal Canberra S-100, que aloca a posição dos picos e calcula suas energias e áreas. O detector usado tem uma resolução (FWHM) de 1.90 keV para o pico de raios gama de 1332 keV do ^{60}Co . Duas séries de contagem foram realizadas após a irradiação; a primeira após 5 a 7 dias da irradiação e a segunda após 15 a 20 dias de decaimento. Os tempos de contagem variaram de 1 a 2,5 h. Os espectros de raios gama foram processados utilizando-se o programa VISPECT, que identifica as energias e as áreas dos picos dos espectros gerados.

4.5.2 Fluorescência de raios X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica analítica muito versátil, pois pode ser aplicada a uma ampla variedade de amostras. É uma das técnicas mais usadas nas determinações de elementos maiores e traços em amostras geológicas como rochas, solos e sedimentos (VENDEMIATTO e ENZWEILER, 2003).

Nesta técnica, a amostra é irradiada em um feixe intenso de raios X resultando na excitação atômica dos elementos presentes. No processo de desexcitação ocorre a emissão de radiação característica. No instrumento utilizado, a fluorescência emitida pelos

elementos presentes é sequencialmente separada por cristais analisadores, posicionados em ângulos segundo lei de Bragg (equação 4.4).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (4.4)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios X difratados (em nm); d é a distância interplanar do cristal difrator (em nm); θ é o ângulo entre a direção do feixe de raios X incidente e a superfície do cristal ou ângulo de incidência; n é um número inteiro ou ordem de difração (1, 2, 3...).

Os raios X de interesse são detectados em um ou mais detectores com eletrônica associada. As intensidades de FRX são transformadas em concentrações com calibrações, que já embutem correções de background, espectrais e de efeitos matriz. Nos instrumentos mais comuns, elementos com número atômico igual ou maior a 11 (Na) podem ser determinados. O limite de detecção (LD) foi determinado como sendo 3 vezes o desvios-padrão (s) ($LD = 3s$).

Neste estudo, foram separadas alíquotas das amostras para produzir pastilhas prensadas de 40 mm de diâmetro, por meio da mistura de 9 g de amostra com 1,5 g de cera em pó num misturador mecânico e, em seguida, uma prensagem numa prensa semiautomática. A perda ao fogo foi determinada para todas as amostras. As determinações foram realizadas num espectrômetro de fluorescência de raios X WD-XRF modelo PW2404, Philips no Laboratório de Geoquímica Analítica do Instituto de Geociências da UNICAMP. Mais detalhes sobre o procedimento e o controle de qualidade estão descritos em ZAMBELLO e ENZWEILER (2002).

4.5.3 Controle de Qualidade resultados INAA e FRX

A acurácia dos resultados foi verificada por meio da análise dos materiais de referência certificados SOIL-7 (IAEA) para INAA, e GSS-2 e GSS-5 (solo, IGGE, China) para FRX.

Além disso, para alguns elementos (As, Ba, Cr, Fe, Rb, Th, Zn e Zr), determinados no solo superficial por ambas as técnicas, foi realizado o Teste F (equação 4.5), no qual são comparadas as variâncias amostrais. Se o valor de F calculado for menor que o valor crítico (tabelado), as duas variâncias são consideradas estatisticamente iguais.

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (4.5)$$

Na qual:

s_1^2 = variância dos resultados obtidos por FRX ou INAA;

s_2^2 = variância dos resultados obtidos por INAA ou FRX.

Na equação 4.3, ou seja, na comparação de duas variâncias, testa-se somente a relação $s_1^2/s_2^2 > 1$, isto é, no numerador coloca-se sempre o valor de variância numericamente maior.

O teste t de Student é aplicado para populações que apresentam uma distribuição normal. A hipótese nula confirma a igualdade de duas médias ($H_0: \bar{x}_1 = \bar{x}_2$) e a hipótese alternativa ($H_1: \bar{x}_1 \neq \bar{x}_2$). O valor de t calculado (t_{calc}) é comparado ao valor de t crítico tabelado (t_{crit}). Se o valor de t_{calc} for menor que t_{crit} , a hipótese nula é confirmada, ou seja, as duas médias podem ser consideradas estatisticamente equivalentes.

O teste utilizado aplicado é bicaudal, pois, a princípio, não é possível supor qual das médias será maior. Assim, supondo que, após aplicação do Teste F, verificou-se que, estatisticamente, $s_1^2 = s_2^2$, é possível aplicar o teste t para variâncias amostrais equivalentes (equação 4.6).

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{s}} \sqrt{\frac{n}{2}} \quad (4.6)$$

Na qual:

$\bar{x}_1$ = média dos resultados obtidos por FRX;

$\bar{x}_2$ = média dos resultados obtidos por INAA;

$\bar{s}$ = média das variâncias;

n = número de amostras.

Supondo que, após a aplicação do Teste F verificou-se que, estatisticamente, $s_1^2 \neq s_2^2$ é possível aplicar o teste t para variâncias amostrais diferentes (equação 4.7).

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \sqrt{n}}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} \quad (4.7)$$

Neste estudo, todos os testes foram aplicados para um intervalo de confiança de 95%.

4.6 Amostragem da água subterrânea

A amostragem da água subterrânea foi realizada em maio de 2014. As amostras de água subterrânea foram coletadas em conformidade com a norma NBR 15495-1 (ABNT, 2007).

Nos poços de monitoramento, a água estagnada foi removida com auxílio de bomba peristáltica de baixa vazão acoplada à célula de fluxo multi-portas HI 9828 (Hanna Instruments) e com eletrodo de membrana de vidro conectado a um analisador de campo.

Os parâmetros pH, potencial redox, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e temperatura foram determinados em campo por meio de eletrodos conectados à célula de fluxo, evitando-se assim contato com os gases atmosféricos. Aos valores do potencial redox medidos em campo, somou-se um valor de 210 mV, de acordo com o método de calibragem fornecido pelo fabricante, a título de ajuste para obtenção do valor real de Eh.

Para a filtragem *in situ*, foram utilizadas seringas plásticas de 60 ml e membrana filtrante Whatman 0,45 µm em difluoreto de polivinilideno (PVDF). O volume de aproximadamente 500 ml foi dividido em três frascos de polietileno. Um dos frascos foi acidulado com ácido nítrico P.A. para posterior encaminhamento para análise por ICP-MS. O segundo frasco foi encaminhado para análise de ânions por cromatografia de íons e o terceiro para determinação da alcalinidade da amostra, realizada em laboratório no mesmo dia da coleta. Foram coletadas também amostras para controle de qualidade, tais como, um branco de campo, um branco de armazenamento e as amostras do PM2 foram coletadas em duplicata. Os frascos com amostras foram acondicionados em isopor refrigerado e depois mantidos em geladeira para posterior análise.

4.7 Análise da água subterrânea

A água subterrânea foi submetida à determinação da concentração inorgânica elementar por ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) Xseries II

(Thermo) equipado com CCT (Collision Cell Technology) no Laboratório de Geoquímica Analítica do Instituto de Geociências da UNICAMP (COTTA e ENZWEILER, 2009).

O princípio para identificação dos constituintes de uma amostra neste equipamento é a razão entre massa atômica e carga dos íons. Neste espectrômetro, a amostra líquida aplicada é transformada em aerossol por um nebulizador dentro de uma câmara, e este aerossol é conduzido ao plasma, que é gerado por uma corrente elétrica contínua de gás argônio ionizado, onde rapidamente sofre dessolvatação, vaporização, atomização e ionização. O ICP produz íons monocarregados que são transportados para o espectrômetro de massas (MS), usando uma interface com bomba de vácuo de múltiplo estágio. Íons com diferentes razões massa atômica/carga (m/z) são separados num quadrupolo, dependendo da tensão aplicada e direcionados para o detector. Uma cela de colisão (CCT – Collision Cell Technology), posicionada antes do quadruplo é utilizada com finalidade de diminuir interferências poliatômicas na faixa intermediária do espectro de massas. O sinal é convertido para concentração comparando-se as contagens obtidas com a curva de calibração construída a partir da análise de soluções-padrão (SKOOG et al., 2002).

Todas as soluções foram preparadas com água ultra-pura, obtida por sistema Milli-Q. O ácido nítrico (HNO_3) foi purificado por sub-ebulição. O limite de detecção (LD) foi determinado como sendo a média ($\bar{x}$) mais 3 desvios-padrão (s) de dez medidas do branco ($\text{LD} = \bar{x} + 3s$). A calibração do instrumento foi efetuada com soluções multielementares preparadas gravimetricamente a partir de soluções-padrão monoelementares de 100 mg l^{-1} . O controle de qualidade foi efetuado pela análise do material de referência SLRS-5 (River water reference material for trace metals – National Research Council /Canadá).

As amostras de água foram ainda submetidas à determinação quantitativa dos ânions F^- , Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Br^- , NO_3^- e PO_4^{3-} pela técnica de cromatografia de íons com o aparelho Dionex ICS 2500 no Laboratório de Geoquímica Analítica do Instituto de Geociências da UNICAMP. A alcalinidade foi determinada no mesmo dia da coleta por titulometria, conforme estabelecido por APHA (1985).

4.8 Coleta e análise de resíduo desconhecido

No local em estudo, foi verificada a presença de tanques de estocagem de um material de coloração preta viscosa (Figura 4.8). Moradores da circunvizinhança afirmam

que esses tanques com resíduo estão no local há pelo menos 40 anos, já que esses possuem aberturas para a calçada do pátio de veículos na Rua Capitão José Galo (Figura 4.8).

Figura 4.8 – Posição dos tanques de óleo no PRV (Foto 1) e vista dos tanques da calçada (Foto 2)

Foto 1

Foto 2

Fonte: AUTORA DESTA TESE

Na instalação do PM3, que foi localizado na direção dos tanques com resíduo, foi verificada a presença de material preto no subsolo e também na água subterrânea (Figura 4.9), semelhante ao material contido nos tanques.

Figura 4.9 - Presença de resíduo desconhecido na instalação do PM3 (Foto 1 e 2) e resíduo desconhecido coletado (Foto 3)

Fonte: AUTORA DESTA TESE

Assim sendo, foi coletada uma amostra composta dos três tanques de armazenamento desse resíduo, de aproximadamente 250 g, e a mesma foi enviada para caracterização no laboratório de análises químicas do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT). O resíduo foi caracterizado por meio da análise de material não volátil seguida de espectroscopia no infravermelho; análise de compostos voláteis por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas e análise de compostos inorgânicos por fluorescência de raios X.

4.9 Análise estatística

A análise de correlação de Pearson foi realizada usando o software Stat-Plus versão 5 (ANALYSTSOFT INC., 2015). Os níveis de significância estatística foram expressos como $p < 0,05$. A análise de componentes principais (PCA), um teste estatístico multivariado, foi realizada para avaliar relações multivariadas usando o software Statistica versão 7.0 (STATSOFT, 2005).

4.10 Índice de geoacumulação

A contaminação do solo por alguns elementos relacionados à presença dos veículos no pátio foi estimada usando o índice de geoacumulação (I_{geo}) (MÜLLER, 1969) segundo a equação 4.8:

$$I_{geo} = \log_2\left(\frac{C_n}{1,5B_n}\right) \quad (4.8)$$

onde C_n é a fração em massa total de um elemento no solo testado e B_n é a concentração respectiva do elemento no ambiente de referência. No presente estudo foram utilizados dois ambientes de referência: (A) a crosta terrestre (TAYLOR e MCLENANN, 1995) e (B) solos agrícolas na UGRHI-6 (CETESB, 2008). A constante 1,5 é para compensar as flutuações de origem natural e antropogênicas menores. Os resultados calculados foram comparados às sete classes propostas por MÜLLER (1969); $I_{geo} < 0$, não poluído; $0 < I_{geo} \leq 1$, não poluído a poluído moderadamente; $1 < I_{geo} \leq 2$, poluído moderadamente; $2 < I_{geo} \leq 3$, moderadamente a severamente poluído; $3 < I_{geo} \leq 4$, severamente poluído; $4 < I_{geo} \leq 5$, severamente a extremamente poluído; $I_{geo} > 5$, extremamente poluído.

4.11 Fator de enriquecimento

A contaminação do solo foi também avaliada por meio dos valores de fator de enriquecimento (EF). Este método é baseado na padronização de um elemento testado em relação a um elemento de referência, conforme proposto por LOSKA et al (2003), baseado na equação sugerida por BUAT-MENARD e CHESSELET (1979), equação 4.9:

$$EF = \frac{\frac{C_n \text{ (amostra)}}{C_{ref} \text{ (amostra)}}}{\frac{B_n \text{ (basal)}}{B_{ref} \text{ (basal)}}} \quad (4.9)$$

onde $C_n \text{ (amostra)}$ é a fração em massa do elemento alvo na amostra de solo; $C_{ref} \text{ (amostra)}$ é a fração em massa do elemento de referência na amostra de solo; $B_n \text{ (basal)}$ é a fração em massa do elemento alvo no ambiente de referência; $B_{ref} \text{ (basal)}$ é a fração em massa do elemento de referência no ambiente de referência. Neste estudo, o escândio foi usado como elemento de referência, conforme descrito em outro estudo (LAGE et al., 2016) e o ambiente de referência usado foi a crosta terrestre (TAYLOR e MCLENANN, 1995). Os resultados calculados foram comparados às cinco categorias propostas por SUTHERLAND (2000); $EF < 2$ não ou minimamente poluído; $EF 2 - 5$ moderadamente poluído; $EF 5 - 20$ significativamente poluído; $EF 20 - 40$ severamente poluído e $EF > 40$ extremamente poluído.

4.12 Fator de contaminação e risco ecológico

O fator de contaminação de um único elemento, C_f^i (Equação 4.9), e o risco ecológico por um único elemento, E_r^i (Equação 4.11), foram calculados conforme descrito por HÅKANSON (1980).

$$C_f^i = \frac{C_{0-1}^i}{C_n^i} \quad (4.10)$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i \quad (4.11)$$

onde C_f^i é o fator de contaminação, C_n^i é o valor no ambiente de referência. No presente estudo foram utilizados dois ambientes de referência: (A) a crosta terrestre (TAYLOR e MCLENANN, 1995) e (B) solos agrícolas na UGRHI-6 (CETESB, 2008). C_{0-1}^i é o conteúdo médio do EPT em questão. E_r^i é o fator de risco ecológico para o dado EPT e T_r^i é o fator de resposta tóxica para o EPT ($Ba = Mn = Zn = 1 < Cr = V = 2 < Co = Cu = Ni = Pb = 5 < As = 10$) (HÅKANSON, 1980; XU et al., 2008). O resultado calculado foi comparado às cinco classes propostas por HÅKANSON (1980): $E_r < 40$, risco ecológico de baixo potencial; $40 \leq E_r < 80$, risco ecológico de potencial moderado; $80 \leq E_r < 160$, risco ecológico de potencial considerável; $160 \leq E_r < 320$, risco ecológico de alto potencial; $E_r > 320$, risco ecológico de grande potencial.

4.13 Avaliação de risco à saúde humana devido a presença de EPTs no solo superficial

A USEPA (2004) define risco como a probabilidade de ocorrência de efeitos prejudiciais para a saúde humana ou para os sistemas ecológicos. A avaliação de risco para a saúde humana pode ser uma ferramenta útil para identificar evidências para auxiliar na tomada de decisão em relação a uma área contaminada.

A avaliação de exposição baseia-se no tipo e magnitude de exposição a um EPT numa área determinada (USEPA, 2004). Neste estudo, esta avaliação foi dividida em riscos não-cancerígenos e cancerígenos, considerando-se três vias de exposição: ingestão (Eq. 4.12) e inalação (Eq. 4.13) e dérmica (Eq. 4.14) calculando-se a dose diária crônica (DDC) em $mg \text{ kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$, conforme metodologia proposta por GABARRÓN et al. (2017) e HU et al. (2017).

$$DDC_{Ingest\tilde{a}o} = \frac{C_{SOLO} \times TI_{SOLO} \times FE \times DE}{PC \times TM \times 10^6} \quad (4.12)$$

$$DDC_{Inala\tilde{c}a\tilde{o}} = \frac{C_{SOLO} \times TI_{Ar} \times FE \times DE}{PC \times TM \times FP} \quad (4.13)$$

$$DDC_{d\acute{e}rmico} = \frac{C_{SOLO} \times SP \times FA \times ABS \times FE \times DE}{PC \times TM \times 10^6} \quad (4.14)$$

Tabela 4.2 – Parâmetros de exposição utilizados neste estudo baseado no estudo realizado por GABARRÓN et al. (2017)

Parâmetro	Significado	Adulto	Criança	Referência
C _{solo}	Concentração do EPT no solo (mg kg ⁻¹)	O valor limite máximo da média aritmética no intervalo de 95% de confiança		(USEPA, 1992)
TI _{SOLO}	Taxa de ingestão (mg dia ⁻¹)	100	200	(USEPA, 2002)
FE	Frequência de exposição (dias ano ⁻¹)	122		(GABARRÓN et al., 2017)
DE	Duração da exposição (anos)	24	6	(USEPA, 2002)
PC	Peso corporal (kg)	70	15	(USEPA, 1986)
TM	Tempo médio	DE x 365 dias para não cancerígenos; 70 x 365 dias para cancerígenos		(USEPA, 1989)
TI _{AR}	Taxa de inalação do ar (m ³)	20	7,6	Adulto (USEPA, 1986); Criança (LU et al., 2014)
FP	Fator de emissão de particulado (m ³ kg ⁻¹)	1,32 x 10 ⁹		(USEPA, 1996)
SP	Superfície da pele (cm ²)	5700	8000	(USEPA, 2004)
FA	Fator de aderência do solo na pele (mg cm ⁻²)	0,07	0,2	
ABS	Fator de absorção da pele	0,001 para todos EPTs deste estudo		

FONTE: AUTORA DESTA TESE

O risco foi avaliado por meio do quociente de risco (QR), que representa o risco não cancerígeno de um determinado EPT (Eq. 4.15). O QR é definido como a razão entre DDC ($mg\ kg^{-1}\ dia^{-1}$) e a dose de referência (RfD, $mg\ kg^{-1}\ dia^{-1}$) e é uma estimativa da exposição diária à população humana que não é susceptível a apresentar um risco considerável de efeitos deletérios durante a vida (USEPA, 2010). Os valores de RfD para os EPTs selecionados nas diferentes vias de exposição foram consultados no Risk

Assessment Information System (RAIS, 2017). A avaliação do potencial de risco global representado por mais de um EPT, foi estimada por meio da somatória dos quocientes de risco (ingestão, inalação e dérmico) para estimar o risco combinado denominado como índice de perigo (IP) (Eq. 4.16) (USEPA, 2010). Se $IP < 1,0$, não se espera que os riscos para a saúde ocorram para determinado EPT; $IP > 1,0$, pode haver potenciais efeitos para a saúde e será necessária alguma avaliação de monitoramento e a probabilidade tende a aumentar à medida que o valor do IP aumenta (USEPA, 1989).

$$QR = \frac{DDC}{RfD} \quad (4.15)$$

$$IP = \sum QR_i = QR_{inalação} + QR_{dérmico} + QR_{ingestão} \quad (4.16)$$

Para os agentes cancerígenos, o risco foi estimado como a probabilidade incremental de um indivíduo desenvolver câncer ao longo da vida como resultado da exposição ao EPT (USEPA, 2009). O risco cancerígeno foi estimado usando as equações (Eq. 4.17 e 4.18).

$$RC = DDC \times FC \quad (4.17)$$

$$TRC = \sum DDC_i \times FC_i \quad (4.18)$$

nas quais RC é a probabilidade de risco cancerígeno (sem dimensão), o TRC é a probabilidade total de risco cancerígeno e o FC é o fator de potência cancerígeno de cada metal ($1 \text{ mg}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$). O risco cancerígeno total é igual à soma do risco de todas as vias de exposição de todos os ETPs individuais. Os valores de FC para os EPTs selecionados em diferentes via de exposição foram consultados no Risk Assessment Information System (RAIS, 2017). A faixa aceitável de risco total para fins regulatórios é de 10^{-6} a 10^{-4} (USEPA, 2010). Em termos regulatórios, um TRC igual ou superior a 10^{-4} indica um potencial de risco grande.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Controle de qualidade das análises no solo

Na Tabela 5.1 estão os limites de detecção calculados para os elementos determinados nas amostras de solo pelas técnicas de análise de ativação por nêutrons e por fluorescência de raios X.

Tabela 5.1 – Limites de detecção (mg kg^{-1}) dos elementos determinados nas amostras de solo por análise por ativação neutrônica (INAA) e por fluorescência de raios X (FRX)

Elemento	INAA	FRX
As	0,4	3
Ba	35	10
Ce	0,5	-
Co	0,1	-
Cr	1	3
Cs	0,2	-
Cu	-	2
Eu	0,03	-
Fe(%)	0,01	-
Ga	-	3
Hf	0,12	-
La	0,15	-
Lu	0,005	-
Nb	-	1
Nd	3	-
Ni	-	3
Pb	-	3
Rb	4,5	2
Sc	0,01	-
Sm	0,09	-
Sr	-	2
Ta	0,1	-
Tb	0,1	-
Th	0,25	3
U	0,27	-
V	-	5
Y	-	1
Yb	0,2	-
Zn	3,7	2
Zr	44	2

FONTE: AUTORA DESTA TESE

A exatidão e precisão do método FRX foram verificadas pela análise dos materiais de referências GSS-2 e GSS-5 (solo, IGGE, China). Os resultados obtidos foram concordantes com os valores certificados, exceto para Na_2O (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 – Fração em massa dos elementos (mg kg⁻¹) nos materiais de referência GSS-2 e GSS-5 (solo, IGGE, China) determinada pelo método de FRX

	GSS-2		GSS-5	
	valor obtido	valor rec.±1s ⁽¹⁾	valor obtido	valor rec.±1s ⁽¹⁾
(%)				
SiO ₂	72,50	72,81± 0,27	52,66	52,57±0,25
TiO ₂	0,365	0,41± 0,02	0,953	1,05±0,05
Al ₂ O ₃	10,42	10,31± 0,15	22,04	21,58±0,23
Fe ₂ O ₃	2,99	3,32± 0,10	12,13	12,62±0,27
MnO	0,053	0,06±0,003	0,170	0,176±0,015
MgO	1,02	1,04± 0,06	0,73	0,61±0,08
CaO	2,26	2,36± 0,07	0,07	0,095
Na ₂ O	2,03	1,74±0,06	0,18	0,12±0,03
K ₂ O	2,31	2,40± 0,07	1,47	1,50±0,06
P ₂ O ₅	0,096	0,102± 0,009	0,070	0,089±0,012
(mg kg ⁻¹)				
As	14,4	13,7±1,8	414	412±24
Ba	911	930 ± 81	298	296±40
Cr	44	47 ± 6	131	118±10
Cu	16,0	16,3 ± 1,4	140	144±9
Ga	12,6	12 ± 1	31	32±5
Mo	<1	0,98 ±0,17	4,6	4,6±0,5
Nb	37	27± 3	24,2	23±4
Ni	20,9	19,4 ± 1,9	43	40±5
Pb	20,3	20 ± 4	545	552±44
Rb	90	88 ± 5	122	117±9
Sr	193	187 ± 14	39	42±6
Th	16,6	16,6 ± 1,2	28,5	23±2
V	64	62 ± 6	164	166±14
Y	18,8	22 ± 3	23,0	21±4
Zn	42	42 ± 5	495	494±39
Zr	211	219 ± 23	275	272±25

⁽¹⁾ valores recomendados conforme o certificado de análise de 1986, revisão 1998; incerteza= 1 desvio padrão; FONTE: AUTORA DESTA TESE

Para INAA, os resultados determinados no material de referência estavam em concordância com valores de referência (Tabela 5.3). A exatidão obtida na determinação da fração em massa dos elementos nas amostras de solo por INAA também foi avaliada a partir do critério $E_{n-score}$ (KONIECZKA e NAMIEŚNIK, 2009; INMETRO, 2010), conforme a equação 5.1.

$$E_{n-score} = \frac{x_{Lab} - x_{Cert}}{\sqrt{U_{Lab}^2 + U_{Cert}^2}} \quad (5.1)$$

na qual o numerador indica a diferença absoluta entre o resultado experimental (X_{Lab}) e o valor certificado no material de referência (X_{Cert}), e U_{Cert} e U_{Lab} são as incertezas expandidas da fração em massa, recomendada e experimental, respectivamente. O $E_{\text{n-score}}$ calculado foi satisfatório ($E_{\text{n-score}} < 1$) para todos os elementos quantificados num intervalo de 95% confiança (Tabela 5.3).

Tabela 5.3 – Fração em massa dos elementos (mg kg^{-1}) no material de referência Soil -7 (IAEA) determinada pelo método de INAA ($n=10$)

Elemento	Valores certificados	Média e desvio padrão	T (%) ⁽¹⁾	$E_{\text{n-score}}$
As	$13,4 \pm 0,8$	14 ± 1	4,5	0,3
Ba	159 ± 37	152 ± 37	4,4	0,1
Ce	$61 \pm 6,7$	54 ± 2	11,5	0,9
Co	$8,9 \pm 0,9$	$8,4 \pm 0,3$	5,6	0,5
Cr	$60 \pm 12,6$	59 ± 4	1,7	0,1
Cs	$5,4 \pm 0,7$	$5,2 \pm 0,3$	3,7	0,2
Eu ⁽²⁾	$1 \pm 0,2$	$1 \pm 0,03$	0	0,0
Fe	(2,57)	$2,49 \pm 0,02$	3,11	-
Hf	$5,1 \pm 0,4$	$4,9 \pm 0,6$	3,9	0,2
La	28 ± 1	$26,4 \pm 0,6$	5,7	1,0
Lu	$0,3 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,02$	3,3	0,0
Nd	30 ± 6	28 ± 5	6,7	0,2
Rb	$51 \pm 5,5$	50 ± 5	2,0	0,1
Sc	$8,3 \pm 0,1$	$8,7 \pm 0,4$	4,8	0,5
Sm	$5,1 \pm 0,32$	$5,3 \pm 0,1$	3,9	0,5
Ta	$0,8 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,1$	10	0,4
Tb	$0,6 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$	6,7	0,0
Th	$8,2 \pm 1,1$	$8,4 \pm 0,9$	2,4	0,1
U	$2,6 \pm 0,55$	$2,54 \pm 0,42$	2,3	0,1
Yb	$2,4 \pm 0,36$	$2,1 \pm 0,3$	12,5	0,4
Zn	104 ± 6	107 ± 1	2,9	0,5
Zr	$185 \pm 10,5$	157 ± 38	15	0,4

(1) T – Tendência relativa; (2) Valor informativo. FONTE: AUTORA DESTA

TESE

5.2 Resultados obtidos nas amostras de solo superficial (0-0,2 m)

Na Tabela 5.4, estão apresentados os resultados das propriedades físico-químicas e conteúdo de elementos majoritários e traços nas amostras de solo (0-20 cm) do PRV. Nesta tabela, o conteúdo de As, Ba, Cr, Fe, Rb, Th, Zn e Zr foi determinado por INAA.

Tabela 5.4 - Propriedades físico-químicas e conteúdo de elementos majoritários e traços nas amostras de solo 0-0,2 m (n=40)

Variável	Média	Mediana	Min	Max	DP
pH	7,4	7,6	4,5	7,9	0,8
(g kg ⁻¹)					
Areia	564	570	406	785	74
Silte	250	235	104	494	86
Argila	186	176	50	326	69
MO	11	9	6	26	5
(mmol _c dm ⁻³)					
H+Al	9	8	6	28	4
K ⁺	2	1	1	12	2
Ca ⁺²	209	198	23	510	114
Mg ⁺²	21	21	5	59	11
SB ^a	232	217	29	571	125
CTC ^b	240	224	45	578	123
(%)					
V ^c	97	97	62	99	9
SiO ₂	62,9	63,9	49,7	76,1	4,5
Al ₂ O ₃	20,08	19,95	12,15	25,82	2,93
Fe ₂ O ₃	5,38	5,22	2,00	9,48	1,89
MnO	0,046	0,039	0,019	0,128	0,024
TiO ₂	0,710	0,701	0,184	1,330	0,196
MgO	0,36	0,33	0,13	0,98	0,16
CaO	1,22	0,87	0,02	5,06	1,21
P ₂ O ₅	0,073	0,066	<0,014	0,162	0,032
Na ₂ O	0,28	0,25	0,10	0,76	0,11
K ₂ O	1,85	1,88	0,58	3,29	0,65
(mg kg ⁻¹)					
As	8,5	7,9	3,1	19,1	4,2
Ba	434	437	149	790	142
Ce	99	87	33	440	81
Co	6,9	5,3	2,0	30	6,3
Cr	67	65	7,4	183	31
Cs	4,9	3,4	1,4	40	8,2
Cu	24,1	23,3	2,6	73	12,8
Eu	0,57	0,52	0,1	0,86	0,17
Ga	22,4	21,9	14,6	33	4,6
Hf	8,9	8,8	4,2	13,5	2,1
La	21	20	7	43	10
Lu	0,56	0,57	0,4	0,74	0,11
Mo	3,3	3,5	1,0	5,8	1,3
Nb	22,2	22,3	17,3	27,8	2,3
Nd	19	19	6	50	12
Ni	17,6	16,2	6,2	38	9,0
Pb	50	38	23	211	37
Rb	63	58	31	223	40
Sc	14,3	13,7	6,1	26,2	5,5
Sm	4,0	3,8	2,1	7,4	1,6
Sr	61	51	16	180	37
Ta	2,3	1,7	1,2	15	2,9
Tb	0,72	0,71	0,45	1,1	0,17
Th	18	17	11	34	5
U	5,1	5,0	3,4	7,5	1,2
V	87	84	14	153	32
Y	27,2	27,7	12,8	39	6,2
Yb	3,8	4	2,3	5	0,8
Zn	60	45	18	352	55
Zr	265	260	143	414	57

FONTE: AUTORA DESTA TESE

A maioria das amostras consiste em solos neutros, com pH variando entre 4,5 a 7,9 (medianamente ácido a alcalino) e média de 7,4. As amostras apresentaram entre 50 a 326 g kg⁻¹ de argila, com média de 186 g kg⁻¹, elevado conteúdo de areia variando entre 406 a 785 g kg⁻¹ e, em geral, um conteúdo mediano de silte, com média de 250 g kg⁻¹. A textura do solo dessa camada variou entre siltosa a franco-argilo-arenosa, com predomínio de solo franco-arenoso. Este tipo de solo apresenta baixo potencial de retenção de contaminantes quando comparado aos solos argilosos. O conteúdo de MO variou de 6 a 28 g kg⁻¹, com média de 11 g kg⁻¹. A CTC, que expressa a capacidade do solo em reter cátions, apresentou média de 240,4 mmol_c dm⁻³. A saturação por base variou entre 62 e 97% e o solo pode ser classificado, de acordo com o atual sistema brasileiro de classificação dos solos (SiBCS), como solo eutrófico ($V \geq 50\%$) (EMBRAPA, 2013).

Os óxidos de Al, Fe, Mn e Ti foram determinados por FRX e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.4; estes óxidos podem exercer papel importante na retenção de elementos em solos altamente intemperizados, tais como os solos de regiões tropicais (KÄMPF et al., 2009). O teor de Al₂O₃ variou entre 25,82 a 12,15%, com média de 20,08%. O conteúdo de Fe₂O₃ variou entre 2,00 a 9,48%, com média 5,38% e pode ser classificado de acordo ao SiBCS (EMBRAPA, 2013) hipoférrico (Fe₂O₃ <80 g kg⁻¹) a mesoférrico (80 g kg⁻¹ ≤ Fe₂O₃ < 180 g kg⁻¹). O conteúdo de MnO variou amplamente de 0,019 a 0,128%, com média de 0,046%, bem como o conteúdo de TiO₂, que variou de 0,184 a 1,330%, com média de 0,710%.

Os resultados completos da caracterização dos 40 pontos do solo superficial obtidos por FRX e INAA foram apresentados nos APÊNDICES B e C.

Alguns elementos determinados no solo superficial também foram determinados por INAA, sendo esses As, Ba, Cr, Rb, Th, Zn e Zr. A comparação entre as médias obtidas pelas duas técnicas consta na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Fração em massa de As, Ba, Cr, Rb, Th, Zn e Zr determinada por INAA e FRX

Elemento	Técnica	Média (n = 40)	Mediana	Intervalo	SR%	F _{calc}	t _{calc}
As (mg kg ⁻¹)	INAA	8,5 ± 4,2	7,9	3,1 – 19,1	49,5	1,48	1,26
	FRX	7,3 ± 3,4	6,3	<3 – 15,4	46,9		
Ba (mg kg ⁻¹)	INAA	437 ± 142	434	149 – 790	32,4	1,15	0,21
	FRX	430 ± 152	426	104 – 786	35,3		
Cr (mg kg ⁻¹)	INAA	67 ± 31	65	7,4 – 183	46,6	1,59	0,25
	FRX	65 ± 25	65	6,4 – 114	37,9		
Rb (mg kg ⁻¹)	INAA	64 ± 40	59	31 – 233	61,6	1,05	0,81
	FRX	63 ± 32	58	32 – 235	51,0		
Th (mg kg ⁻¹)	INAA	18 ± 5	17	11 – 34	27,3	2,06	0,45
	FRX	17,2 ± 6,3	15,0	11,4 – 37,0	36,8		
Zn (mg kg ⁻¹)	INAA	60 ± 55	45	18 – 352	91,1	1,04	0,48
	FRX	54 ± 54	41	19 – 346	99,3		
Zr (mg kg ⁻¹)	INAA	265 ± 57	260	143 – 414	21,3	1,07	1,79
	FRX	287 ± 55	282	147 – 436	19,0		
F _{crit} =						1,71	t _{crit} = 1,99

n = número de amostras.. FONTE: AUTORA DESTA TESE

Os valores de $F_{\text{calc}} < F_{\text{crit}}$ para As, Ba, Cr, Rb, Zn e Zr (Tabela 5.5) indicaram que as variâncias amostrais obtidas por FRX e INAA são estatisticamente iguais, exceto para Th, demonstrando que, para este elemento, as variâncias não podem ser consideradas iguais. Os valores de $t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$ (Tabela 5.5) para As, Ba, Cr, Rb, Th, Zn e Zr indicaram que as médias das frações em massa obtidas pelas duas técnicas são estatisticamente iguais.

De acordo com HALL et al. (1990), que realizou um estudo comparando a determinação de Na, Fe, Ba, Ag, Co, Cr, La, Ni, Rb, Yb, Zn e Zr em amostras geológicas por INAA e outras técnicas multielementares, a INAA apresentou-se como uma técnica ligeiramente mais precisa para determinação de Rb que a FRX.

A Figura 5.1 ilustra a comparação entre a fração em massa média e o desvio padrão obtido para cada elemento por ambas as técnicas.

Figura 5.1 – Fração média dos elementos nas amostras de solo superficial determinada por FRX (vermelho) e INAA (azul) em escala logarítmica

Os elementos As, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V e Zn, que são considerados elementos potencialmente tóxicos (EPTs), possuem valores de referência de fração em massa de solo estabelecidos para o Estado de São Paulo e por órgãos internacionais, tais como o Instituto de Saúde Pública e Meio Ambiente da Holanda. A determinação da fração em massa dos elementos As, Ba, Co, Cr e Zn foi realizada por INAA e a dos elementos Cu, Mo, Ni, Pb e V foi realizada por FRX.

Na Figura 5.2, são apresentados os resultados analíticos obtidos para estes elementos no solo (0-20 cm) do PRV e a comparação dos mesmos aos valores de referência estabelecidos para solos no Estado de São Paulo (CETESB, 2016-a) e na Holanda (VROM, 2000). Os valores orientadores para solo da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo foram estabelecidos com base dos valores orientadores estabelecidos pelo Instituto de Saúde Pública e Meio Ambiente da Holanda (PERES e HIROMOTO, 2007). Os resultados elementares completos obtidos para os 40 pontos de amostragem do solo superficial foram descritos no APÊNDICES D e E.

Figura 5.2 - Conteúdo total dos EPTs nas amostras de solo (0-20 cm); Valores de Referência para solos da Holanda (Holanda-VR), Valores de Intervenção para solos da Holanda (Holanda-VI) (VROM, 2000); Valores de Referência de Qualidade do Estado de São Paulo (SP-VQR), Valores de Prevenção (SP-VP) estabelecidos para solo no estado de São Paulo (CETESB, 2016-a)

FONTE: AUTORA DESTA TESE

O valor de referência de qualidade do Estado de São Paulo (SP-VQR) e o valor de referência da Holanda (Holanda-VR) representam a fração em massa de um elemento no solo, que define este solo como limpo. Este nível indica a capacidade do solo em manter suas funções primárias, protegendo os receptores ecológicos primários e a qualidade da água subterrânea. O valor de prevenção do Estado de São Paulo (SP-VP) representa a fração em massa de um elemento que causa prejuízo à qualidade do solo e água subterrânea. O valor de intervenção da Holanda (Holanda-VI) para solo representa a fração em massa de um elemento no solo ou água subterrânea que pode causar direta ou indiretamente risco à saúde.

As médias de fração em massa de As, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Zn no solo do PRV apresentaram valores abaixo dos valores de referência da Holanda-VR. Entretanto, somente as frações em massa de Co, Cu, Mo e Zn apresentaram valores abaixo do SP-VQR. O conteúdo de As, Ba, Cr, Ni e Pb excedeu o SP-VQR, uma vez que estes valores de referência são mais restritivos que os Holanda-VR. Valores individuais de fração em massa de EPTs no solo variaram amplamente e, em alguns pontos, os valores de Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Zn excederam o SP-VP e o Holanda-VR. Os maiores valores de conteúdo de As no solo também excederam SP-VP. As médias da fração em massa de Ba e V excederam o Holanda-VR. Nenhum resultado obtido excedeu o valor de intervenção para uso residencial estabelecido para o Estado de São Paulo (CETESB, 2016-a) e, por esta razão, esse valor não foi apresentado na Figura 5.2. O conteúdo total de EPTs no solo seguiu a seguinte ordem decrescente: Ba>V>Cr>Zn>Pb>Cu>Ni>As>Co>Mo.

A maioria dos estudos de EPTs em solos de PRVs ou áreas relacionadas às atividades automotivas focaram na determinação de Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn e há pouca informação sobre o conteúdo de As, Ba, Mo e V.

O conteúdo de As no solo variou entre 3,1 a 19,1 mg kg⁻¹, com média de 8,5 mg kg⁻¹. Este valor é inferior ao observado (62,08 mg kg⁻¹) em solos superficiais de um ferro velho de veículos descartados em Guangzhou, China (WU et al., 2013). Os valores obtidos no solo no presente estudo são também inferiores aos reportados em outros estudos na região metropolitana de São Paulo, por exemplo, em solos adjacentes a avenidas na cidade de São Paulo (RIBEIRO et al., 2012), apesar do fato de este elemento ser utilizado comumente como constituinte de alguns materiais veiculares, tais como baterias, vidros, combustíveis e ligas metálicas.

Bário é aplicado em uma ampla variedade de materiais automotivos, tais como plásticos, borrachas, eletrônicos, aço, vidros, pigmentos e diesel (KRAVCHENKO et al., 2014). Entretanto, a avaliação de Ba em solos de PRVs ou áreas similares é escassa. O mesmo ocorre para V e Mo. Vanádio é um dos principais elementos traço nos derivados de petróleo, especialmente nas frações mais pesadas (KRISHNA e GOVIL, 2007) e Mo pode ser usado em veículos como componente de liga metálica, catalizadores, combustíveis, aditivos, freios e baterias (FIGI et al., 2010). Os níveis de Ba, Mo e V no solo variaram de 149 a 790 mg kg⁻¹, 14 a 153 mg kg⁻¹, <1 a 5,8 mg kg⁻¹, respectivamente.

Os níveis de fração em massa de Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn no solo obtidos neste estudo foram similares aos reportados em áreas similares (Tabela 5.6). Os valores médios obtidos para quase todos os elementos foram inferiores aos valores reportados para o PRV da cidade de Araucária (MAKARA et al., 2014), exceto para Pb. Em geral, os teores destes elementos foram inferiores aos reportados em áreas relacionadas a outras atividades veiculares, tais como ferro velhos de sucata veicular, desmanches ou oficinas mecânicas, provavelmente, devido ao fato de nessas a qualidade do solo estar mais vulnerável a vazamentos de líquidos e desprendimento de materiais particulados, uma vez que, os veículos são constantemente manipulados e, em alguns casos, desagregados. Nenhum dos estudos mencionados na Tabela 5.6 determinou o conteúdo de Al e Ti no solo superficial.

Tabela 5.6 - Conteúdo médio dos EPTs, Fe e Mn no solo (0-20 cm) do PRV de Ribeirão Pires e em solos superficiais em estudos similares em outras cidades

Local	Tipo	Região	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
					(mg kg ⁻¹)					
</										

Os resultados obtidos para os ETRs no solo (0-20 cm) estão apresentados na Tabela 5.4. Para avaliar a distribuição das ETRs nas amostras, os resultados foram normalizados em relação à crosta continental superior (UCC) (TAYLOR e MCLENNAN, 1995) (Figura 5.3). Pelo resultado obtido na curva normalizada verificaram-se anomalias positivas para Ce em alguns pontos e, tal fato pode sugerir origem antrópica, tais como, catalisadores veiculares, combustíveis e aditivos (DAHLE e ARAI, 2015). Entretanto, solos ricos em óxidos amorfos ou cristalinos de Fe e Mn podem reter mais que 70% do total de Ce em solo e consequentemente, apresentar anomalias positivas deste elemento (MA et al., 2007; SÁ PAYE et al., 2016).

Figura 5.3 - Curva normalizada de ETRs em relação a UCC (TAYLOR e MCLENNAN, 1995)

FONTE: AUTORA DESTA TESE

Para melhor compreensão dos resultados no solo superficial do PRV de Ribeirão Pires, foram elaborados mapas de distribuição dos EPTs e Ce no solo superficial usando o software Statistica versão 7.0 (STATSOFT, 2005). As curvas de isoconcentração permitem a visualização dos EPTs na área de estudo. O mapa de distribuição de Ce foi elaborado devido à indicação de anomalia na Figura 5.3.

A Figura 5.4 ilustra algumas possíveis fontes de interferência na composição química do solo superficial, tais como: as ruínas da antiga atividade industrial exercida na

área; o córrego localizado ao fundo da entrada do pátio; o portão da entrada dos veículos, que permite o aporte de água da chuva que escoar da Rua Capitão José Galo; os locais de acúmulo das carrocerias dos veículos que estavam degradados e a área de mata, que consistia em área não aterrada com algumas bananeiras.

Figura 5.4 – Possíveis fontes de interferência na composição química do solo superficial

Fonte: AUTORA DESTA TESE

A Figura 5.5 mostra que há similaridade entre a distribuição de Ba (mg kg^{-1}), Fe (%) e V (mg kg^{-1}) no solo superficial. Valores de fração em massa mais elevados (em tons vermelho e alaranjados) foram observados para estes elementos ao longo de toda a área de coleta das amostras de solos.

A Figura 5.6 mostra que a distribuição de Co (mg kg^{-1}) e MnO (%) na área apresentou padrões semelhantes. MCBRIDE (1994) reportou que, na presença de óxidos de manganês, o Co^{2+} é oxidado a Co^{3+} e torna-se fortemente ligado a estes óxidos. Nesta mesma figura é possível observar que a distribuição de Ce (mg kg^{-1}), de maneira geral, apresentou-se homogênea. Nas proximidades do PM2 foi observado um ponto de acúmulo (hotspot) dos três elementos, sugerindo uma fonte antropogênica. Neste mesmo ponto, foi observado o acúmulo de Ba, Fe, V (Figura 5.5), Cr, Cu (Figura 5.7), As, Mo (Figura 5.8), Pb e Ti (Figura 5.9).

Valores de fração em massa mais elevados (em tons vermelho e alaranjados) foram observados para a maioria dos elementos (Ba, Fe, V, Co, Mn, Cr, Ni, As, Mo, Zn e Ti) (Figuras 5.5 a 5.9) na região de várzea perto do córrego no lado oposto à entrada do pátio. Nesta área havia veículos empilhados, mas o mesmo comportamento não foi observado em outra área próxima ao PM3, na qual havia veículos na mesma condição. A área de várzea é a região de menor altitude no pátio, sujeita ao acúmulo de água e, conseqüentemente, elementos lixiviados por escoamento horizontal podem ficar depositados nesta região.

Os maiores valores de fração em massa de Cr e Cu (Figura 5.7) foram observados próximo à porta de entrada do pátio, indicando um possível aporte destes elementos oriundos da rua de acesso ao pátio. A distribuição destes elementos foi similar. A distribuição de Ni (Figura 5.7) e Mo na área (Figura 5.8) também foi semelhante.

Foi observado um acúmulo de diversos elementos (Ba, Co, Mn, Fe, V, Ni, As e Ti) próximo à região de mata, a qual não foi aterrada. Nesta região, foram observados também os menores valores de pH (<5). Na presença de óxidos de Fe e Mn e em solos ácidos, a sorção de alguns elementos, tais como As, Co, Ba e V, no solo, pode ser favorecida (ALLOWAY, 1990).

De maneira geral, a distribuição de Pb na área foi homogênea, exceto por um acúmulo observado na região perto das ruínas da antiga indústria. A distribuição de Zn também foi homogênea, exceto por valores de fração em massa mais elevados observados na região de várzea. A distribuição de TiO₂ apresentou comportamento semelhante ao observado para Fe e MnO.

Figura 5.5 – Distribuição de Ba (mg kg^{-1}), Fe (%) e V (mg kg^{-1}) no solo superficial do PRV de Ribeirão Pires

Fonte: AUTORA DESTA TESE

Figura 5.6 – Distribuição de Co (mg kg^{-1}), MnO (%) e Ce (mg kg^{-1}) no solo superficial do PRV de Ribeirão Pires

Fonte: AUTORA DESTA TESE

Figura 5.7 – Distribuição de Cr (mg kg^{-1}), Cu (mg kg^{-1}) e Ni (mg kg^{-1}) no solo superficial do PRV de Ribeirão Pires

Fonte: AUTORA DESTA TESE

Figura 5.8 – Distribuição de As (mg kg^{-1}), Mo (mg kg^{-1}) e Zn (mg kg^{-1}) no solo superficial do PRV de Ribeirão Pires

Fonte: AUTORA DESTA TESE

Figura 5.9 – Distribuição de Pb (mg kg^{-1}) e TiO_2 (%) no solo superficial do PRV de Ribeirão Pires

Fonte: AUTORA DESTA TESE

5.2.1 Índice de Geoacumulação no solo superficial (0-0,2 m)

O I_{geo} foi calculado para As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V e Zn (Figura 5.10) em relação ao ambiente de referência (A), ou seja, a crosta terrestre superior - UCC (TAYLOR e MCLENANN, 1995). Considerando-se a mediana obtida para cada elemento, o solo (0-20 cm) do PRV estudado pode ser classificado como: não poluído para Ba, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V e Zn; não poluído a moderadamente poluído para Cr, Mo e Pb; moderadamente poluído para As. Alguns valores extremos foram observados para quase todos os elementos, sugerindo um cenário mais crítico em alguns pontos. Nenhum ou um mínimo enriquecimento foi observado para Ba, sugerindo uma ocorrência geogênica.

Figura 5.10 - Bloxplot dos resultados do índice de geoacumulação de As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V e Zn no solo superficial (0-20 cm) em relação aos valores da UCC.

FONTE: AUTORA DESTA TESE

O I_{geo} foi também calculado em relação a outro ambiente de referência, o ambiente (B), ou seja, solos agrícolas da UGRHI-6 (CETESB, 2008) (Figura 5.11). Assim como observado para I_{geo} em relação aos valores da UCC, considerando-se a mediana, o solo superficial do PRV pode ser classificado como não poluído para Co, Fe, Ti, V e Zn. Entretanto, diferentemente do resultado obtido em relação à UCC, o solo também pode ser considerado como não poluído para Cr, Mo e Pb e, ainda, não poluído a moderadamente poluído para As, Cu, Mn e Ni. Comparando-se o I_{geo} obtido em relação aos dois ambientes de referência selecionados, a principal diferença observada foi para o Ba, que no solo superficial foi considerado não poluído em relação aos valores da UCC e moderadamente poluído em relação aos valores da UGRHI-6. Outros autores também observaram diferenças nos resultados de I_{geo} quando utilizaram diferentes ambientes de referência (RUBIO et al., 2000; GHREFAT et al., 2011 e KASEMODEL et al., 2016) e estes autores reportaram que os maiores valores de I_{geo} foram observados quando utilizaram ambientes de referência naturais, tais como a UGRHI-6.

Figura 5.11 - Bloxplot dos resultados do índice de geoacumulação de As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V e Zn no solo superficial (0-20 cm) em relação aos valores da UGRHI-6.

FONTE: AUTORA DESTA TESE

5.2.2 Fator de enriquecimento no solo superficial (0-0,20 m)

Os resultados de Fator de Enriquecimento (FE) mostraram que o solo pode ser classificado como moderadamente poluído para Ba, Co, Fe, Mn, Ni, Ti, V e Zn, sugerindo uma fonte geogênica para esses elementos (Figura 5.12). Valores indicando um enriquecimento moderado foram obtidos para Cu, Cr, Mo e Zn, e um enriquecimento moderado a significativo foi observado para As e Pb. O FE foi calculado somente em relação aos valores da UCC (TAYLOR e MCLENANN, 1995), pois o elemento de referência escolhido foi o Sc e este elemento não foi reportado para a UGRHI-6 (CESTEB, 2008).

Figura 5.12 - Bloxplot dos resultados do fator de enriquecimento de As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V e Zn no solo superficial (0-20 cm) em relação aos valores da UCC.

FONTE: AUTORA DESTA TESE

5.2.3 Risco ecológico no solo superficial (0-0,20 m)

O fator de contaminação e o risco ecológico foram calculados em relação aos valores da UCC (TAYLOR e MCLENANN, 1995) e os resultados mostraram que o solo superficial do PRV pode representar um potencial risco ecológico devido ao conteúdo de As. Considerando a fração em massa de As, dezessete das 40 amostras de solo apresentaram um fator moderado de potencial risco ecológico ($40 \leq E_r < 80$) e oito apresentaram um fator considerável de potencial risco ecológico ($80 \leq E_r < 160$). Para os demais elementos, Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn, foi verificado um fator baixo de potencial risco ecológico. Estes índices foram calculados também em relação aos valores da UGRHI-6 (CESTEB, 2008) e foi observado um fator baixo de potencial risco ecológico.

5.2.4 Análise de componentes principais, correlação de Pearson e análise de agrupamento dos dados do solo superficial (0-0,2 m)

Para obter informações sobre as possíveis fontes dos elementos analisados, a fração em massa dos elementos foi avaliada por análise de componentes principais (PCA) (Tabela 5.7 e 5.8), e correlação de Pearson (Tabela 5.9). PCA tem sido usada para identificar origens geoquímicas naturais e fontes antropogênicas. O conjunto de dados foi composto por uma matriz com 40 casos (40 pontos de coleta) e 33 variáveis que corresponderam aos EPTs, ETRs e ETs. A PCA indicou sete componentes principais responsáveis por 83% da variação dos dados (Tabela 5.7).

Tabela 5.7 – Resultados dos altos valores e variâncias da análise de componentes principais

Número de componentes	Autovalores	% Variância explicada	Autovalores acumulados	% Variância acumulada explicada
1	10	32	10	32
2	6	17	16	49
3	4	11	20	60
4	3	9	23	69
5	2	5	24	74
6	2	5	26	79
7	1	4	27	83

FONTE: AUTORA DESTA TESE

Os dados foram normalizados e girados (varimax normalizado), agrupando parâmetros. Somente os autovalores > 1 foram considerados neste estudo. Os valores de carga do grupo > 0,60 foram utilizados como correlação alta ou forte e são apresentados na Tabela 5.8.

O primeiro fator representa 32% da variação dos dados e é mais provavelmente relacionado à fonte geogênica, pois agrupou alguns ETRs (La, Lu e Yb), óxidos de Fe e Ti, alguns ETs comumente relacionados à origem natural (Ga, Y e Sc) e alguns EPTs (Ba, V, Cr e As). Os fatores 2 e 3 representam juntos 36% da variação dos dados e agruparam também elementos de provável origem natural (Cs, U, Th, Rb, Ta, Eu, La, Nd, Sm e Tb).

O quarto fator que representa 9% da variação dos dados e agrupou MnO, Ce e Co sugerindo uma fonte em comum para estes elementos, provavelmente antropogênica. O quinto fator que representa 5% da variação dos dados e agrupou elementos comumente encontrados em ligas metálicas e Cu, Ni e Zn. Chumbo foi observado isolado no fator 7

(4% da variação dos dados), indicando uma origem antropogênica para este elemento. Estes resultados indicam uma fonte antropogênica provavelmente relacionada à origem veicular, uma vez que estes elementos são comumente associados à composição de peças automotivas, combustíveis, graxas e óleos. Os elementos de ligas metálicas também podem ser oriundos da antiga atividade industrial exercida na área, que já produziu panelas e dos veículos também.

Tabela 5.8 – Resultados dos fatores da análise de componentes principais

	Factor - 1	Factor - 2	Factor - 3	Factor - 4	Factor - 5	Factor - 6	Factor - 7
TiO ₂	-0,9						
Fe ₂ O ₃	-0,9						
MnO				0,8			
Cu					0,6		
Ga	-0,7						
Mo						-0,6	
Nb							
Ni					0,7		
Pb							-0,9
Sr							
V	-0,9						
Y	-0,8						
As	-0,6						
Ba	-0,6						
Ce				0,9			
Co				0,8			
Cr	-0,6						
Cs		0,9					
Eu			0,7				
Hf						-0,9	
La	0,7		0,6				
Lu	-0,9						
Nd			0,7				
U		0,9					
Th		0,7					
Rb		0,8					
Sc	-0,9						
Sm			0,6				
Ta		0,9					
Tb			0,8				
Yb	-0,9						
Zn					0,8		
Zr						-0,8	

FONTE: AUTORA DESTA TESE

A correlação neste estudo foi definida da seguinte maneira: $0,6 < r < 0,69$ como correlação modesta e $r > 0,69$ como correlação alta (Tabela 5.9). O pH é considerado um

parâmetro chave na mobilidade dos elementos nos solos, e os resultados indicaram correlação negativa modesta ($r = -0,62$, $p < 0,05$) entre pH e o conteúdo de As. O pH não correlacionou significativamente com outros EPTs e isto pode estar relacionado com a pequena variação do valor de pH entre as amostras (10%). Somente o conteúdo de Ba demonstrou correlação negativa alta com o conteúdo de argila ($r = -0,71$, $p < 0,05$). O conteúdo de Ba e V apresentaram correlação positiva modesta com a fração silte ($r = 0,69$, $p < 0,05$ e $r = 0,66$, $p < 0,05$). O conteúdo de V também apresentou correlação negativa modesta com a fração areia ($r = -0,60$, $r < 0,05$). O conteúdo de Fe_2O_3 e TiO_2 apresentou alta correlação com o conteúdo de V ($r = 0,95$, $p < 0,05$ e $r = 0,89$, $p < 0,05$, respectivamente) e correlação modesta com o conteúdo de TiO_2 ($r = 0,61$, $p < 0,05$). O conteúdo de Fe_2O_3 também apresentou correlação modesta com o conteúdo de Ba ($r = 0,61$, $p < 0,05$). A correlação do conteúdo de Ba e V com as frações do solo e óxidos de Fe, Al e Ti pode indicar que esses elementos são oriundos da composição natural do solo. Somente o conteúdo de Co apresentou correlação alta com o conteúdo de MnO ($r = 0,81$, $p < 0,05$). Nenhum dos EPTs estudados correlacionou com a MO.

Tabela 5.9 - Resultados da correlação de Pearson entre características do solo (0-20 cm) e EPTs

	As	Ba	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	V	Zn
pH	-0,62	-0,2	-0,15	-0,2	-0,11	0,2	-0,35	0,06	-0,37	0,08
MO	-0,10	-0,39	-0,29	-0,08	0,09	0,18	-0,11	-0,01	-0,28	0,15
CTC	-0,47	-0,19	-0,2	-0,17	0,11	0,18	-0,07	0,02	-0,4	0,31
Areia	-0,34	-0,13	-0,29	0,11	0,06	-0,08	0,26	0,26	-0,6	0,05
Silte	0,2	0,69	0,45	0,35	0,23	-0,41	0,12	0,12	0,66	-0,04
Argila	0,12	-0,71	-0,21	-0,13	-0,40	0,44	-0,07	0,12	-0,17	0,01
MnO	-0,19	0,35	0,81	0,29	0,29	-0,18	0,22	-0,06	0,33	-0,04
Fe_2O_3	0,55	0,61	0,43	0,53	0,26	-0,11	0,41	-0,14	0,95	-0,02
Al_2O_3	0,40	0,16	0,27	0,19	-0,21	-0,32	0,11	-0,34	0,61	-0,17
TiO_2	0,45	0,40	0,30	0,52	0,20	-0,11	0,44	-0,19	0,89	0,02

FONTE: AUTORA DESTA TESE

A análise de agrupamento (AA) foi realizada para verificar as correlações similares entre os EPTs, ETRs e ETs determinados no solo superficial. O dendrograma hierárquico (Figura 5.13) foi obtido pelo método de Ward e as distâncias Euclidianas foram calculadas em porcentagem em relação à distância máxima de ligação. Dois grupos principais foram identificados. O primeiro grupo é composto por alguns ETRs (Lu e Yb), elementos comumente associados à origem natural (Y, Sc e Ga) e Ba, V, Fe_2O_3 e TiO_2 retificando a hipótese que Ba e V são majoritariamente de origem geogênica. O segundo grupo pode ser dividido em três subgrupos principais. Em um destes três subgrupos, nota-

se que Co, MnO e Ce apresentam-se agrupados, sugerindo uma fonte antropogênica, com base também no comportamento observado na distribuição destes elementos nas Figuras 5.6, 5.3, na correlação de Pearson e na PCA. Neste mesmo subgrupo, encontram-se agrupados outros elementos que podem estar associados à origem veicular, tais como As, Pb, Ni, Mo, Cr e Cu e uma associação destes elementos com Tb. Os outros dois subgrupos são referentes aos ETRs e ETs comumente associados à origem natural (Sr, Zr, Hf, Rb, Ta, U e Cs).

Figura 5.13 – Dendrograma obtido pela análise de agrupamento das frações em massa dos elementos determinados no solo superficial do PRV.

FONTE: AUTORA DESTA TESE

5.2.5 Avaliação de risco à saúde humana devido à presença de EPTs no solo superficial

A Tabela 5.10 mostra a concentração dos EPTs no solo correspondente ao valor limite máximo da média aritmética no intervalo de 95% de confiança (C_{solo}), os valores de toxicidade (RfD e FC), as doses diárias crônicas (DDC), os quocientes de risco

(QR), os índices de perigo (IP), os riscos cancerígenos (RC), as probabilidades totais de risco cancerígeno (TRC) obtidas para adultos e crianças.

Para a maioria dos EPTs, os resultados obtidos para o quociente de risco não cancerígeno indicaram que a via de exposição que mais contribuiu para o risco total foi a via oral, seguida por absorção dérmica e por último a rota por inalação de partículas do solo, exceto para Ba, para o qual a via por inalação contribuiu mais que a via dérmica. A rota oral de exposição aos EPTs em solos urbanos é considerada como a mais comum (GABARRÓN et al., 2017).

Os resultados de índice de perigo não cancerígeno obtidos para todos os EPTs, considerando adultos e crianças, foram inferiores a 1,0, assim sendo, não se espera que os riscos para a saúde ocorram (USEPA, 1989). Entretanto, observa-se que os resultados de IP obtidos para crianças são cerca de uma ordem de grandeza superiores aos obtidos para adultos, indicando que as crianças são mais susceptíveis à exposição dos EPTs. A ordem decrescente de IP para os EPTs observada foi As>Cr>Pb>V>Ba>Ni>Co>Mo>Zn, para ambos receptores (adultos e crianças).

Os valores de risco cancerígeno totais obtidos para todos EPTs foram inferiores à faixa aceitável para fins regulatórios, de 10^{-6} a 10^{-4} (USEPA, 2005) para adultos. Os TRCs para quase todos EPTs, considerando-se crianças como receptoras, também se apresentaram dentro da faixa aceitável, exceto para Cr. Um TRC de $1,14 \cdot 10^{-4}$ para Cr foi obtido e indica um potencial de risco grande para crianças. A ordem decrescente de TRC para os EPTs observada foi Cr>As>Ni>Pb>Co para adultos e Cr>As>Pb>Ni>Co para crianças.

Tabela 5.10 – Índices de risco não cancerígeno e cancerígeno associado aos EPTs no solo superficial do PRV de Ribeirão Pires

	As	Ba	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	V	Zn
RfD _{ingestão}	3,00E-04	7,00E-02	2,00E-02	3,00E-03	4,00E-02	5,00E-03	2,00E-02	3,50E-03	7,00E-03	3,00E-01
RfD _{dérmica}	3,00E-04	1,40E-02	3,00E-04	7,50E-05	4,00E-02	5,00E-03	8,00E-04	7,00E-03	1,30E-04	3,00E-01
RfD _{inalação}	1,50E-05	1,43E-04	2,00E-02	2,86E-05	4,00E-02	4,00E-04	6,00E-06	3,50E-03	7,00E-03	3,00E-01
FC _{ingestão}	1,50E+00	-	-	5,00E-01	-	-	-	8,50E-03	-	-
FC _{dérmica}	1,50E+00	-	8,40E-01	2,00E-01	-	-	9,80E+00	8,50E-03	-	-
FC _{inalação}	1,50E+00	-	8,40E-01	4,10E-01	-	-	9,80E+00	4,20E-02	-	-
C _{SOLO} (95% UCL)	1,67E+01	6,38E+02	1,85E+01	1,02E+02	5,05E+01	4,95E+00	3,25E+01	1,35E+02	1,44E+02	1,39E+02
Adultos										
DDC _{ingestão}	7,97E-06	3,04E-04	8,84E-06	4,89E-05	2,41E-05	2,36E-06	1,55E-05	6,42E-05	6,88E-05	6,62E-05
DDC _{dérmica}	3,18E-08	1,21E-06	3,53E-08	1,95E-07	9,62E-08	9,43E-09	6,19E-08	2,56E-07	2,74E-07	2,64E-07
DDC _{inalação}	1,21E-09	4,61E-08	1,34E-09	7,41E-09	3,65E-09	3,58E-10	2,35E-09	9,73E-09	1,04E-08	1,00E-08
Crianças										
DDC _{ingestão}	3,72E-05	1,42E-03	4,13E-05	2,28E-04	1,13E-04	1,10E-05	7,24E-05	3,00E-04	3,21E-04	3,09E-04
DDC _{dérmica}	1,30E-07	4,97E-06	1,44E-07	7,99E-07	3,94E-07	3,86E-08	2,53E-07	1,05E-06	1,12E-06	1,08E-06
DDC _{inalação}	2,14E-09	8,18E-08	2,38E-09	1,31E-08	6,48E-09	6,35E-10	4,17E-09	1,73E-08	1,85E-08	1,78E-08
Adultos										
QR _{ingestão}	2,66E-02	4,35E-03	4,42E-04	1,63E-02	6,03E-04	4,73E-04	7,76E-04	1,83E-02	9,82E-03	2,21E-04
QR _{dérmica}	1,06E-04	8,68E-05	1,18E-04	2,60E-03	2,41E-06	1,89E-06	7,74E-05	3,66E-05	2,11E-03	8,80E-07
QR _{inalação}	8,05E-05	3,23E-04	6,70E-08	2,59E-04	9,13E-08	8,95E-07	3,92E-04	2,78E-06	1,49E-06	3,34E-08
Adultos										
IP	2,68E-02	4,76E-03	5,60E-04	1,92E-02	6,05E-04	4,76E-04	1,25E-03	1,84E-02	1,19E-02	2,21E-04

	As	Ba	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	V	Zn
Crianças										
QR _{ingestão}	1,24E-01	2,03E-02	2,06E-03	7,61E-02	2,81E-03	2,21E-03	3,62E-03	8,56E-02	4,58E-02	1,03E-03
QR _{dérmica}	4,34E-04	3,55E-04	4,81E-04	1,07E-02	9,85E-06	7,72E-06	3,17E-04	1,50E-04	8,64E-03	3,60E-06
QR _{inalação}	1,43E-04	5,72E-04	1,19E-07	4,60E-04	1,62E-07	1,59E-06	6,95E-04	4,93E-06	2,64E-06	5,93E-08
Crianças										
IP	1,25E-01	2,12E-02	2,54E-03	8,72E-02	2,82E-03	2,22E-03	4,63E-03	8,58E-02	5,45E-02	1,03E-03
Adultos										
RC _{ingestão}	1,20E-05			2,45E-05				5,46E-07		
RC _{dérmica}	4,77E-08		2,96E-08	3,90E-08			6,07E-07	2,18E-09		
RC _{inalação}	1,81E-09		1,13E-09	3,04E-09			2,30E-08	4,09E-10		
Adultos										
TRC	1,20E-05		3,08E-08	2,45E-05			6,30E-07	5,48E-07		
Crianças										
RC _{ingestão}	5,58E-05			1,14E-04				2,55E-06		
RC _{dérmica}	1,95E-07		1,21E-07	1,60E-07			2,48E-06	8,92E-09		
RC _{inalação}	3,21E-09		2,00E-09	5,39E-09			4,09E-08	7,25E-10		
Crianças										
TRC	5,60E-05		1,23E-07	1,14E-04			2,52E-06	2,56E-06		

FONTE: AUTORA DESTA TESE

5.3 Caracterização do resíduo desconhecido

A caracterização do resíduo desconhecido coletado nos tanques de armazenamento foi resumida na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Caracterização do resíduo desconhecido

Parâmetro	Resultado
Resíduo de evaporação a 105°C (3 horas)	93,3 ± 0,7%
Espectroscopia de infravermelho do resíduo de evaporação	Indicou presença preponderante de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.
Compostos voláteis	Corresponderam a 6,7% do material e a análise qualitativa indicou a presença de hidrocarbonetos alifáticos de C ₁₃ a C ₁₅ e hidrocarbonetos aromáticos: C ₁₁ H ₁₀ , C ₁₂ H ₁₂ e C ₁₃ H ₁₄ .
Elementos inorgânicos	A análise qualitativa por fluorescência de raios-X na cinza do material a 500°C, indicou a presença dos seguintes elementos: silício, alumínio, enxofre, cálcio, ferro, vanádio, potássio, titânio, níquel, manganês, zinco, índio, cobre, bário, chumbo e cromo.

FONTE: AUTORA DESTA TESE

Os resultados indicam que o resíduo desconhecido pode ser um óleo queimado, devido à predominância de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos não voláteis. Suspeita-se que esse óleo tenha sido utilizado na caldeira da antiga fábrica J.B. Duarte e armazenado nesses tanques após queima. Os tanques são confeccionados de pedra e dentro de um deles há uma árvore, indicando infiltração do resíduo no subsolo.

5.4 Resultados obtidos nas amostras de solo de diferentes profundidades

Os resultados obtidos para análise do solo superficial indicaram a presença de um aporte pontual de alguns elementos na área do PRV. A coleta e análise do solo em diferentes profundidades e da água subterrânea foram realizadas com o objetivo de se avaliar a extensão da distribuição destes elementos ao longo do perfil vertical da área.

A Tabela 5.12 mostra os resultados analíticos das propriedades físico-químicas e do conteúdo dos elementos no solo.

A acidez das amostras de solo aumentou com a profundidade. A maioria dessas amostras é moderadamente a ligeiramente ácida (pH 4,0 a 4,7), como resultado da influência do material geológico local, que foi atenuado pela presença de resíduos de

construção no solo superficial de aterro (pH 5,1 a 7,1). O teor de MO variou muito nos solos do PM2 (6 a 27 g kg⁻¹) e no PM3 (9 a 30 g kg⁻¹). Os valores mais altos foram encontrados em PM2S2 e PM3S2, onde foram observados resíduos oleosos, e não foi observada variação significativa da MO no solo PM1.

As amostras apresentaram de 100 a 278 g kg⁻¹ de argila, alto teor de areia, entre 500 e 798 g kg⁻¹ e, em geral, teor de silte médio que variou de 102 a 306 g kg⁻¹. A textura variou de franca a franco argilo arenosa, com predominância de solos arenosos-argilosos. A CTC, variou muito, de 30,2 a 155,4 mmol_c dm⁻³, o mesmo ocorreu com a saturação da base (V%), que variou entre 5-91%. O teor de Fe₂O₃ variou de 0,59 a 2,94% nos solos PM1 e PM2. Os maiores valores de pH, MO e V% e os maiores teores de Fe₂O₃ e CTC foram observados no PM3 e podem ser atribuídos principalmente à presença maciça do resíduo oleoso no PM3. Embora o PRV de Ribeirão Pires seja uma área pequena (cerca de 15.000 m²), as amostras de sondagem do solo apresentaram características heterogêneas. Portanto, existe um forte potencial para mudanças marcantes na fração em massa de EPTs no solo entre amostras próximas

Tabela 5.12 – Propriedades físico-químicas e conteúdo de elementos majoritários e traços nas amostras de solo em diferentes profundidades

	PM1S1	PM1S2	PM1S3	PM1S4	PM2S1	PM2S2	PM2S3	PM3S1	PM3S2
pH	5,1	5,9	4,5	4,0	6,1	4,2	4,3	7,1	4,7
P	(mg dm ⁻³)								
	10	2	3	3	39	5	5	12	24
	(g kg ⁻¹)								
Argila	178	277	278	127	100	256	100	202	168
Silte	145	241	222	293	108	136	102	267	306
Areia	680	482	500	580	792	608	798	531	526
MO	7	6	6	6	11	27	6	9	30
	(mmolc dm ⁻³)								
H+Al	31	12	20	109	16	109	28	10	58
K	5,60	1,3	0,6	0,5	2,2	2,1	0,2	1,3	4,4
Ca	19	16	13	4	78	10	2	87	87
Mg	5	4	3	1	8	1	<1	16	6
SB	29,6	21,3	16,6	5,5	88,2	13,1	2,2	104,3	97,4
CTC	60,6	33,3	36,6	114,5	104,2	122,1	30,2	114,3	155,4
	(%)								
SiO ₂	61,69	58,57	64,77	63,28	68,83	64,09	76,57	56,7	44,26
TiO ₂	0,84	0,645	0,547	0,379	0,604	1,02	0,278	0,861	0,499
Al ₂ O ₃	24,37	30,15	24,94	22,86	19,11	20,75	17,24	24,03	13,98
Fe ₂ O ₃	2,88	0,89	0,75	2,94	2,86	2,03	0,59	6,81	5,02
MnO	0,062	0,005	0,004	0,015	0,031	0,007	0,004	0,051	0,023
MgO	0,41	0,18	0,15	0,67	0,34	0,19	0,14	0,34	0,23
CaO	0,19	0,12	0,07	0,02	0,61	0,05	0,02	0,93	0,61
Na ₂ O	0,53	0,15	0,13	0,09	0,56	0,16	0,18	0,28	0,12
K ₂ O	2,54	0,82	0,88	1,6	2,89	1,04	2,06	2,22	1,12
	(mg kg ⁻¹)								
As	3,3	0,8	<0,4	0,4	91	3,9	0,6	7,8	6,3
Ba	376	157	182	280	372	157	207	390	291
Ce	138	62	87	42	67	82	122	120	98
Co	6,1	1,5	2,0	3,6	3,9	1,8	1,7	15,4	4,3
Cr	45	25	18,6	9,6	31	26	11	68	46
Cs	7,1	2,3	3,1	13,5	8,1	4,3	2,5	2,0	1,7
Cu	15,9	5,7	6,3	12,1	23,7	11,5	7,5	22,9	61
Eu	1,8	0,8	0,7	0,4	0,7	0,8	0,5	0,9	0,7
Ga	18,2	19,9	18,9	18,4	16,4	16,4	7,6	22,7	<3
Hf	8,5	5,9	9,5	4,1	7,7	11,4	6,4	9,3	6,8
La	66	45	45	20	33	46	61	27	33
Lu	0,67	0,27	0,42	0,09	0,42	0,90	0,34	0,62	0,53
Mo	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,2	<1
Nb	16,5	11,8	14,7	10,4	19,8	18,8	7,4	16,8	33
Nd	76	31	36	14	24	40	56	22	22
Ni	21,2	12,2	7,8	10	21	6,9	6,3	11,7	36
Pb	26,3	19,7	29,4	49	50	27,8	24,1	35	35
Rb	138	26	40	160	133	36	59	62	45
Sc	10,7	10,5	10,3	13,0	7,8	6,8	3,1	18,6	11,0
Sm	14,6	5,1	4,1	1,9	5,4	9,0	10,2	5,1	5,7
Sr	40	19,8	21	17,5	78	19,8	22,4	59	106
Ta	1,8	1,6	2,3	1,3	2,1	1,9	0,9	1,3	1,4
Tb	1,7	1,5	0,7	<0,1	0,8	1,3	0,9	0,6	0,8
Th	14,4	10,5	13,8	5,6	16,7	17,3	22	15,8	17,8
U	6,0	3,3	5,0	3,0	5,9	6,0	3,6	6,8	4,8
V	73	61	50	49	81	64	21,4	110	<5
Y	33,2	12,6	18,7	<1	12,8	35	16,7	25,6	<1
Yb	5,7	1,8	3,1	0,6	2,9	5,9	2,2	3,6	3,3
Zn	89	34,1	58	66	68	32,4	22,7	35	26
Zr	226	210	203	115	246	296	157	245	170

FONTE: AUTORA DESTA TESE

A Figura 5.14 apresenta os resultados analíticos obtidos para os EPTs determinados nas amostras de solo e das águas subterrâneas coletadas nos poços de monitoramento. Os resultados indicam uma dispersão de dados significativa para a maioria dos EPTs, especialmente em amostras de solo, o que reflete o aporte de fontes distintas em toda a área do PRV, tais como veículos, camada de aterro com entulho e alguns resíduos passivos da antiga empresa química como o resíduo oleoso.

Para todos os EPTs, exceto As, as frações em massa obtidas em amostras de solo dos poços de monitoramento foram menores que as faixas de frações em massa relatadas anteriormente para amostras de solo superficial.

Para Cr e V, a fração em massa diminuiu com a profundidade, o conteúdo de cromo variou de 9,6 a 68 mg kg⁻¹, o valor mais alto foi próximo do valor médio (67 mg kg⁻¹) obtido no solo superficial. O maior valor de fração em massa de Cr foi encontrado no solo superficial do PM3 e pode estar correlacionado com o distinto valor de pH (pH = 7,1) deste solo. Geralmente, nos solos, o cromato é dependente do pH com outras formas de Cr⁶⁺, como HCrO₄ e dicromato (Cr₂O₇²⁻), sendo CrO₄²⁻ como a forma predominante em pH > 6. O Cr³⁺ é muito menos móvel e adsorve-se mais particularmente às partículas. A solubilidade de Cr³⁺ diminui acima de pH 4 e em pH 5,5 ocorre precipitação completa (ALLOWAY, 1990).

O teor de vanádio variou de 5 a 110 mg kg⁻¹ e condiz razoavelmente com as frações em massa do solo superficial, que variaram de 14 a 153 mg kg⁻¹. O maior valor foi observado no solo PM3S1. A distribuição de vanádio no PM3 diferiu daquela observada nos PM1 e PM2, pois a fração em massa de V caiu drasticamente com a profundidade no PM3. Uma explicação plausível para este fato, poderia ser o reflexo do maior teor de Ca²⁺, Fe₂O₃ na amostra PM3S1 e o valor do pH. O V no solo pode se apresentar em vários estados de oxidação, formando vanadatos insolúveis de Cu, Fe, Mn, Ca e sorvido em óxidos de Fe e Mn, argila e matéria orgânica. V é também, geralmente, associado aos derivados fósseis e às ligas metálicas (GUAGLIARDI et al., 2016).

Figura 5.14 – Distribuição dos EPTs nas amostras de solo (Eixo Y a esquerda) e na água subterrânea (Eixo Y a direita)

FONTE: AUTORA DESTA TESE

As frações em massa de Cu, Nb e Ni variaram essencialmente seguindo o mesmo padrão em cada poço de monitoramento. Não foi observada uma variação significativa da distribuição dos elementos com a profundidade nas amostras do PM1, mas foi constatada uma pequena diminuição no PM2 e um aumento com a profundidade no PM3. Portanto, assumindo que a contaminação foi por meio de deposição superficial, o aumento deste acúmulo de elementos com a profundidade no PM3 pode estar relacionado à presença do resíduo oleoso no PM3S2, uma vez que o conteúdo OM pode imobilizar esses elementos (ALLOWAY, 1990). Os maiores valores de fração em massa de Cu (61 mg kg^{-1}) e Ni (36 mg kg^{-1}) observados no PM3S2 condizem com os valores mais altos observados para estes elementos no solo superficial, Cu (73 mg kg^{-1}) e Ni (38 mg kg^{-1}).

Os óxidos de Fe e Mn, em geral, correlacionam-se com grande parte dos EPTs e desempenham um papel importante na mobilidade destes elementos em solos tropicais (DOS SANTOS-ARAÚJO e ALLEONI, 2016). As correlações de Pearson mostraram que, nas amostras de solo dos poços de monitoramentos, estes óxidos influenciaram na distribuição dos EPTs, já que o conteúdo de Fe e Mn correlacionou-se positivamente com Ba, Co, Cu, Ni, Pb e V ($r = 0,70$ a $0,90$, $p = 0,05$). Os maiores teores de manganês foram encontrados nos solos mais rasos dos três poços e esses valores (240 a 480 mg kg^{-1}) estão em acordo com o valor médio observado para o solo superficial (356 mg kg^{-1}).

O padrão de distribuição de cobalto nos três poços de monitoramento foi semelhante à distribuição do Mn, assim como observado anteriormente para o solo superficial. O Co pode ser adsorvido em minerais de Mn e se torna mais fortemente ligado com o tempo, pois é oxidado e substitui Mn na estrutura cristalina (ALLOWAY, 1990). O conteúdo de Co variou de 1 a 15 mg kg^{-1} no solo dos poços de monitoramento e estes valores foram inferiores ao intervalo observado no solo superficial (2 a 30 mg kg^{-1}).

O teor de bário observado nos solos dos poços de monitoramento (157 a 390 mg kg^{-1}) foi inferior ao valor médio de Ba observado no solo superficial (434 mg kg^{-1}). A distribuição do elemento foi muito semelhante à distribuição de Mn nos três poços de monitoramento, estes dois elementos apresentaram uma alta correlação ($0,90$, $p = 0,05$). Os maiores teores de bário foram encontrados nas primeiras camadas dos poços.

O padrão de distribuição de ferro variou amplamente nos diferentes poços de monitoramento (Figura 5.14). Os maiores teores de Fe foram observados no PM3 ($4,0$ a $4,7\%$), próximos do valor médio observado no solo superficial ($4,0\%$). Observou-se a

mesma distribuição para Pb e Zn ao longo dos três poços e o conteúdo destes elementos foi menor do que o observado para o solo superficial, variando de 19,7 a 50 mg kg⁻¹ e 22,7 a 89 mg kg⁻¹, respectivamente.

Observou-se um valor elevado notável para As na amostra PM2S1 (91 mg kg⁻¹). A presença de um resíduo oleoso poderia explicar esse valor elevado de As. O teor de As nas demais amostras de solo dos poços de monitoramento foi inferior (0,4 a 7,8 mg kg⁻¹) ao valor médio observado para as amostras do solo superficial (8,5 mg kg⁻¹). Em um estudo anterior (OLOYE et al., 2014), foram reportados valores mais baixos de conteúdo de As (<2,8 mg kg⁻¹) em solos de diferentes profundidades na circunvizinhança de uma oficina de mecânica de automóveis (0-45 cm).

5.4.1 Índice de Geoacumulação, Fator de Enriquecimento e Fator de risco ecológico nas amostras de solo em diferentes profundidades

O I_{geo}, FE e RE foram calculados somente em relação aos valores da UCC (TAYLOR e MCLENANN, 1995), pois os resultados reportados para UGRHI-6 (CETESB, 2008) foram obtidos na camada de 0-0,2 m de solo.

De acordo com os valores obtidos pelo cálculo do I_{geo}, o solo do PRV de Ribeirão Pires pode ser classificado como moderadamente a extremamente poluído por As para a maioria das amostras de solo nos poços de monitoramento, principalmente no PM2 (Tabela 5.13). Os resultados de I_{geo} indicaram também um acúmulo moderado de núcleos de solo de Cr, Cu, Ni e Pb no PM2 e PM3 (Tabela 5.10).

O fator de risco ecológico (Tabela 5.13) revelou que o As pode representar um risco ecológico de potencial moderado a alto. Este EPT pode ser encontrado em baterias de automóveis, combustível, vidro e ligas.

De acordo com os valores de EF calculados (Tabela 5.13), as amostras dos solos dos poços de monitoramento podem ser classificadas como moderadamente a extremamente poluído por As. A amostra de solo PM3S2 pode ser classificada como moderadamente poluída por Cu. A amostra de solo PM1S4 e todas as amostras do PM2 podem ser classificadas como moderadamente poluídas por Pb.

Tabela 5.13 - Índice de Geoacumulação, Fator de Enriquecimento e Fator de risco ecológico nas amostras de solo em diferentes profundidades

Amostra	Índice de Geoacumulação ^(a)					Fator de risco ecológico ^(b)
	As	Cu	Cr	Ni	Pb	As
PM1S1	0,6	-1,2	-0,2	-0,5	-0,2	22
PM1S2	-1,6	-2,7	-1,1	-1,3	-0,6	5,1
PM1S3	-2,5	-2,6	-1,5	-1,9	0,0	0,0
PM1S4	-2,4	-1,6	-2,5	-1,6	0,7	2,9
PM2S1	5,3	-0,7	-0,8	-0,5	0,7	607
PM2S2	0,8	-1,7	-1,0	-2,1	-0,1	26,0
PM2S3	-2,0	-2,3	-2,3	-2,3	-0,3	3,9
PM3S1	1,8	-0,7	0,4	-1,4	0,2	52
PM3S2	1,5	0,7	-0,2	0,3	0,2	42

Amostra	Fator de Enriquecimento ^(c)		
	As	Cu	Pb
PM1S1	2,3	0,7	1,4
PM1S2	0,5	0,2	1,0
PM1S3	-	0,3	1,6
PM1S4	0,2	0,4	2,1
PM2S1	86	1,3	3,5
PM2S2	4,2	0,7	2,2
PM2S3	1,4	1,1	4,3
PM3S1	3,1	0,5	1,0
PM3S2	4,2	2,4	1,7

(a) $I_{geo} < 0$, não poluído; $0 < I_{geo} \leq 1$, não poluído a poluído moderadamente; $1 < I_{geo} \leq 2$, poluído moderadamente; $2 < I_{geo} \leq 3$, moderadamente a severamente poluído; $3 < I_{geo} \leq 4$, severamente poluído; $4 < I_{geo} \leq 5$, severamente a extremamente poluído; $I_{geo} > 5$, extremamente poluído. (b) $Er < 40$, risco ecológico de baixo potencial; $40 \leq Er < 80$, risco ecológico de potencial moderado; $80 \leq Er < 160$, risco ecológico de potencial considerável; $160 \leq Er < 320$, risco ecológico de alto potencial; $Er > 320$, risco ecológico de grande potencial. (c) $EF < 2$ não ou minimamente poluído; $EF 2 - 5$ moderadamente poluído; $EF 5 - 20$ significativamente poluído; $EF 20 - 40$ severamente poluído e $EF > 40$ extremamente poluído. FONTE: AUTORA DESTA TESE

5.4.2 Análise de componentes principais nos solos de diferentes profundidades

Os resultados obtidos para os solos dos poços de monitoramento (Tabela 5.12) foram avaliados pelas estatísticas multivariadas da Análise de Componentes Principais (PCA) para identificar a fonte dos elementos determinados nestas amostras (Tabela 5.14). O conjunto de dados foi composto por uma matriz com 9 casos (3 núcleos de solo com 2 a 4 camadas cada) e 54 variáveis, que corresponderam aos parâmetros medidos. Os dados foram normalizados e girados (varimax normalizado), agrupando parâmetros que poderiam explicar a variabilidade total da matriz com menos componentes. Somente os

autovalores > 1 foram considerados neste estudo. Os valores de carga do grupo > 0,600 foram considerados como correlação alta ou forte.

Tabela 5.14 - Análise de componentes principais nos solos de diferentes profundidades

Fator	Var%	Correlação			Fonte provável
		Alta	Baixa	Inversa	
PC1	30,4	Mg, pH, V%, Ca, Co, BS, Ca ²⁺ , Sc, Ba, Cr, Mn, Fe	V, P-ex, Na	H ⁺ +Al ³⁺ , profundidade	Ocorrência natural
PC2	20,2	Hf, Ti, Lu, Zr, Yb, Y, U	V	-	Ocorrência natural
PC3	14,4	Rb, Mg, Cs, Zn, K, Pb	Na	-	Ocorrência natural
PC4	12,9	Cu, Nb, Ni MO, Sr, CTC, P, K	Ca ⁺ , P-ex	Si, Al, Ga, V	Elementos antropogênicos que competem com elementos de ocorrência natural
PC5	7,8	Areia, Si, Th, As	Na, K	Argila, Silte, Sc, Al	Ocorrência natural e antropogênica (As)
PC6	7,2	Pb	CTC	Nd, Sm, La, Eu, Tb, Ce, K, Yb, Y, Na.	Antropogênica (Pb) e ocorrência natural

FONTE: AUTORA DESTA TESE

Foram encontrados seis componentes principais que explicaram cerca de 92,5% da variância total (Tabela 5.14). Parâmetros com alta covariância foram agrupados sob o mesmo componente principal e esta covariância poderia ser explicada por comportamento ou processo químico similar. A PCA revelou grupos de variáveis geoquímicas que apresentam padrões de variação semelhantes, para uma possível interpretação em termos de origem dos elementos (Tabela 5.14).

Os três primeiros fatores representam 65% da variabilidade total dos dados e, provavelmente, estão relacionados à ocorrência litológica, uma vez que envolvem elementos que costumam sofrer poucos aportes antropogênicos, tais como ETRs, Hf, Y, U, Sc, Rb e Zr, óxidos insolúveis de Fe, Mn e Ti e elementos solúveis e facilmente trocáveis de ocorrência natural (Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Ba e P). O conteúdo de Co, Cr e Zn está associado a elementos trocáveis e também está provavelmente relacionado à ocorrência geogênica, exceto para Pb.

O fator 4 representou 12,9% da variabilidade total. Esse fator identificou um agrupamento isolado de Cu, Nb e Ni, que teve afinidade com MO e cátions trocáveis que ocorrem naturalmente. Cobre e Ni são aplicados em várias auto-peças, especialmente em pastilhas de freios (DUONG e LEE, 2001). O nióbio pode ser usado como elemento de liga

com aplicações em cabeças de cilindros automotivas, anéis de pistão, sistema de escape e freios de caminhão (CBMM, 2017).

O fator 5, que representou 7,8% da variabilidade total, apresentou alta correlação com Areia>Si>Th>As, menor correlação com K e Na, correlação forte com argila, silte e Sc e correlação menor e contrária a Al. Isso sugere que o conteúdo não está relacionado à gênese de minerais de argila ou fração siltosa, e que a ocorrência do elemento é mais provável ser devida a fontes antropogênicas.

O fator 6, que representou 7,2% da variabilidade total, mostrou altas cargas de correlação para Pb e cargas de correlação mais baixas para CTC, oposto por alta correlação com Nd>Sm>La>Eu>Tb>Ce>K e com menor correlação com Yb, Y e Na. Isso sugere que parte do conteúdo do Pb não está relacionado aos ETRs e sua fonte mais provável são atividades antropogênicas.

Sódio, K, Ca, Fe, Mn, Si, V, BS, Yb e Y apresentaram pequenas cargas de correlação para mais de um fator, bem como Pb. Esse comportamento pode estar relacionado a mais de uma fonte ou a mais de um mecanismo químico em amostras de solo dos poços de monitoramento.

5.5 Resultados da água subterrânea

5.5.1 Controle de qualidade da análise da água subterrânea

Na Tabela 5.15, estão os limites de detecção calculados para os elementos determinados nas amostras de água subterrânea pela técnica ICP-MS e os valores obtidos no material de referência (MR) SLRS-5 (NRC, Canadá) comparados aos valores certificados. Os valores obtidos para a maioria dos EPTs de interesse no MR SLRS-5 foram concordantes com os valores certificados ou publicados (HEIMBURGER et al., 2013).

Tabela 5.15 – Limite de detecção e controle de qualidade efetuado pela análise do material de referência SLRS-5 (NRC, Canadá)

Elemento	Limites de Detecção	SLRS-5 (Obtido)	SLRS-5 (Certificado)	SD
		(ng ml ⁻¹)		
Ag	0,0009	0,001		
Al	0,7	50,1	49,5	5
As	0,001	0,43	0,413	0,039
B	2	22	<u>7,45</u>	<u>0,58</u>
Ba	0,009	13,8	14	0,5
Be	0,002	0,009	0,005	
Bi	0,0004	<LD	<u>0,00086</u>	<u>0,00016</u>
Ca	21	8205	10500	400
Cd	0,001	0,003	0,006	0,0014
Ce	0,0006	0,243	0,236	0,016
Co	0,004	0,06	0,05	
Cr	0,07	0,15	0,208	0,023
Cs	0,0005	0,004	<u>0,0057</u>	<u>0,0013</u>
Cu	0,1	18,7	17,4	1,3
Dy	0,0002	0,020	<u>0,0182</u>	<u>0,0025</u>
Er	0,0001	0,011	<u>0,0105</u>	<u>0,001</u>
Eu	0,0001	0,005	<u>0,0056</u>	<u>0,0014</u>
Fe	0,9	94,9	91,2	5,8
Ga	0,003	0,014	<u>0,015</u>	<u>0,001</u>
Gd	0,0002	0,026	<u>0,0249</u>	<u>0,003</u>
Ge	0,001	0,005	<u>0,0053</u>	<u>0,0038</u>
Hf	0,001	0,002	<u>0,0029</u>	<u>0,0011</u>
Ho	0,0001	0,0004	0,0036	0,0005
K	70	600	839	36
La	0,0003	0,182	<u>0,196</u>	<u>0,011</u>
Li	0,008	0,54	<u>0,5</u>	<u>0,13</u>
Lu	0,0001	0,001	<u>0,0015</u>	<u>0,0002</u>
Mg	2	2613	2540	160
Mn	0,05	4,57	4,33	0,18
Mo	0,009	0,18	0,27	0,04
Na	102	5629	5380	100
Nb	0,002	<LD	<u>0,0038</u>	<u>0,0006</u>
Nd	0,005	0,197	<u>0,185</u>	<u>0,02</u>
Ni	0,06	0,44	0,476	0,064
Pb	0,004	0,03	0,081	0,006
Pr	0,0001	0,0050	<u>0,0459</u>	<u>0,0025</u>
Rb	0,01	2,41	<u>1,23</u>	<u>0,08</u>
Sb	0,001	0,29	0,3	
Sc	0,9	<LD	<u>0,0087</u>	<u>0,0015</u>
Se	0,4	<LD		
Si	187	2099	1881	99
Sm	0,0002	0,036	<u>0,0224</u>	<u>0,0033</u>
Sn	0,02	<LD	<u>0,0057</u>	<u>0,0005</u>
Sr	0,006	51,2	53,5	1,3
Ta	0,002	<LD		
Tb	0,0001	0,003	<u>0,0032</u>	<u>0,0006</u>
Th	0,0005	0,003	<u>0,011</u>	<u>0,004</u>
Ti	0,2	2,23	<u>2,28</u>	<u>0,05</u>
Tm	0,0001	0,001	<u>0,0013</u>	<u>0,0003</u>
U	0,002	0,09	0,093	0,006
V	0,003	0,34	0,317	0,033
W	0,003	<LD		
Y	0,0002	0,11	<u>0,12</u>	<u>0,01</u>
Yb	0,0001	0,010	<u>0,0093</u>	<u>0,0007</u>
Zn	0,1	1,02	0,845	0,095
Zr	0,006	0,04		

Valores sublinhados: HEIMBURGER et al. (2013). Valores sublinhados são informativos.

FONTE: AUTORA DESTA TESE

Na amostragem, foram coletados brancos (água deionizada) que passaram pelos mesmos procedimentos que as amostras (amostragem, filtração, acidificação, e análises por cromatografia de íons e ICP-MS). De maneira geral, a contribuição total do branco para os valores obtidos nas amostras não foi significativa para a maioria dos EPTs.

5.5.2 Caracterização da água subterrânea

No presente estudo, foram obtidos, em campo, os seguintes parâmetros físico-químicos da água subterrânea (Tabela 5.16).

Tabela 5.16 - Parâmetros físico-químicos da água subterrânea dos poços amostrados

Parâmetro	PM1	PM2	PM3	Cacimba
Nível da água (m)	2,2	0,87	2,48	2,05
Profundidade (m)	4,09	3,77	3,5	3,66
Temperatura (°C)	22,2	22,0	21,7	21,1
Pressão (mmHg)	698,6	698,7	698,6	697,7
Oxigênio dissolvido (mg l ⁻¹)	4,15	3,8	4,0	7,3
Condutividade elétrica (µS cm ⁻¹)	171,9	144,0	690,7	132,2
Salinidade (ppt)	0,1	0,1	0,4	0,1
pH	6,4	6,5	7,7	6,9
Potencial de oxi-redução (mV)	211,7	216,4	197,7	218,8
Alcalinidade (mg l ⁻¹)	312	9	33	2

FONTE: AUTORA DESTA TESE

As amostras de água foram submetidas à determinação quantitativa dos ânions F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, Br⁻, NO₃⁻ e PO₄³⁻ (Tabela 5.17) pela técnica de cromatografia de íons.

Tabela 5.17 - Concentração dos ânions na água subterrânea

Amostra	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻ -N	SO ₄ ²⁻ -S	Br ⁻	NO ₃ ⁻ -N	PO ₄ ³⁻ -P
	(mg l ⁻¹)						
H ₂ O	nd	0,04	nd	nd	nd	0,01	nd
Branco	nd	0,05	nd	nd	nd	0,03	nd
Poço Cacimba	0,08	13,6	nd	11	nd	1,97	nd
PM 1	0,10	15,9	nd	5,7	nd	1,56	nd
PM 1 leitura duplicada	0,11	16,1	nd	5,7	nd	1,58	nd
PM 2 ^A	0,09	8,66	nd	12	nd	2,92	nd
PM 2B	0,09	8,92	nd	12	nd	3,01	nd
PM 3	0,23	25	nd	37	nd	0,03	nd
LD	0,001	0,015	0,005	0,01	0,005	0,003	0,015

^aLD = limite de detecção

^bnd= não detectado

FONTE: AUTORA DESTA TESE

Apenas o parâmetro NO_3^- -N na água subterrânea é regulamentado pela CETESB (2016-a), mas os valores de concentração determinados nos poços em estudo foram inferiores ao valor de referência (10 mg l^{-1}). Os resultados indicam alterações nos valores das concentrações de Cl^- e SO_4^{2-} -S na água subterrânea amostrada no PM1 comparada àquela amostrada no PM3. Nenhum conteúdo de NO_2^- -N, Br^- e PO_4^{3-} -P foi detectado na água subterrânea dos poços.

5.5.3 Concentração dos elementos na água subterrânea

A água subterrânea foi submetida à determinação da concentração inorgânica elementar (Tabela 5.18). A amostragem do PM2 foi realizada em duplicata. Nenhum valor de concentração determinado apresentou valor superior ao limite estabelecido para água subterrânea CETESB (2016-a). As concentrações de Fe e Mn no PM3 ultrapassaram os valores de investigação regulamentados pelo CONAMA (2009), estabelecidos com base em risco à saúde humana.

Tabela 5.18 - Concentração dos elementos na água subterrânea

Elemento	PM1	PM2A	PM2B	PM3	Poço cacimba	Branco	Valor de Intervenção CETESB (2016-a) Água Subterrânea	Valor de investigação CONAMA (2009) Água Subterrânea
(ng ml ⁻¹)								
Ag	0,003	0,002	0,002	0,001	0,002	0,003	50	50
Al	37	951	915	32	420	8	-	3500
As	0,24	0,04	0,07	0,70	0,03	0,002	10	10
B	50	43	37	84	34	55	2400	500
Ba	35,8	67,9	67,1	49,1	58,7	1,98	700	700
Be	0,16	0,21	0,21	0,04	0,12	-	-	-
Bi	<0,004	<0,004	<0,004	0,001	0,001	-	-	-
Ca	20564	11973	12790	94134	6385	41	-	-
Cd	0,03	0,05	0,05	<0,001	0,05	-	5	5
Ce	0,33	3,19	3,29	0,14	5,95	0,07	-	-
Co	0,24	0,96	0,97	0,21	1,62	0,01	70	70
Cr	<0,07	<0,07	<0,07	0,08	<0,07	-	50	50
Cs	1,29	0,46	0,46	0,67	0,65	0,01	-	-
Cu	1,17	1,09	1,33	0,38	0,81	0,21	2000	2000
Dy	0,05	0,37	0,37	0,02	0,69	0,004	-	-
Er	0,03	0,18	0,18	0,013	0,31	0,002	-	-
Eu	0,007	0,06	0,06	<0,0001	0,24	-	-	-
Fe	76,0	10,1	10,4	3995	34,4	11,7	-	2450
Ga	0,011	0,004	0,004	0,010	0,014	0,003	-	-
Gd	0,06	0,41	0,42	0,02	0,89	0,006	-	-
Ge	0,02	0,02	0,02	0,13	0,05	-	-	-
Hf	0,007	0,005	0,004	0,02	0,006	-	-	-
Ho	0,01	0,07	0,07	0,004	0,12	-	-	-
K	2088	2491	2546	11474	3378	-	-	-
La	0,20	1,81	1,85	0,06	3,38	0,03	-	-
Li	0,52	2,26	2,31	2,03	1,91	0,04	-	-
Lu	0,005	0,02	0,02	0,002	0,03	-	-	-
Mg	1247	1431	1468	20420	1868	3	-	-
Mn	118	78,0	77,6	731	109	0,48	-	400
Mo	0,05	0,01	0,01	0,08	0,02	0,01	30	70
Na	10879	7191	7353	21462	11102	105	-	-
Nb	<0,002	<0,002	<0,002	0,04	<0,002	0,003	-	-
Nd	0,27	1,93	1,98	0,10	4,69	0,04	-	-
Ni	0,32	0,96	0,95	0,35	0,55	-	70	20
Pb	0,29	1,09	1,16	0,08	3,35	0,12	10	10
Pr	0,06	0,47	0,48	0,02	1,14	0,009	-	-
Rb	13,9	11,3	11,1	46,4	19,5	0,85	-	-
Sb	0,04	0,02	0,02	0,04	0,07	0,01	5	-
Sc	0,89	<0,9	<0,9	1,56	1,12	-	-	-
Se	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	0,46	-	10	-
Si	2603	2622	2604	23500	3159	-	-	-
Sm	0,06	0,42	0,44	0,02	1,04	0,008	-	-
Sn	0,11	<LD	0,15	0,14	0,06	0,09	-	-
Sr	83,1	42,6	42,9	328	37,7	0,62	-	-
Ta	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	-	-	-
Tb	0,008	0,06	0,07	0,002	0,13	0,001	-	-
Th	0,01	0,009	0,009	0,04	0,01	-	-	-
Ti	1,18	2,51	2,58	8,30	2,64	-	-	-
Tm	0,004	0,02	0,02	0,002	0,04	-	-	-
U	0,06	0,10	0,10	0,24	0,19	-	-	-
V	0,44	0,13	0,14	0,36	0,19	0,03	-	-
W	<0,003	<0,003	<0,003	0,03	<0,003	-	-	-
Y	0,38	2,22	2,25	0,11	3,08	0,01	-	-

Tabela 5.18 - Concentração dos elementos na água subterrânea (CONTINUAÇÃO)

Elemento	PM1	PM2A	PM2B	PM3	Poço cacimba	Branco	Valor de Intervenção CETESB (2016-a) Água Subterrânea	Valor de investigação CONAMA (2009) Água Subterrânea
(ng ml ⁻¹)								
Yb	0,03	0,13	0,13	0,01	0,23		-	
Zn	12,0	16,9	17,1	3,88	17,6	7,01	1800	1050
Zr	0,08	0,07	0,05	0,29	0,05		-	

FONTE: AUTORA DESTA TESE

A duplicata do PM2 demonstrou uma adequada reprodutibilidade na determinação dos cátions nas amostras coletadas. A área apresentou, de maneira geral, um baixo conteúdo de EPTs. As águas dos poços foram classificadas como a seguir: PM1, PM2 e PM3 – cálcica bicarbonatada, conforme ilustrado no diagrama de Piper (Figura 5.15). A mesma classificação foi observada para os dados obtidos para a água subterrânea fornecidos pela CETESB (2006).

Figura 5.15 - Classificação das amostras de água no diagrama de Piper

FONTE: AUTORA DESTA TESE

O equilíbrio iônico variou de 0,78 a 1,18, o que é aceitável para águas de baixo teor iônico ($<2 \text{ mEq l}^{-1}$) garantindo consistência analítica (MCMAHON e CHAPELLE, 2008). O único poço que apresentou déficit de ânions foi o PM3, que também apresentou a maior condutividade ($691 \mu\text{S cm}^{-1}$), maior conteúdo iônico e o menor potencial redox (197,7 mV) entre outros poços monitorados neste estudo e entre os dados do aquífero de referência fornecidos pela CETESB (2006). Este déficit de ânions no PM3 (balanço iônico de 0,78) poderia ser explicado por íons orgânicos não reconhecidos.

Um aumento nos elementos redox sensíveis, tais como Fe, Mn, Cr, V, Ce, As e U foi identificado em PM1 e PM3, quando comparado com a água e os PM2 prístinos, conforme apresentado na Tabela 5.19.

Tabela 5.19 – Concentração de alguns elementos no PRV e na região de Ribeirão Pires ($\mu\text{g l}^{-1}$) na água subterrânea

Parâmetro	PM1	PM2	PM3	Média dos Valores de referência	Faixa dos valores de referência*
POR mV	211,7	216,4	197,7	-	-
$\text{SO}_4^{2-}\text{-S mg L}^{-1}$	5,76	11,90	37,40	10**	$<2\text{-}28^{**}$
$\text{NO}_3^{-}\text{-N mg L}^{-1}$	1,57	2,92	0,03	$<0,2^{**}$	0,01-0,57*
As	0,24	0,04	0,70	$<2^*$	-
Ba	35,80	67,90	49,10	30**	5-270**
Ce	0,33	3,19	0,14	-	-
Cd	0,03	0,05	$<0,01$	$<0,1$	$<0,1$
Cr	$<0,07$	$<0,07$	0,08	1	0,5-10
Cu	1,17	1,09	0,38	1**	-
Fe	76	10	3.995	5*	5-770*
Mn	118	78	731	2*	2-300*
Ni	0,32	0,96	0,35	$<20^{**}$	-
Pb	0,29	1,09	0,08	-	-
U	0,06	0,10	0,24	-	-
V	0,44	0,13	0,36	$<20^{**}$	$<20^{**}$

*De 1998 a 2000 (CETESB, 2000)

**De 2004 a 2006 (CETESB, 2006)

FONTE: AUTORA DESTA TESE

Águas subterrâneas que apresentam concentrações de $\text{Fe} > 100 \text{ ng ml}^{-1}$, $\text{Mn} > 50 \text{ ng ml}^{-1}$ e $\text{NO}_3^{-}\text{-N} < 0,5 \text{ mg l}^{-1}$, tais como observadas no PM3, podem ser consideradas como anóxicas (MCMAHON e CHAPELLE, 2008). A condição redutora do meio no PM3 pode ser oriunda da presença do resíduo oleoso encontrado no solo em maiores profundidades

(>20 cm) e na água subterrânea. A redução começa consumindo oxigênio dissolvido (O_2) que produz a maior energia por mol de carbono orgânico oxidado do que qualquer outro receptor de elétrons. O próximo receptor de elétrons é nitrato seguido de Mn (IV), Fe (III), SO_4^{2-} e CO_2 (MCMAHON e CHAPELLE, 2008). Considerado um sistema em condições transitórias, as águas subterrâneas são afetadas pelo fluxo de água do aquífero e pelo nível da água. Portanto, quando Mn^{2+} e Fe^{2+} (espécies solúveis) são encontradas nas águas subterrâneas, o oxigênio dissolvido e o nitrato já estavam esgotados, como observado no PM3, mas não completamente no PM1.

Em uma área de estudo relativamente pequena e em poços rasos, amostras de águas subterrâneas indicaram condição redox heterogênea. Especialmente em poços rasos em aquíferos não confinados, como no caso de Ribeirão Pires, são esperadas condições oxidantes com presença de NO_3^- na água subterrânea. As contribuições antropogênicas tendem a perturbar o gradiente suave nestas condições.

O arsênio não existe informação disponível na região de Ribeirão Pires (CETESB, 2000 e 2008). Todos os valores de As obtidos neste estudo estão abaixo do valor de intervenção para água subterrânea $10 \mu g l^{-1}$ (CETESB, 2016-a).

As condições redox de PM3 implicam em mudanças hidrogeoquímicas que resultam em aumento de algumas concentrações de elementos, tais como As, Fe, Mn e U. No ambiente urbano, as principais alterações antrópicas ocorrem devido a alterações de uso do solo e derrames químicos que afetam a recarga de água (tempo de residência) e disponibilidade de elétrons/receptores, ou seja, vazamentos de combustível, infiltração de fertilizantes ou vazamento de fossas sépticas. Esta poderia ser uma explicação plausível para a diferença entre a água subterrânea reportada pela CETESB (CETESB, 2000 e CETESB, 2006) e as concentrações de NO_3^- e SO_4^{2-} nas águas subterrâneas do PRV de Ribeirão Pires.

5.6 Distribuição dos Elementos terras raras no solo e água dos poços de monitoramento

A concentração de ETRs na água subterrânea foi apresentada na Figura 5.16-A. Embora o conteúdo de ETRs determinado no PM2 ($11,36 ng l^{-1}$) tenha sido mais elevado que nos demais poços, os valores determinados na água subterrânea de todos os poços estão de acordo com os valores esperados, considerando as condições físico-químicas e de

amostragem. Entretanto, a distribuição do total ETRs entre os elementos terras raras pesados (ETRP) (Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, e Lu) e leves (ETRL) (Sc, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu e Gd) observada nos poços foi diferente, no PM1 21,6% ETRP e 78,4% ETRL, no PM2 27,0% ETRP e 73,0% ETRL, E, por fim, no PM3 7,8% ETRP e 92,2% ETRL. O potencial redutor do PM3 pode ter gerado reações de oxirredução com elementos redox sensíveis, ex: Ce, alterando a distribuição da composição da água subterrânea neste poço. Os diagramas de ETR normalizados pelo folhelho australiano PAAS (MCLENNAN, 1989) mostram padrões mais altos de ETR no PM2 e mais baixos no PM3(Figura 5.16-B).

A fração em massa de ETRs no solo dos diferentes poços de monitoramento foi normalizada ao conteúdo de ETRs nos condritos (BOYTON, 1984) (Figura 5.16- C). Nota-se um enriquecimento ETRL em relação ETRP, tal qual observado para as amostras de água subterrânea, e uma pequena anomalia positiva de Ce no PM3. A fração em massa de ETRs no solo dos poços de monitoramento variou entre 0,083 e 137,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ in PM1, com valores significativamente elevados na primeira camada (0-0,75 m), entre 0,52 e 99,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ no PM2 e entre 0,33 e 121,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ no PM3. WEDEPOHL (1978) estimou valores médios de Ce em rochas graníticas 104 $\mu\text{g g}^{-1}$, os valores obtidos no presente estudo estão de acordo com esta estimativa. De maneira geral, os valores obtidos para ETRs na área em estudo até o presente momento, indicam que estes elementos são majoritariamente de origem geogênica.

Figura 5.16 - [A] Concentração de ETRs na água subterrânea. [B] Resultados obtidos para os ETR na água subterrânea normalizados pelo PAAS (Folhelho Australiano Pós-Arqueano) (MCLENNAN, 1989). [C] Curva normalizada em relação aos condritos (BOYTON, 1984) no solo dos poços de monitoramento.

FONTE: AUTORA DESTA TESE

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo indicaram que, embora o pátio de recolhimento de veículos de Ribeirão Pires seja uma área pequena (aproximadamente 15.000 m²), possui características heterogêneas. Por meio de coletas do solo superficial, solo em diferentes profundidades e amostragem de águas subterrâneas, foi possível concluir que a área está sob influência principal de três fatores: (1) camada de aterro com resíduos de construção civil; (2) um resíduo oleoso oriundo de atividades industriais exercidas na área no passado; (3) veículos estacionados na camada superficial do solo.

O conteúdo médio obtido para os EPTs estudados não excedeu os valores de prevenção de agências ambientais internacionais e locais na maioria das amostras de solo superficial analisadas, com exceção de Ba e V. No entanto, foram observados alguns pontos críticos para todos os elementos estudados, os quais apresentaram conteúdos superiores aos valores de qualidade/prevenção estabelecidos para solos superficiais e que podem indicar contaminação pontual.

Em comparação com outros estudos relatados em áreas similares, os resultados observados para a fração em massa dos EPTs no solo superficial do PRV de Ribeirão Pires foram inferiores. Deve-se notar que a maioria dos dados da literatura refere-se a ferros-velhos, oficinas mecânicas e desmanches de veículos. Nos processos de manutenção ou desmantelamento, os veículos são submetidos a ações muito mais agressivas do que apenas o intemperismo, o que seria o caso deste estudo. Portanto, vazamentos ocasionais de combustível, graxa, fluidos, óleo, ou a decomposição de autopeças podem explicar a contaminação pontual observada e não uma contaminação generalizada do solo superficial da área.

A classificação do solo superficial analisado de acordo com o índice I_{geo} , considerando-se como ambiente de referência tanto os valores da UCC como os valores da UGRHI6, mostrou que o solo superficial do PRV estudado pode ser considerado: não poluído para Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V e Zn; não poluído a moderadamente poluído para Cr, Mo e Pb; moderadamente poluído para As. Comparando-se o I_{geo} obtido em relação aos dois ambientes de referência selecionados, a principal diferença observada foi para o Ba, que foi considerado não poluído em relação aos valores da UCC e moderadamente poluído em relação aos valores da UGRHI-6.

O fator de enriquecimento demonstrou enriquecimento moderado para Cu, Cr, Mo e Zn, e enriquecimento significativo para As e Pb. Os óleos usados nos veículos podem apresentar altos valores de Pb (PAM et al., 2013). Os elementos Pb, Zn, Cu e As presentes em resíduos de baterias e lâmpadas de veículos descartados têm influência importante no solo (WU et al., 2013). O dissulfeto de molibdênio é amplamente utilizado em óleo e graxa. Pode-se inferir que a disposição incorreta desses elementos é uma potencial fonte de contaminação do solo superficial. O fator de contaminação e o risco ecológico foram calculados e os resultados mostraram que o solo superficial do PRV pode representar um potencial risco ecológico devido ao conteúdo de As, quando se toma os valores da UCC como referência. Considerando-se como referência os valores da UGRHI-6, nenhum dos elementos estudados representam risco ecológico.

As análises estatísticas multivariadas, aplicadas aos resultados obtidos para o solo superficial do PRV, indicaram origem antrópica para os elementos Ce, Co, Cu, Mn, Ni e Pb. Entretanto, não esclareceram a origem de As e Ba, cujo enriquecimento foi observado nos resultados obtidos para I_{geo} e EF.

Não foi observada correlação significativa entre a concentração de EPTs e características do solo superficial, tais como pH, MO e CTC. Conforme descrito anteriormente, o solo foi misturado com resíduos oriundos de resíduos de construção civil.

A avaliação de risco à saúde humana não indicou que os EPTs determinados no solo superficial representem risco não cancerígeno. Os valores de risco cancerígeno totais obtidos para todos EPTs foram inferiores à faixa aceitável para fins regulatórios, para adultos e crianças, exceto para Cr, considerando-se crianças como receptoras.

Os resultados das análises dos solos dos poços de monitoramento e das estatísticas multivariadas indicaram que os elementos As, Pb, Ni, Cu e Nb, são, provavelmente, provenientes de fontes antrópicas, tais como partículas do desgaste dos veículos ou vazamento de combustível/óleo. A fração em massa de Pb, Cu, Ni e Nb aumentou com a profundidade indicando alguma mobilidade descendente.

As concentrações dos EPTs na água subterrânea foram baixas e não excederam os limites regulatórios, com exceção do Fe e Mn em comparação aos valores do CONAMA (2009). Entretanto, uma alteração da condição redox nas águas subterrâneas foi identificada. A razão ETRLs / ETRs aumentou na água subterrânea no poço no qual foi observada presença de resíduo oleoso em relação aos demais.

Os teores da maioria dos EPTs no solo dos poços de monitoramento não foram muito elevados; no entanto, o I_{geo} mostrou que o conteúdo de As pode classificar a área como moderadamente a extremamente poluída. Os resultados de I_{geo} também indicaram uma acumulação moderada de Cr, Cu, Ni, Pb nos solos em diferentes profundidades. Assim como foi observado para o solo superficial, o conteúdo de As no solo em diferentes profundidades pode representar um risco ecológico de potencial moderado a alto.

Para concluir, apesar das condições aparentemente degradadas da PRV estudado, neste momento, não foi observada contaminação grave de solo e águas subterrâneas. Observaram-se alguns pontos com teores elevados de EPTs (*hotspots*). No entanto, deve-se notar que este ambiente muito complexo, com diversas fontes antrópicas, pode representar um potencial de risco para a qualidade do solo e das águas subterrâneas desse município, que desempenha um papel importante no abastecimento de água da SPMR. A contaminação por EPTs neste tipo de PRV é considerada uma preocupação ambiental, uma vez que as práticas precárias de manuseio de veículos nos países em desenvolvimento, como o Brasil, representam risco ambiental e à saúde humana.

Para a área em estudo, recomenda-se algumas ações para mitigar o risco ambiental e à saúde humana. À saber: (i) remover o resíduo oleoso que está presente nos tanques de pedra presentes na área; (ii) fechar e impedir o uso do poço caçimba presente perto da sede administrativa do pátio; (iii) remover óleos, combustíveis, fluidos e graxas dos veículos que estejam avariados ou veículos que permaneçam por períodos superiores ao estipulado por lei (60 dias); (iv) idealmente, reverter o valor das taxas das diárias dos veículos depositados na área para realizar as benfeitorias listadas no item 3.1 deste estudo; (v) realizar monitoramento no solo superficial da área para que não ocorra o aumento do número de “hotspots” e, futuramente, caracterizar a área como contaminada.

Neste estudo, seria interessante acrescentar à análise dos metais, uma análise isotópica, por exemplo de Pb e Zn, que pudesse corroborar na identificação da origem desses elementos, e uma análise sequencial, que identificasse melhor a distribuição dos elementos nos constituintes do solo, contribuindo para uma melhor avaliação do potencial de risco. Uma análise dos componentes orgânicos também daria mais informações sobre outros tipos de contaminação veicular, tais como óleos, graxas e combustíveis. Dentro do escopo desta tese, entretanto, não seria possível abarcar todos esses parâmetros, devido ao limite de tempo e recursos.

Ainda há muito poucos estudos em pátios de veículos e ambientes similares, tanto apreendidos como abandonados (desmanches, ferros-velhos, veículos em fim de vida) no Brasil. Com o aumento crescente da frota veicular, estes pátios têm-se expandido muito e representam um problema que requer maior atenção da sociedade em relação aos riscos que podem advir desses locais, do ponto de vista da contaminação ambiental e da saúde humana.

Este trabalho é pioneiro nesse tema e pode contribuir para futuros estudos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 4RODAS. **Desmonte do Toyota Corolla**. Reportagem: 26/12/2016.
<https://quatorrodas.abril.com.br/testes/desmonte-do-toyota-corolla/> Acessado em: 13 out 2017.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Norma para construção de Poços de Monitoramento em Aquíferos Granulares** – NBR 15.495-1. Rio de Janeiro, 2007.
- ADEDEJI O H, OLAYINKA O O, NWANYA F C. Soil and water pollution levels in and around urban scrapyards. **J Environ Sci Toxicol Food Technol**, 8, 60-68, 2014.
- ADELEKAN B A, ABEGUNDE K D. Heavy metals contamination of soil and groundwater at automobile mechanic villages in Ibadan, Nigeria. **International journal of physical sciences**, 6(5), 1045-1058, 2011.
- ADEWOYIN O A, HASSAN A T, ALADESIDA A A. The impacts of auto-mechanic workshops on soil and groundwater in Ibadan metropolis. **African Journal of Environmental Science and Technology**, 7(9), 891-898, 2013.
- ALESP – ASSEMBLÉIA LEGISLATIVA DO ESTADO DE SÃO PAULO. **CPI Pátio de Apreensão de Veículos**. Disponível em:
<https://www.al.sp.gov.br/alesp/cpi/?idComissao=1000000138> Acessado em: 25 set 2017.
- ALLOWAY B J. **Heavy metals in soils**. In. Blackie Academic & Professional (368p). Second edition. Great Britain, 1990.
- ALMEIDA F F M. O planalto paulistano: **A cidade de São Paulo**, v. 5, p. 1, 1958.
- ANALYSTSOFT INC. StatPlus:mac - **statistical analysis program for Mac OS**. Version v5. Walnut, California, 2015.
- ANDERSSON M, SÖDERMAN M L, SANDÉN B A. Are scarce metals in cars functionally recycled?. **Waste Management**, 60, 407-416, 2017.

ANFAVEA - ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE VEÍCULOS AUTOMOTORES. **Anuário da indústria automobilística brasileira, 2016**. Disponível em: <http://www.anfavea.com.br/anuarios.html>. Acessado em 15 out 2017.

ANTUNES R A, DE OLIVEIRA M C L. Materials selection for hot stamped automotive body parts: An application of the Ashby approach based on the strain hardening exponent and stacking fault energy of materials. **Materials & Design**, 63, 247-256, 2014.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 12th Edit, American Public Health Assoc, New York, USA, 1985.

BALDERAS M A P, CAJUSTE L J, FUENTE J A L, VÁZQUEZ A A. Suelos agrícolas contaminados por metales pesados provenientes de depósitos de vehículos de desecho. **Terra**, 21 (4), 2003.

BERZI L, DELOGU M, GIORGETTI A, PIERINI M. On-field investigation and process modelling of end-of-life vehicles treatment in the context of Italian craft-type authorized treatment facilities. **Waste Manage** 33, 892-906, 2013.

BLAKE P, CHAMBERLAIN C S, CHAMBERS D, CLARKE B, MENDHAM L. Heavy metal contamination near scrap metal and car breakers yards. **The Science of The Total Environment**, 59, 9-18, 1987.

BOYNTON W V. **Cosmochemistry of the rare earth elements; meteorite studies**. In: **Rare earth element geochemistry**. Henderson, P. (Editors), Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam 63-114, 1984.

BRASIL. **Lei nº 9.503, de 23 de setembro de 1997, que instituiu o Código de Trânsito Brasileiro**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, Seção 1, 1997.

BRASIL. **Lei nº 12.760, de 20 de dezembro de 2012. Institui a alteração da lei nº 9.503 de setembro de 1997**. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2012/lei/112760.htm. Acessado em: 08 set 2016.

BRASIL. **Lei nº 13160, de 25 de agosto de 2015. Altera a Lei no 9.503, de 23 de setembro de 1997 (Código de Trânsito Brasileiro), para dispor sobre retenção, remoção e leilão de veículo, e revoga a Lei no 6.575, de 30 de setembro de 1978**. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2015/lei/L13160.htm. Acessado em: 08 set 2016.

BRASIL. **Lei no 13.281, de 04 de maio de 2016. Altera a Lei no 9.503, de 23 de setembro de 1997 (Código de Trânsito Brasileiro), e a Lei no 13.146, de 6 de julho de 2015**. Lex. Brasília, DF, Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/113281.htm. Acessado em: 08 set 2016.

BUAT-MENARD P, CHESSELET R. Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. **Earth Planet Sci Lett**, 42, 398-411, 1979.

CAMARGO O A, MONIZ A C, JORGE J A, VALADARES J M A S. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de**

Campinas. Campinas, Instituto Agrônomo 77 (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada), 2009.

CARDOSO R B S M. The fate of contaminants in urban soils and sediments: novel assessments and implications for risks. Manchester: Manchester Metropolitan University, 2014 (Tese de doutorado).

CBMM - CIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO. Uses & End Users of Niobium, 2017. Disponível em: <http://www.cbmm.com.br/en/Pages/Uses-EndUsers-Niobium.aspx> Acessado em: 23 Ago 17.

CEPAGRI - CENTRO DE PESQUISAS METEOROLÓGICAS E CLIMÁTICAS APLICADAS À AGRICULTURA. Clima dos Municípios Pauslistas, 2017. Disponível em: http://www.cpa.UNICAMP.br/outras-informacoes/clima_muni_489.html Acessado em: 17 ago 2017.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB, 2008. **Valores da condição da qualidade dos solos da bacia hidrográfica do Alto Tietê - UGRHI 6 e região metropolitana de São Paulo.** São Paulo: CETESB. Disponível em: http://cetesb.sp.gov.br/solo/wp-content/uploads/sites/34/2013/12/Rel_Qualidade_Solo_Ugrhi6.pdf Acessado em: 19 dez 2016.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Decisão de Diretoria nº 256/2016/E, de 22 de novembro de 2016, 2016-a. São Paulo: CETESB. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/11/2014/12/DD-256-2016-E-Valores-OrientadoresDioxinas-e-Furanos-2016-Intranet.pdf> Acessado em: 17 dez 2016.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Relação de áreas contaminadas de 2016, 2016-b. Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/relacao-de-areas-contaminadas/> Acessado em: 10 mai 2017.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Relatório de qualidade de águas subterrâneas no Estado período de 1998-2000, 2000. Disponível em: <http://aguassubterraneas.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/13/2013/11/1998-2000-Relatorio-de-Qualidade-das-aguas-subterraneas.pdf> Acessado em: 19 ago 17.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Relatório de qualidade de águas subterrâneas no Estado período de 2004-2006, 2006. Disponível em: http://aguassubterraneas.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/42/2013/11/qual_precambriano_2004_2006.pdf Accessed 03 Mar 2016 Acessado em: 19 ago 17.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução no 420, de 28 de dezembro de 2009. **"Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas."**, Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, DF, 249, 81-84, 30/12/2009.

COTTA A J B; ENZWEILER J. Quantification of major and trace elements in water samples by ICP-MS and collision cell to attenuate Ar and Cl-based polyatomic ions. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, n. 10, p. 1406-1413, 2009.

CPRM.- SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Cartas de Suscetibilidade a Movimentos Gravitacionais de Massa e Inundações**, 2015. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/Gestao-Territorial/Geologia-de-Engenharia-e-Riscos-Geologicos/Cartas-de-Suscetibilidade-a-Movimentos-Gravitacionais-de-Massa-e-Inundacoes-3507.html> Acessado em: 01 nov 2017.

CROZERA E. H. **Identificação das áreas contaminadas no município de Ribeirão Pires – São Paulo**. 205. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

CULLBRAND K, MAGNUSSON O. **The use of potentially critical materials in passenger cars**. Chalmers University of Technology, Gothenburg, 2012.

CURRIE L. A. Detection and quantification limits: origins and historical overview. **Analytical Chimica Acta**, 391, 127- 134, 1999.

DAHLE J T, ARAI Y. Environmental geochemistry of cerium: Applications and toxicology of cerium oxide nanoparticles. **Int J Environ Res Public Health**, 12, 1253-1278, 2015.

DENATRAN – DEPARTAMENTO NACIONAL DE TRÂNSITO. **Estatísticas, 2016**. Disponível em: <http://www.denatran.gov.br/frota>. Acessado em 14 mar 2017.

DOS SANTOS-ARAUJO S N, ALLEONI L R F. Concentrations of potentially toxic elements in soils and vegetables from the macroregion of São Paulo, Brazil: availability for plant uptake. **Environ Monit Assess**, 188, 92, 2016.

DOUMETT S, LAMPERI L, CHECCHINI L, AZZARELLO E, MUGNAI S, MANCUSO S, PETRUZZELLI G, DEL BUBBA M. Heavy metal distribution between contaminated soil and *Paulownia tomentosa*, in a pilot-scale assisted phytoremediation study: Influence of different complexing agents. **Chemosphere**, 72, 1481–1490, 2008.

DUONG T T T, LEE B K. Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics. **Journal of Environmental Management**, 92, 554-562, 2001.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3.ed. Brasília, 353p, 2013.

EPE - EMPRESA BRASILEIRA DE ENERGIA. **Demanda de Energia**, 1st ed. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2014. Disponível em: http://www.epe.gov.br/Estudos/Documents/DEA_13-14_Demanda_de_Energia_2050.pdf. Acessado em 14 mar 2017.

FIGI R, NAGEL O, TUCHSCHMID M, LIENEMANN P, GFELLER U, BUKOWIECKI N. Quantitative analysis of heavy metals in automotive brake linings: a comparison

between wet-chemistry based analysis and in-situ screening with a handheld X-ray fluorescence spectrometer. **Anal Chim Acta**, 676, 46–52, 2010.

FLEURY V V. -**Nova Estratégia para Reduzir o Número de Veículos nos Depósitos da PRF em Goiás**, Monografia- Universidade Estadual de Goiás – CAESP 2017, 2017.

FRANCEK M. A. Soil lead levels in a small town environment: a case study from Mt Pleasant, Michigan. **Environmental Pollution**, 76, 251-257, 1992.

G1. **Carros abandonados pelas ruas viram amontoado de ferro em pátio no Canindé**. Reportagem: 29/08/2017. Disponível em: <http://g1.globo.com/videos/v/g1/6111431/> Acessado em: 30 set 2017.

G1. **Incêndio atinge pátio de veículos na região do Butantã em SP**. Reportagem: 13/10/2015. Disponível em: <http://g1.globo.com/sao-paulo/noticia/2015/10/incendio-atinge-patio-de-veiculos-na-regiao-do-butanta-em-sp.html> Acessado: 01 out 2017.

G1. **Mais de 170 mil veículos lotam pátios credenciados pelo Detran em Minas**. Reportagem: 06/10/2016. Disponível em: <http://g1.globo.com/minas-gerais/noticia/2016/10/mais-de-170-mil-veiculos-lotam-patios-credenciados-pelo-detran-em-minas.html> Acesso em: 28 set 2017.

G1. **Superlotação do pátio de Mogi causa furtos de peças e partes dos veículos**. Reportagem: 10/01/2014. Disponível em: <http://g1.globo.com/sp/mogi-das-cruzes-suzano/diario-tv-2edicao/videos/t/edicoes/v/superlotacao-do-patio-de-mogi-causa-furtos-de-pecas-e-partes-dos-veiculos/3070732/> Acessado: 01 out 2017.

GABARRÓN M, FAZ A, ACOSTA J. A. Soil or Dust for Health Risk Assessment Studies in Urban Environment. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, 1-14, 2017.

GERAQUE E, SILVA J. **Polícia Civil tem 80 mil carros abandonados nos pátios**. Reportagem: 13/04/2013. Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/cotidiano/2013/04/1262127-policia-civil-tem-80-mil-carros-abandonados-nos-patios-de-sp.shtml> Acessado em: 28 set 2017.

GHREFAT H A, ABU-RUKAH Y, ROSEN M A. Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Kafra Dam, Jordan. **Environmental Monitoring and Assessment**, 178, 95–109, 2011.

GREENBERG R R, BODE P, FERNANDES E A N. Neutron activation analysis: a primary method of measurement. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 66, 193-241, 2011.

GREENBERG R R, FLEMING R F, ZEISLER R. High sensitivity neutron activation analysis of environmental and biological standard reference materials. **Environment international**, 10(2), 129-136, 1984.

GUAGLIARDI I, CICHELLA D, DE ROSA R, RICCA N, BUTTAFOCO G. Geochemical sources of vanadium in soils: Evidences in a Southern Italy area. **Journal of Geochemical Exploration**, 2016. DOI:10.1016/j.gexplo.2016.11.017

GUO H, ZHANG B, WANG G, SHEN Z. Geochemical controls on arsenic and rare earth elements approximately along a groundwaterflow path in the shallow aquifer of the Hetao Basin, Inner Mongolia. **Chemical Geology**, 270, 117-125, 2010.

HÅKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. **Water Research**, 14, 975–1001, 1980.

HAMIDATOU L, SLAMENE H, AKHAL T, ZOURANEN B. **Concepts, Instrumentation and Techniques of Neutron Activation Analysis**. In: Imaging and Radioanalytical Techniques in Interdisciplinary Research-Fundamentals and Cutting Edge Applications. InTech, 2013.

HAMZEH M A, AFTABI A, MIRZAEI M. Assessing geochemical influence of traffic and other vehicle related activities on heavy metal contamination in urban soils of Kerman city, using a GIS-based approach. **Environ Geochem Health**, 33; 577–594, 2011.

HEIMBURGER, A. et al. SLRS-5 Elemental Concentrations of Thirty-Three Uncertified Elements Deduced from SLRS-5/SLRS-4 Ratios. **Geostandards and Geoanalytical Research**, 37, 77–85, 2013.

HU B, JIA X, HU J, XU D, XIA F, LI, Y. Assessment of Heavy Metal Pollution and Health Risks in the Soil-Plant-Human System in the Yangtze River Delta, China. **International journal of environmental research and public health**, 14(9), 1042, 2017.

IAEA – INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Nuclear data section**, 2017. Disponível em: <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html> Acessado em: 04 fev 2017.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Cidades**, 2016. Disponível em: <http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?codmun=3550308> Acessado em: 21 Jul 17.

IBGE -INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Demográfico, 2010**. Disponível em: <http://7a12.ibge.gov.br/vamos-conhecer-o-brasil/nosso-povo/caracteristicas-da-populacao.html> Acessado 21 Jul 17.

IBGE -INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Cidades – panoramada – Ribeirão Pires**. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/ribeirao-pires/panorama> Acessado em: 12 mai 17.

INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Rio de Janeiro. Fev. 2010. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf, Acesso em: 15 mai 2016.

IPT – INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. Parecer técnico nº 7.703/00. **Assessoria técnica para a regularização da atividade minerária na Estância Turística de Ribeirão Pires**, 2000.

JARADAT QM, MASADEH A, ZAITOUN MA, MAITAH B. Heavy metal contamination of soil, plant and air of scrapyards of discarded vehicles at Zarqa City, Jordan. **Soil Sediment Contam**, 14, 449–462, 2005.

JENNINGS A A. Analysis of worldwide regulatory guidance values for the most commonly regulated elemental surface soil contamination. **Journal of environmental management**, 118, 72-95, 2013(a).

JENNINGS A A. Analysis of worldwide regulatory guidance values for less frequently regulated elemental surface soil contaminants. **Journal of environmental management**, 128, 561-585, 2013.

JOSEPH A A, TITULOPE J J, IFEDAYO I, LAJIDE L. Delineation of heavy metals in soils from auto-mechanic workshops within Okitipupa, Ondo State, Nigeria. **International Research Journal of Public and Environmental Health**, 4(7), 136-147, 2017.

KABATA-PENDIAS A. **Trace elements in soils and plants**. CRC press, 2010.

KÄMPF N, CURI N, MARQUES J J. Óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio. In: MELO V F & ALLEONI L R F., eds. Química e mineralogia do solo. Viçosa, MG, **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, 1, 573-610, 2009.

KASEMODEL M C, LIMA J Z, SAKAMOTO I K, VARESCHE M B A, TROFINO J C, RODRIGUES V G S. Soil contamination assessment for Pb, Zn and Cd in a slag disposal area using the integration of geochemical and microbiological data. **Environmental monitoring and assessment**, 188(12), 698, 2016.

KATANA C, JANE M, HARUN M. Speciation of Zinc and Copper in Open-Air Automobile Mechanic Workshop Soils in Ngara Area-Nairobi Kenya. **Resources and Environment**, 3(5), 145-154, 2013.

KONIECZKA P, NAMIESNICK J. **Quality Assurance and Quality Control in the Analytical Chemical Laboratory**. Flórida: CRC Press, 2009.

KRAVCHENKO J, DARRAH T H, MILLER R K, LYERLY H K, VENGOSH A. A review of the health impacts of barium from natural and anthropogenic exposure. **Environ Geochem Health**, 36, 797–814, 2014.

KRISHNA A K, GOVIL P K. Soil contamination due to heavy metals from an industrial area of Surat, Gujarat, Western India. **Environ Monit Assess**, 124, 263–275, 2007.

LAGE J, WOLTERBEEK H, ALMEIDA S M. Contamination of surface soils from a heavy industrial area in the north of Spain. **J Radioanal Nucl Chem**, 309, 429-437, 2016.

LEÃO L. **Modelos de pátios para veículos apreendidos são debatidos em CPI**. Reportagem: 18/11/2017. Disponível em: <https://www.al.sp.gov.br/noticia/?id=381757> Acessado: em 25 set 2017.

LOPES V. **Crise derruba índice de resgate de carros nos pátios do Detran**. Reportagem: 11/09/2015. Disponível em:

https://www.em.com.br/app/noticia/gerais/2015/09/11/interna_gerais,687208/crise-derruba-indice-de-resgate-de-carros-nos-patios-do-detran.shtml Acessado: em 25 set 2017.

LOSKA K, WIECHULA D, KORNS I. Metal contamination of farming soils affected by industry. **Environ Int**, 30,159–165, 2003.

LU X, WU X, WANG Y, CHEN H, GAO P, FU Y. Risk assessment of toxic metals in street dust from a medium-sized industrial city of China. **Ecotox Environ Saf**, 106, 154–163, 2014.

MA Y J, HUO R K, LIU C Q. Speciation and fractionation of rare earth elements in a lateritic profile from southern China: Identification of the carriers of Ce anomalies. **Proceedings of the Goldschmidt Conference**, Davos, Switzerland, 2007.

MAKARA C N, DIB W H, KUMMER L, MONEGO M L C D. **Avaliação da contaminação do solo em depósito de veículos por metais no município de Araucária**, 2014. Disponível em: <http://sei.cp.utfpr.edu.br/ocs/index.php/sei/2014/paper/viewFile/63/239> Acessado em: 28 Mar 2016

MARTÍN A C, RIVERO, V C U, MARÍN M T L. Contamination by heavy metals in soils in the neighbourhood of a scrapyard of discarded vehicles. **Sci Total Environ**, 212, 145–152, 1998.

MCBRIDE M. B. **Environmental soil chemistry**. Oxford University Press, New York, 1994.

MCLENNAN, S. M. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 21, n. 1, p. 169–200, 1989.

MCMAHON P B, CHAPELLE F H. Redox processes and water quality of selected principal aquifer systems. **Ground Water**, 46, 259–271, 2008.

MENEZES J E G. **História das Histórias: Os anos da pérola**. Editora Bandeirante, São Bernardo do Campo, 106p., 1998.

MÜLLER G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. **GeoJournal**, 2,108–118, 1969.

MUNHOZ F. **De 3 carros apreendidos, 2 são abandonados no patio**. Reportagem: 14/04/2014. Disponível em: <http://www.dgabc.com.br/Noticia/522866/de-3-carros-apreendidos-2-sao-abandonados-no-patio> Acesso em: 27 set 2017.

NAIME R, JOSUINKAS C, DOS SANTOS K L. Reflexos ambientais provocados por veículos depositados nos centros de remoção e depósito do Departamento Estadual de Trânsito-RS. **Gaia Scientia**, 3(2), 2009.

NOGUEIRA F R, OLIVEIRA V E, CANIL K. Políticas públicas regionais para gestão de riscos: o processo de implementação no ABC, SP. **Ambient Soc**, 17(4), 177-194, 2014.

NWACHUKWU M A, FENG H, ALINNOR J, NWACHUKWU M. A comparative analysis of trace metal pollution parity between sandy and shaly soils: evidence from two mechanic villages in the Imo River basin. **Environ Earth Sci**, 65; 765–774, 2012.

NWACHUKWU M A, FENG H, ALINNOR J. Assessment of heavy metal pollution in soil and their implications within and around mechanic villages. **Int J Environ Sci Technol**, 7, 347-358, 2010.

NWACHUKWU M A, FENG H, ALINNOR J. Trace metal Deposition in soil from Auto-mechanic village to urban residential areas in Owerri, Nigeria. **Proc Environ Sci**, 4, 310-322, 2011.

OHNO H, MATSUBAE K, NAKAJIMA K, KONDO Y, NAKAMURA S, NAGASAKA T. Toward the efficient recycling of alloying elements from end of life vehicle steel scrap. **Resources, Conservation and Recycling**, 100, 11-20, 2015.

OJEKUNLE O Z, OJEKUNLE O V, ADEYEMI A A, TAIWO A G, SANGOWUSI O R, TAIWO A M, ADEKITAN A A. Evaluation of surface water quality indices and ecological risk assessment for heavy metals in scrap yard neighbourhood. **SpringerPlus**, 5(1), 560, 2016.

OLOYE F F, OLOLADE I A, OLUWOLE O D, BELLO M O, OLYUEDE O P, OLOLADE O. Fate and Potential Mobility of Arsenic (As) in the Soil of Mechanic workshops. **Environment and Pollution**, 3(4), 70-78, 2014.

PAM A A, SHA'ATO R, OFFEM J O. Evaluation of heavy metals in soils around auto mechanic workshop clusters in Gboko and Makurdi, Central Nigeria. **J Environ Chem Ecotoxicol**, 5, 298-306, 2013.

PERES A C, HIROMOTO G. **Determination of Screening Level For Soil Radioactive Contamination**, 2007. Disponível em <http://scholarworks.umass.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1058&context=soilsproceedings>. Acessado em: 11 mar 2017.

RAIS -**The Risk Assessment Information System**, 2017. Disponível em: https://rais.ornl.gov/tools/tox_profiles.html Acessado em: 23 abr 2017.

RADAMBRASIL. Folhas SF. 23/24 Rio de Janeiro/Vitória: **Geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso pontecial da terra**. Rio de Janeiro, 1983.

RAMSEY M.H, ELLISON S L R (editores).Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: **Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches**. Eurachem, 2007.

REIMANN C, CARITAT P. **Chemical elements in the environment. Fact sheets for the geochemist and environmental scientist**. Springer Verlag, New York, Berlin, 398 p, 1998.

REVITT D M, LUNDY L, COULON F, FAIRLEY M. The sources, impact and management of car park runoff pollution: A review. **J Environ Manage**, 146, 552-567, 2014.

RIBEIRO A P, FIGUEIREDO A M G, TICIANELLI R B, NAMMOURA-NETO G M, SILVA N C, KAKAZU MH, et al. Metals and semi-metals in street soils of São Paulo city, Brazil. **J Radioanal Nucl Chem**, 291, 137–42, 2012.

RICCOMINI C, COIMBRA AM. **Geologia da Bacia Sedimentar de São Paulo. Em: Solos da cidade de São Paulo**, editado por: Negro A Jr, Ferreira A A, Alonso U R, Luz P A C. São Paulo: ABMS-ABEF 37–94, 1992.

RUBIO B, NOMBELA M A, VILAS F. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain), an assessment of metal pollution. **Marine Pollution Bulletin**, 40, 968–980, 2000.

RUSSO R. **Na reta final de Haddad, São Paulo bate recorde de veículos guinchados**. Folha de São Paulo. Reportagem em: 12/12/2016. Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/cotidiano/2016/12/1840523-na-reta-final-de-haddad-sao-paulo-bate-recorde-de-veiculos-guinchados.shtml> Acessado em: 13 out 2017.

SÁ PAYE H, MELLO J W V, MASCARENHAS G R L, GASPARON M. Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils. **J Geochem Explor**, 161:27–41, 2016.

SADICK A, OWUSU A B, ANSAH I O, GAISIE E. Assessment of toxic levels of Heavy metals in soil in the vicinity of auto mechanic workshop clusters. **Int J Sci Res Sci Technol**, 2, 41-46, 2016.

SÃO PAULO. Diário Oficial - Poder Executivo – Seção 1; 19 de setembro de 2012. São Paulo, 122 (177), 3-4, 2012.

SÃO PAULO. **Lei no 1.172, de 17 de novembro de 1976**. Delimita as áreas de proteção relativas aos mananciais, cursos e reservatórios de água, a que se refere o artigo 2.o da Lei n.o 898, de 18 de dezembro de 1975, estabelece normas de restrição de uso do solo em tais áreas e dá providências correlatas.

SÃO PAULO. **Lei no 898, de 18 de dezembro de 1975**. Disciplina o uso de solo para a proteção dos mananciais, cursos e reservatórios de água e demais recursos hídricos de interesse da Região Metropolitana da Grande São Paulo e dá providências correlatas.

SILVA J R B. **Tratamento de veículos em fim de vida: modelos de gestão internacionais e brasileiro**. Florianópolis: UFSC, 2016 (Dissertação de mestrado).

SKOOG D A, HOLLER J. F, NIEMAN T A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5a edição, Porto Alegre: Bookman, 2002.

SMITH M, JOCOBSON J, WEBB B. Abandoned vehicles in England: Impact of the end of life directive and new initiatives, on likely future trends. **Resour Conserv Recy**, 41, 177-189, 2003.

SORIANO É, LONDE L R, DI GREGORIO L T, COUTINHO M P, SANTOS L B . Water crisis in São Paulo evaluated under the disaster's point of view. **Ambiente & Sociedade**, 9(1), 21-42, 2016.

STATSOFT. **Statistica 7.0** software. Tucksa, USA, 2005.

SUTHERLAND R A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. **Environ Geol**, 39, 611–627, 2000.

TAYLOR S R, MCLENNAN S H. The geochemical evolution of the continental crust. *Rev Geophys*, 33, 241-265, 1995.

USEPA. **Superfund public health evaluation manual**. Office of Emergency and Remedial Response. U.S. Environmental Protection Agency Washington, 20460. EPA/540/1-86/060, 1986.

USEPA. **Risk assessment guidance for superfund volume I human health evaluation manual (Part A)**. Office of Emergency and Remedial Response. U.S. Environmental Protection Agency Washington, 20450. EPA/540/1-89/002, 1989.

USEPA. **Guidelines for exposure assessment**. Risk Assessment Forum. U.S. Environmental Protection Agency Washington, EPA/600/Z-92/001, 1992

USEPA. **Soil screening guidance: Technical Background Document**. Office of Solid Waste and Emergency Response. Washington, 20460. EPA/540/R95/128, 1996.

USEPA. **Calculating upper confidence limits for exposure point concentrations at hazardous waste sites**. Office of Emergency and Remedial Response U.S. Environmental Protection Agency Washington, 20460. OSWER 9285.6-10, 2002.

USEPA. **Risk assessment guidance for superfund volume I: human health evaluation manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment)**. Office of Superfund Remediation and Technology Innovation U.S. Environmental Protection Agency Washington, EPA/540/R/99/005, 2004.

USEPA. **Guidelines for Carcinogen Risk Assessment**. Forum U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC U.S. Environmental Protection Agency Washington, 2005.

USEPA. **Integrated science assessment for particulate matter**. National Center for Environmental Assessment-RTP Division. Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, EPA/600/R-08/139F, 2009.

VENDEMIATTO M A, ENZWEILER, J. Robustez e versatilidade na análise de amostras geológicas. **Geochimica Brasiliensis (Rio de Janeiro)**, 17, 75-80, 2003.

VERMEULEN I, VAN CANEGHEMA J, BLOCK C, BAEYENS J, VANDECASTEELE C. Automotive shredder residue (ASR): Reviewing its production from end-of-life vehicles (ELVs) and its recycling, energy or chemicals' valorization. **J Hazard Mater**, 190, 8–27, 2011.

VROM. **Circular on target values and intervention values for soil remediation**, Annex A. In: Dutch Ministry of Housing Spatial Planning and Environment (VROM) (Ed.), The Hague, The Netherlands, 2000.

WEDEPOHL K H (Ed). **Handbook of Geochemistry**, Springer-Verlag: Berlin - Heidelberg - New York, 1978.

WERKENTHIN M, KLUGE B, WESSOLEK G. Metals in European roadside soils and soil solution - a review. **Environ Pollut**, 189, 98-110, 2014.

WISEMAN C L S, HASSAN POUR Z, ZEREINI F. Platinum group element and cerium concentrations in roadside environments in Toronto, Canada. **Chemosphere**, 145:61–67, 2016.

WU Y, PENG X, HU X. Vertical distribution of heavy metal in soil of abandoned vehicles dismantling area. **Asian J Chem**, 25, 8423-8426, 2013.

XU Z Q, NI S J, TUO X G, ZHANG C J. Calculation of heavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index. **Environmental Science & Technology**, 31(2), 112–115, 2008.

ZAMBELLO F, ENZWEILER J. Multi-element analysis of soils and sediments by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **J Soils Sediment**, 2, 29–36, 2002.

APÊNDICE A – Levantamento planialtimétrico (topografia) realizado na área do PRV Ribeirão Pires por empresa contratada

CONVENÇÕES TOPOGRAFICA			
ESTR. FERRO	HIDRANTE	POSTE/LUMINARIA	MARCO/PIQUETE
BOCA LOBO E LEÃO	POÇO DE VISITA	ESCADA	TUBO
MURO	AL. INDEFINIDO	EIXO	GUIA
ALVENARIA	MADEIRA	LAJE OU COBERT.	CAIXA DE INSPEÇÃO
TELEFONE PÚBLICO	CURVAS DE NÍVEL	PONTO DE DIVISA	ÁRVORE
CERCA DE MADEIRA	EST. LEVANTAMENTO	CERCA VIVA	CERCA DE ARAME
CAMINHO	TALUDE	REF. DE NÍVEL	LIM. VEGETAÇÃO
BRELHO	CURSO D'ÁGUA	PONTO SONDAGEM	ALTA TENSÃO
PONTE	ROCHA	LAGOA	PORTÃO

NOTA:

DELTA TOPOGRAFIA & PROJETOS
RUA OVIDIO ABRANTES Nº150-CENTRO ALTO - RIBEIRÃO PIRES - SP
FONE (11)3858-6779 site:www.deltatopografia.com.br

LEVANTAMENTO PLANIALTIMÉTRICO CADASTRAL
PROPRIETÁRIO: CAMILA LANGE
RUA: RUA CAPITÃO JOSÉ GALO
BAIRRO: PARQUE ALIANÇA
CIDADE: RIBEIRÃO PIRES – SP

DATA	DESCRIÇÃO	DESENHISTA

RESPONSÁVEL TÉCNICO: DELTA TOPOGRAFIA E PROJETOS CREA: 1941219			
LEVANTAMENTO: JUNIOR	CÁLCULO: MESSIAS	DESENHO: MESSIAS	
NOME DO ARQUIVO: DE=TOP-108_001-00			FOLHA: 01/01
ESCALA: 1/500	DATA: 00	FORMATO: A1	REV:

APÊNDICE B – Resultados da caracterização granulométrica do solo superficial.

Tabela B.1 – Caracterização granulométrica do solo superficial

Amostra	Argila (< 0,002 mm)	Silte (0,053 - 0,002 mm)	Areia Total (2,00 - 0,053 mm)	Classificação textural
		————— % —————		
H1-1	15,1	22,2	62,7	Franco-arenosa
H1-2	15,0	24,7	60,3	Franco-arenosa
H1-3	20,0	30,4	49,6	Franca
H1-4	17,6	26,2	56,2	Franco-arenosa
H1-5	20,1	22,5	57,4	Franco-argiloarenosa
H1-6	30,1	12,8	57,1	Franco-argiloarenosa
H1-7	12,6	20,8	66,6	Franco-arenosa
H1-8	25,1	27,0	47,9	Franco-argiloarenosa
H1-9	15,0	34,5	50,5	Franca
H1-10	12,5	35,0	52,5	Franco-arenosa
H2-1	22,6	21,5	55,9	Franco-argiloarenosa
H2-2	30,1	17,0	52,9	Franco-argiloarenosa
H2-3	12,6	24,4	63,0	Franco-arenosa
H2-4	22,6	20,0	57,4	Franco-argiloarenosa
H2-5	20,1	23,1	56,8	Franco-argiloarenosa
H2-6	12,5	26,4	61,1	Franco-arenosa
H2-7	12,6	21,6	65,8	Franco-arenosa
H2-8	12,5	35,1	52,4	Franco-arenosa
H2-9	27,7	13,7	58,6	Franco-argiloarenosa

APÊNDICE B – Continuação.

Tabela B.1 – Caracterização granulométrica do solo superficial

Amostra	Argila (< 0,002 mm)	Silte (0,053 - 0,002 mm)	Areia Total (2,00 - 0,053 mm)	Classificação textural
		%		
H2-10	22,6	18,1	59,3	Franco-argiloarenosa
H3-1	5,0	16,5	78,5	Areia-franca
H3-2	10,0	32,8	57,2	Franco-arenosa
H3-3	10,0	45,4	44,6	Franca
H3-4	20,1	28,0	51,9	Franca ou Franco-argiloarenosa
H3-5	20,0	34,4	45,6	Franca
H3-6	32,6	20,5	46,9	Franco-argiloarenosa
H3-7	15,0	22,9	62,1	Franco-arenosa
H3-8	17,5	29,3	53,2	Franco-arenosa
H3-9	12,5	25,6	61,9	Franco-arenosa
H3-10	17,6	20,5	61,9	Franco-arenosa
H4-1	17,6	26,5	55,9	Franco-arenosa
H4-2	17,6	16,5	65,9	Franco-arenosa
H4-3	10,0	49,4	40,6	Franca
H4-4	30,2	10,4	59,4	Franco-argiloarenosa
H4-5	10,1	41,4	48,5	Franca
H5-1	22,6	23,4	54,0	Franco-argiloarenosa
H5-2	30,3	11,7	58,0	Franco-argiloarenosa
H5-3	20,1	27,6	52,3	Franco-argiloarenosa
H5-4	30,3	23,6	46,1	Franco-argiloarenosa
H5-5	15,1	18,2	66,7	Franco-arenosa

APÊNDICE C – Resultados da caracterização química do solo superficial.

Tabela C.1 – Caracterização química do solo superficial

Amostra	M.O g dm ⁻³	pH	H+Al mmolc dm ⁻³	P mg dm ⁻³	K mmolc dm ⁻³	Ca mmolc dm ⁻³	Mg mmolc dm ⁻³	S.B. mmolc dm ⁻³	C.T.C mmolc dm ⁻³	V% %
H1-1	18	7	9	38	1,4	269	14	284,4	293,4	97
H1-2	11	7,7	7	18	1,5	247	21	269,5	276,5	97
H1-3	7	7,7	7	9	1,2	121	11	133,2	140,2	95
H1-4	7	7,6	7	10	1,5	200	16	217,5	224,5	97
H1-5	13	7,6	8	10	1,7	238	27	266,7	274,7	97
H1-6	12	7,6	8	49	1,5	233	23	257,5	265,5	97
H1-7	7	7,9	6	39	2,1	361	43	406,1	412,1	99
H1-8	9	5,1	28	2	1,3	38	7	46,3	74,3	62
H1-9	7	4,5	18	2	1	23	5	29	47	62
H1-10	7	4,6	16	2	1,4	23	5	29,4	45,4	65
H2-1	9	7,3	7	13	1,7	216	21	238,7	245,7	97
H2-2	10	7,4	8	14	1,3	146	13	160,3	168,3	95
H2-3	8	7,6	7	84	1,2	269	30	300,2	307,2	98
H2-4	10	7,5	9	21	1,4	134	14	149,4	158,4	94
H2-5	15	7,6	8	23	11,6	333	21	355,6	363,6	98
H2-6	7	7,7	7	14	1,3	177	16	194,3	201,3	97
H2-7	8	7,7	7	11	1,2	240	21	262,2	269,2	97
H2-8	9	7,6	8	5	1,3	86	11	98,3	106,3	92
H2-9	21	7,6	8	77	1,4	315	24	340,4	348,4	98
H2-10	26	7,5	8	25	1,4	337	22	360,4	368,4	98
H3-1	12	7,5	8	30	1,4	112	12	125,4	133,4	94
H3-2	9	7,7	7	17	1,2	196	24	221,2	228,2	97

APÊNDICE C – Continuação.

Tabela C.1 – Caracterização química do solo superficial

Amostra	M.O g dm ⁻³	pH	H+Al mmolc dm ⁻³	P mg dm ⁻³	K mmolc dm ⁻³	Ca mmolc dm ⁻³	Mg mmolc dm ⁻³	S.B. mmolc dm ⁻³	C.T.C mmolc dm ⁻³	V% %
H1-1	18	7	9	38	1,4	269	14	284,4	293,4	97
H3-3	6	7,4	7	3	1,8	69	17	87,8	94,8	93
H3-4	8	7,4	10	27	1,3	106	17	124,3	134,3	93
H3-5	8	7,5	8	5	1,2	124	23	148,2	156,2	95
H3-6	24	7,4	10	23	1,4	174	18	193,4	203,4	95
H3-7	8	7,3	9	4	1,1	54	12	67,1	76,1	88
H3-8	9	7,4	7	16	1,2	200	15	216,2	223,2	97
H3-9	8	7,4	7	39	1,1	269	23	293,1	300,1	98
H3-10	19	7,5	8	25	1	370	30	401	409	98
H4-1	7	7,7	7	6	1,2	132	28	161,2	168,2	96
H4-2	23	7,7	7	59	1,4	500	50	551,4	558,4	99
H4-3	7	7,8	6	8	1	156	13	170	176	97
H4-4	9	7,7	7	18	1	323	34	358	365	98
H4-5	7	7,7	7	8	1,1	262	27	290,1	297,1	98
H5-1	10	7,8	6	13	0,9	175	22	197,9	203,9	97
H5-2	16	7,7	9	16	0,8	174	22	196,8	205,8	96
H5-3	10	7,7	7	15	1,4	272	27	300,4	307,4	98
H5-4	15	7,6	9	22	1,2	179	17	197,2	206,2	96
H5-5	16	7,6	7	23	2,2	510	59	571,2	578,2	99

APÊNDICE D – Resultados das determinações dos elementos por FRX no solo superficial

Tabela D.1 – Resultados das determinações por FRX das amostras de solo superficial

<i>Amostra</i>	H1-1	H1-2	H1-3	H1-4	H1-5	H1-6
(%)						
SiO₂	66,57	63,67	66,82	65,29	63,47	62,66
TiO₂	0,649	0,712	0,184	0,607	0,693	0,400
Al₂O₃	16,58	18,69	22,06	19,70	19,14	22,18
Fe₂O₃	4,91	5,37	2,00	4,68	5,18	3,62
MnO	0,053	0,041	0,068	0,038	0,033	0,028
MgO	0,32	0,41	0,13	0,30	0,40	0,25
CaO	1,29	1,88	0,36	0,81	1,30	1,02
Na₂O	0,25	0,28	0,10	0,20	0,21	0,19
K₂O	2,17	2,11	0,58	1,75	1,71	0,68
P₂O₅	0,162	0,078	0,000	0,036	0,052	0,141
PF(1000°C)	6,66	6,81	7,87	6,66	7,58	8,89
(µg g ⁻¹)						
As	8,2	6,6	3,7	5,1	4,8	6,0
Ba	472	453	104	391	385	201
Cr	66	55	6,4	40	49	19
Cu	73	28,5	2,6	16,6	19,4	6,7
Ga	17,0	19,9	26,7	22,4	20,0	22,1
Mo	2,0	<1	<1	<1	<1	1,6
Nb	19,0	20,5	23,1	23,5	22,6	22,6
Ni	22,9	10,8	<3	9,3	10,8	<3
Pb	36	28,7	44	44	30	38
Rb	77	61	41	59	56	33
*S	2161	387	97	153	1277	282
Sr	82	82	16,4	49	58	51
Th	15,0	14,0	27,4	20,4	15,5	30,8
V	76	85	13,5	69	77	29,1
Y	23,0	27,3	21,5	27,4	29,2	18,7
Zn	97	35	22,6	40	45	42
Zr	296	312	157	282	281	275

*Para o enxofre (S) o valor obtido é apenas informativo.

APÊNDICE D – Continuação.

Tabela D.1 – Resultados das determinações por FRX das amostras de solo superficial

<i>Amostra</i>	H1-7	H1-8	H1-9	H1-10	H2-1	H2-2
(%)						
SiO₂	66,80	55,36	56,88	58,98	63,77	66,59
TiO₂	0,497	0,991	0,967	0,916	0,724	0,635
Al₂O₃	15,55	24,65	23,39	22,44	19,73	19,51
Fe₂O₃	3,68	8,53	9,48	8,77	5,51	4,15
MnO	0,042	0,024	0,036	0,076	0,039	0,021
MgO	0,74	0,19	0,22	0,20	0,32	0,20
CaO	3,79	0,04	0,02	0,03	0,97	0,51
Na₂O	0,38	0,39	0,42	0,37	0,29	0,20
K₂O	2,30	1,88	2,45	2,20	1,88	1,01
P₂O₅	0,074	0,058	0,075	0,066	0,042	0,048
PF(1000°C)	6,20	8,16	6,41	6,25	6,82	7,21
(µg g ⁻¹)						
As	6,3	15,0	14,8	12,0	3,6	14,6
Ba	462	431	580	589	418	228
Cr	37	79	97	84	88	75
Cu	15,2	21,7	27,0	28,1	20,7	13,5
Ga	17,2	29,0	28,7	28,1	21,4	22,4
Mo	<1	1,1	<1	<1	4,1	4,2
Nb	20,6	24,4	23,9	22,5	22,9	24,6
Ni	9,4	23,7	30	33	25,4	18,4
Pb	32	25,5	33	44	211	89
Rb	90	44	56	52	57	36
*S	429	350	263	242	373	216
Sr	152	22,2	26,6	26,5	64	34
Th	13,9	17,2	13,0	12,1	13,2	18,1
V	60	129	132	130	96	67
Y	27,7	33	34	32	27,6	22,4
Zn	52	32	37	38	46	33
Zr	260	307	248	234	293	281

*Para o enxofre (S) o valor obtido é apenas informativo.

APÊNDICE D – Continuação.

Tabela D.1 – Resultados das determinações por FRX das amostras de solo superficial

<i>Amostra</i>	H2-3	H2-4	H2-5	H2-6	H2-7	H2-8
(%)						
SiO₂	66,63	65,66	61,03	66,09	61,80	59,72
TiO₂	0,647	0,769	0,792	0,829	0,777	0,861
Al₂O₃	17,76	20,40	21,05	20,07	20,91	22,30
Fe₂O₃	4,92	4,15	5,84	5,25	6,02	7,43
MnO	0,032	0,032	0,046	0,057	0,061	0,040
MgO	0,45	0,23	0,38	0,27	0,40	0,33
CaO	1,56	0,50	1,65	0,65	0,94	0,25
Na₂O	0,23	0,22	0,33	0,19	0,31	0,24
K₂O	1,72	1,36	2,26	1,94	2,66	3,02
P₂O₅	0,076	0,048	0,074	0,047	0,094	0,056
PF(1000°C)	5,99	6,69	6,72	4,63	6,18	5,84
(µg g ⁻¹)						
As	6,0	4,2	8,0	<3	4,2	7,3
Ba	400	326	493	477	631	669
Cr	73	61	82	78	83	96
Cu	23,2	16,5	24,3	18,4	27,2	36
Ga	17,6	21,6	22,9	19,7	23,4	26,4
Mo	2,9	2,8	3,5	3,2	3,5	2,6
Nb	17,3	19,6	21,9	19,9	21,5	21,4
Ni	18,6	12,4	21,5	24,0	29,3	31
Pb	105	35	34	41	37	33
Rb	52	35	62	43	67	71
*S	226	344	387	125	298	122
Sr	57	33	73	31	51	38
Th	11,4	17,2	13,2	16,4	15,0	11,4
V	82	74	113	86	101	124
Y	31	26,6	31	31	29,1	35
Zn	46	26,8	30	24,1	47	33
Zr	287	355	298	436	278	275

*Para o enxofre (S) o valor obtido é apenas informativo.

APÊNDICE D – Continuação.

Tabela D.1 – Resultados das determinações por FRX das amostras de solo superficial

<i>Amostra</i>	H2-9	H2-10	H3-1	H3-2	H3-3	H3-4
(%)						
SiO₂	67,72	64,21	76,13	65,38	57,44	63,99
TiO₂	0,600	0,580	0,378	0,660	0,889	0,667
Al₂O₃	17,70	18,03	12,15	18,55	23,43	24,03
Fe₂O₃	2,61	3,65	2,74	6,05	8,16	3,51
MnO	0,021	0,030	0,035	0,082	0,048	0,019
MgO	0,35	0,44	0,31	0,33	0,27	0,22
CaO	1,47	2,58	0,89	0,84	0,13	0,30
Na₂O	0,21	0,19	0,76	0,39	0,21	0,17
K₂O	0,87	1,12	2,41	2,54	2,67	1,52
P₂O₅	0,144	0,092	0,112	0,068	0,044	0,055
PF(1000°C)	8,32	9,01	3,60	5,37	6,79	5,54
(µg g ⁻¹)						
As	8,9	3,4	7,7	5,0	6,2	<3
Ba	213	270	540	682	662	330
Cr	54	40	27,8	63	85	41
Cu	12,5	15,1	32	34	24,1	12,5
Ga	21,8	17,7	14,7	22,0	30	27,1
Mo	5,1	<1	<1	<1	<1	<1
Nb	24,9	23,4	17,4	19,9	23,7	24,3
Ni	19,9	10,4	9,9	8,7	6,4	6,2
Pb	28,4	35	164	59	40	26,4
Rb	38	48	96	74	63	50
*S	316	494	996	302	213	183
Sr	74	93	124	68	34	27,0
Th	18,3	22,4	13,0	11,6	12,2	23,4
V	47	55	46	97	128	62
Y	21,5	19,8	21,7	32	38	20,1
Zn	55	50	84	65	20,6	32
Zr	318	283	270	256	282	355

*Para o enxofre (S) o valor obtido é apenas informativo.

APÊNDICE D – Continuação

Tabela D.1 – Resultados das determinações por FRX das amostras de solo superficial

<i>Amostra</i>	H3-5	H3-6	H3-7	H3-8	H3-9	H3-10
(%)						
SiO₂	56,78	57,18	65,43	63,52	63,97	63,23
TiO₂	0,911	0,942	0,708	0,738	0,522	0,617
Al₂O₃	24,13	22,49	20,47	19,79	20,40	18,17
Fe₂O₃	7,54	6,77	5,33	6,02	4,51	3,56
MnO	0,128	0,030	0,044	0,033	0,020	0,040
MgO	0,27	0,39	0,21	0,29	0,49	0,61
CaO	0,32	0,93	0,12	0,80	1,28	3,51
Na₂O	0,33	0,29	0,25	0,29	0,32	0,25
K₂O	2,19	1,85	1,99	2,19	2,53	1,49
P₂O₅	0,033	0,137	0,054	0,064	0,073	0,093
PF(1000°C)	7,57	9,06	5,51	6,43	6,04	8,39
(µg g ⁻¹)						
As	5,2	9,0	8,5	6,3	6,8	3,7
Ba	574	385	466	486	515	325
Cr	83	65	57	64	50	46
Cu	32	34	24,1	24,2	23,3	16,7
Ga	29,1	20,6	21,1	22,8	19,6	18,3
Mo	<1	1,0	<1	<1	<1	<1
Nb	24,3	22,3	20,5	19,9	20,2	22,7
Ni	18,2	8,3	9,2	7,6	14,1	11,4
Pb	52	87	34	31	51	37
Rb	59	52	54	58	86	66
*S	312	445	265	231	189	434
Sr	30	46	25,1	47	84	107
Th	13,9	17,9	13,6	13,0	11,4	18,9
V	145	106	90	100	73	62
Y	33	33	28,4	31	20,4	25,7
Zn	37	56	18,8	36	45	65
Zr	261	313	317	282	147	294

*Para o enxofre (S) o valor obtido é apenas informativo.

APÊNDICE D – Continuação.

Tabela D.1 – Resultados das determinações por FRX das amostras de solo superficial

<i>Amostra</i>	H4-1	H4-2	H4-3	H4-4	H4-5	H5-1
(%)						
SiO₂	65,76	65,93	56,29	62,81	59,08	65,39
TiO₂	0,729	0,470	0,876	0,705	0,744	0,558
Al₂O₃	19,27	13,89	23,87	19,82	20,69	19,41
Fe₂O₃	5,70	3,34	7,98	4,26	6,74	4,08
MnO	0,089	0,033	0,067	0,048	0,092	0,093
MgO	0,23	0,58	0,36	0,63	0,43	0,35
CaO	0,34	5,06	0,45	2,54	1,35	0,56
Na₂O	0,21	0,30	0,25	0,17	0,34	0,15
K₂O	1,30	1,43	3,29	1,12	2,57	0,94
P₂O₅	0,014	0,093	0,048	0,062	0,047	0,056
PF(1000°C)	6,43	8,83	6,65	7,70	7,77	8,36
(µg g ⁻¹)						
As	<3	3,8	9,2	<3	<3	<3
Ba	308	373	786	328	567	277
Cr	47	33	95	46	106	96
Cu	19,5	15,0	25,5	11,7	41	34
Ga	21,7	14,6	33	17,5	26,1	21,9
Mo	<1	<1	<1	1,7	<1	5,8
Nb	22,2	18,9	22,2	23,5	21,2	27,8
Ni	12,8	6,6	8,6	9,7	28,8	38
Pb	32	49	50	28,8	45	42
Rb	39	53	79	66	82	235
*S	346	673	195	338	2008	197
Sr	22,0	180	54	92	66	46
Th	12,3	15,1	11,5	37	14,2	32
V	89	59	143	69	127	67
Y	29,9	23,1	38	15,4	25,2	12,8
Zn	22,9	56	31	31	77	60
Zr	254	266	239	363	218	274

*Para o enxofre (S) o valor obtido é apenas informativo.

APÊNDICE D – Continuação.

Tabela D.1 – Resultados das determinações por FRX das amostras de solo superficial

<i>Amostra</i>	H5-2	H5-3	H5-4	H5-5
(%)				
SiO₂	65,05	60,36	49,74	64,50
TiO₂	0,684	0,807	1,330	0,656
Al₂O₃	19,18	20,70	25,82	15,11
Fe₂O₃	4,12	6,18	9,16	3,86
MnO	0,019	0,039	0,032	0,036
MgO	0,24	0,47	0,29	0,98
CaO	0,70	1,53	0,72	4,78
Na₂O	0,16	0,31	0,26	0,43
K₂O	0,63	2,24	1,64	1,71
P₂O₅	0,062	0,067	0,082	0,106
PF(1000°C)	9,17	7,37	10,97	7,72
(µg g ⁻¹)				
As	6,2	8,3	15,4	5,2
Ba	170	468	357	421
Cr	65	90	114	71
Cu	12,6	25,2	17,4	60
Ga	20,6	21,9	32	14,9
Mo	4,8	4,1	4,5	4,3
Nb	26,8	22,3	26,7	22,0
Ni	20,0	32	23,3	26,9
Pb	26,6	41	23	80
Rb	32	70	44	76
*S	254	406	427	967
Sr	40	74	33	141
Th	29,7	13,8	21,0	16,3
V	73	101	153	61
Y	18,0	31	39	23,5
Zn	51	346	39	166
Zr	383	280	402	282

*Para o enxofre (S) o valor obtido é apenas informativo.

APÊNDICE E – Resultados das determinações dos elementos por INAA no solo superficial

Tabela E.1 – Resultados das determinações por INNA das amostras de solo superficial

Amostra	H1-1	H1-2	H1-3	H1-4	H1-5	H1-6	H1-7	H1-8	H1-9	H1-10
As (mg kg ⁻¹)	7,78	5,86	5,32	6,48	5,11	7,01	6,50	16,5	16,8	16,3
Ba (mg kg ⁻¹)	531	472	149	371	327	205	475	424	575	592
Ce (mg kg ⁻¹)	106	87	119	169	62	126	91	52	51	57
Co (mg kg ⁻¹)	7,5	6,0	2,0	6,8	3,5	3,6	5,4	5,2	8,2	17,3
Cr (mg kg ⁻¹)	183	52	7,4	40	47	16	42	75	87	81
Cs (mg kg ⁻¹)	3,45	2,57	2,32	3,87	2,24	3,46	6,40	3,62	2,41	2,57
Eu (mg kg ⁻¹)	0,75	0,51	0,10	0,45	0,42	0,53	0,78	0,41	0,50	0,52
Fe (%)	3,81	3,99	1,60	3,58	3,54	2,42	2,73	5,88	6,30	6,61
Hf (mg kg ⁻¹)	8,9	9,7	5,1	8,7	8,0	8,8	7,8	8,9	7,2	6,8
La (mg kg ⁻¹)	29,5	13,0	10,1	17,7	12,2	43,2	34,2	9,4	10,2	10,5
Lu (mg kg ⁻¹)	0,52	0,58	0,46	0,56	0,63	0,45	0,51	0,69	0,69	0,70
Nd (mg kg ⁻¹)	21,4	16,8	5,87	9,68	8,20	50,2	28,4	5,90	<0,005	27,3
U (mg kg ⁻¹)	3,9	3,4	5,1	4,6	3,6	7,5	4,2	4,5	5,5	5,4
Th (mg kg ⁻¹)	17,7	16,2	21,2	21,1	13,5	20,4	15,9	18,0	17,3	17,3
Rb (mg kg ⁻¹)	73	66	37	61	45	31	87	45	48	49
Sc (mg kg ⁻¹)	13	15	6,7	13	12	6,1	10	18	20	22
Sm (mg kg ⁻¹)	4,6	2,3	2,1	3,0	2,3	5,4	5,8	2,2	2,5	2,3
Ta (mg kg ⁻¹)	1,4	1,4	4,5	2,0	1,5	3,5	1,7	1,8	1,6	1,6
Tb (mg kg ⁻¹)	0,77	0,56	0,49	0,45	0,58	0,89	1,1	1,1	0,88	0,91
Yb (mg kg ⁻¹)	3,5	3,7	2,8	3,8	4,0	2,8	3,5	5,0	4,6	4,9
Zn (mg kg ⁻¹)	110	41	19	48	34	42	55	44	43	45
Zr (mg kg ⁻¹)	283	285	143	239	243	274	249	242	222	247

APÊNDICE E – Continuação.

Tabela E.1 – Resultados das determinações por INNA das amostras de solo superficial

Amostra	H2-1	H2-2	H2-3	H2-4	H2-5	H2-6	H2-7	H2-8	H2-9	H2-10
As (mg kg ⁻¹)	9,87	19,1	8,36	5,76	11,6	3,98	5,47	7,96	8,44	3,81
Ba (mg kg ⁻¹)	407	256	452	361	562	462	618	601	223	282
Ce (mg kg ⁻¹)	77	77	65	147	85	108	132	109	58	96
Co (mg kg ⁻¹)	7,2	3,1	5,0	3,6	5,7	7,2	9,1	11,7	3,2	4,9
Cr (mg kg ⁻¹)	89	87	75	63	91	69	80	94	56	37
Cs (mg kg ⁻¹)	11,3	15,5	8,40	8,05	12,2	1,40	2,67	2,31	3,49	3,74
Eu (mg kg ⁻¹)	0,45	0,47	0,76	0,74	0,56	0,49	0,60	0,77	0,65	0,64
Fe (%)	4,16	3,44	3,79	3,27	4,60	3,82	4,39	5,50	1,93	2,58
Hf (mg kg ⁻¹)	8,6	10,4	8,8	11	9,5	13	7,4	8,4	10	9,1
La (mg kg ⁻¹)	11,8	22,0	28,1	21,0	17,1	11,2	22,0	25,3	28,1	28,4
Lu (mg kg ⁻¹)	0,61	0,56	0,58	0,61	0,62	0,70	0,57	0,70	0,42	0,43
Nd (mg kg ⁻¹)	10,6	15,1	18,2	41,7	19,9	9,18	19,4	22,7	21,7	24,4
U (mg kg ⁻¹)	3,9	6,6	4,7	7,5	5,8	5,8	4,6	5,3	6,6	5,1
Th (mg kg ⁻¹)	15,1	18,1	14,9	17,2	16,6	18,9	17,1	18,0	14,7	19,8
Rb (mg kg ⁻¹)	61	45	59	44	68	52	86	93	47	68
Sc (mg kg ⁻¹)	15	11	14	14	18	13	17	20	7,4	9,2
Sm (mg kg ⁻¹)	3,8	5,0	6,6	6,9	4,8	2,6	3,7	3,8	4,8	4,5
Ta (mg kg ⁻¹)	1,4	3,4	1,4	2,4	1,6	1,8	1,8	1,5	3,4	2,0
Tb (mg kg ⁻¹)	0,60	0,74	0,79	0,70	0,56	0,66	0,81	1,0	0,61	0,54
Yb (mg kg ⁻¹)	4,6	4,0	4,2	4,4	4,3	4,5	3,8	4,8	2,6	2,7
Zn (mg kg ⁻¹)	54	40	<3,7	37	38	26	55	44	62	49
Zr (mg kg ⁻¹)	241	292	241	322	332	414	235	249	343	288

APÊNDICE E – Continuação.

Tabela E.1 – Resultados das determinações por INNA das amostras de solo superficial

Amostra	H3-1	H3-2	H3-3	H3-4	H3-5	H3-6	H3-7	H3-8	H3-9	H3-10
As (mg kg ⁻¹)	8,26	8,43	10,1	4,65	9,72	14,9	14,2	9,90	12,3	6,85
Ba (mg kg ⁻¹)	541	636	639	397	598	350	443	486	483	279
Ce (mg kg ⁻¹)	100	49	49	92	440	33	82	106	72	89
Co (mg kg ⁻¹)	4,1	5,2	5,2	2,9	30,0	3,9	5,6	3,2	3,8	7,0
Cr (mg kg ⁻¹)	28	83	84	39	88	62	58	62	45	38
Cs (mg kg ⁻¹)	4,25	1,59	1,60	3,32	2,07	3,55	2,01	1,77	3,82	4,68
Eu (mg kg ⁻¹)	0,72	0,44	0,44	0,47	0,43	0,44	0,46	0,49	0,67	0,68
Fe (%)	2,09	6,04	6,06	2,59	5,88	4,32	3,93	4,47	3,37	2,52
Hf (mg kg ⁻¹)	8,3	7,8	7,8	11	7,9	8,8	9,6	7,9	4,2	9,1
La (mg kg ⁻¹)	33,4	19,6	8,3	27,8	7,0	15,2	14,7	12,5	34,3	29,5
Lu (mg kg ⁻¹)	0,46	0,66	0,74	0,47	0,62	0,58	0,59	0,57	0,40	0,45
Nd (mg kg ⁻¹)	34,0	13,9	<0,005	20,0	12,3	17,8	6,72	12,3	15,4	24,0
U (mg kg ⁻¹)	5,2	5,1	6,3	7,1	4,9	4,0	4,6	3,9	3,8	5,0
Th (mg kg ⁻¹)	13,2	19,2	19,3	21,6	17,5	14,4	14,9	16,0	10,9	18,4
Rb (mg kg ⁻¹)	88	69	69	53	60	47	56	58	87	64
Sc (mg kg ⁻¹)	7,2	24	24	12	23	14	16	17	13	10
Sm (mg kg ⁻¹)	5,9	3,9	2,1	4,5	2,4	2,4	2,3	2,7	3,0	3,4
Ta (mg kg ⁻¹)	1,3	1,7	1,7	2,7	1,8	1,9	1,6	1,2	1,3	1,9
Tb (mg kg ⁻¹)	0,63	0,54	0,54	0,67	0,76	0,69	0,74	0,62	0,55	0,75
Yb (mg kg ⁻¹)	3,0	4,3	4,7	3,0	4,2	4,3	4,2	4,1	3,1	3,3
Zn (mg kg ⁻¹)	77	18	18	39	43	63	28	44	49	65
Zr (mg kg ⁻¹)	255	203	203	256	197	277	295	287	173	339

APÊNDICE E – Continuação.

Tabela E.1 – Resultados das determinações por INNA das amostras de solo superficial

Amostra	H4-1	H4-2	H4-3	H4-4	H4-5	H5-1	H5-2	H5-3	H5-4	H5-5
As (mg kg ⁻¹)	4,22	5,05	10,08	3,77	3,59	3,05	5,01	8,69	12,8	4,67
Ba (mg kg ⁻¹)	285	426	790	356	584	277	217	466	354	397
Ce (mg kg ⁻¹)	133	87	48	130	134	194	82	86	60	77
Co (mg kg ⁻¹)	8,1	3,8	9,3	7,1	19,7	17,2	2,9	7,5	5,5	4,2
Cr (mg kg ⁻¹)	45	33	92	42	103	102	67	88	92	60
Cs (mg kg ⁻¹)	1,40	1,90	1,71	4,18	1,81	40,1	3,23	4,83	2,02	4,25
Eu (mg kg ⁻¹)	0,35	0,74	0,52	0,86	0,51	0,81	0,62	0,62	0,44	0,69
Fe (%)	4,35	2,57	6,15	2,94	5,45	3,59	3,25	4,48	5,78	2,67
Hf (mg kg ⁻¹)	8,5	8,4	7,1	13	6,6	13	13	9,2	11	8,1
La (mg kg ⁻¹)	7,2	37,2	11,3	26,9	7,0	30,1	27,0	18,5	10,6	34,5
Lu (mg kg ⁻¹)	0,58	0,45	0,73	0,40	0,65	0,41	0,40	0,61	0,74	0,40
Nd (mg kg ⁻¹)	7,60	39,7	10,5	37,2	6,09	24,1	21,4	22,3	7,02	27,5
U (mg kg ⁻¹)	2,9	3,4	5,7	6,4	4,6	18,0	6,4	4,0	5,4	3,9
Th (mg kg ⁻¹)	12,8	15,0	21,7	30,0	16,5	33,9	27,9	14,7	19,1	16,2
Rb (mg kg ⁻¹)	38	52	76	58	77	233	36	65	43	71
Sc (mg kg ⁻¹)	14	8,7	26	11	22	14	9,0	16	15	7,3
Sm (mg kg ⁻¹)	2,1	7,4	3,0	5,6	2,5	5,5	5,2	4,1	3,2	5,2
Ta (mg kg ⁻¹)	1,5	1,5	2,4	2,4	1,6	15	3,3	2,1	2,2	1,6
Tb (mg kg ⁻¹)	0,65	0,84	1,0	0,71	0,63	0,80	0,48	0,67	0,76	0,76
Yb (mg kg ⁻¹)	4,1	3,1	5,0	2,3	4,3	2,7	2,4	4,1	5,0	2,6
Zn (mg kg ⁻¹)	29	66	40	35	127	72	65	352	47	151
Zr (mg kg ⁻¹)	146	293	151	328	206	340	359	234	263	276