

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DINÂMICA DOS OCEANOS E DA TERRA
DOUTORADO EM DINÂMICA DOS OCEANOS E DA TERRA

PRISCILLA SOARES DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE GEOAMBIENTAL DOS SOLOS
PRESENTES NOS PARQUES E JARDINS PÚBLICOS DA REGIÃO
METROPOLITANA DO RIO DE JANEIRO**

NITERÓI - RJ

2019

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DINÂMICA DOS OCEANOS E
DA TERRA

DOUTORADO EM DINÂMICA DOS OCEANOS E DA TERRA

PRISCILLA SOARES DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE GEOAMBIENTAL DOS SOLOS
URBANOS DA REGIÃO METROPOLITANA DO RIO DE JANEIRO**

NITERÓI - RJ

2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CENTRO DE ESTUDOS GERAIS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
LABORATÓRIO DE GEOLOGIA MARINHA – LAGEMAR
PÓS-GRADUAÇÃO EM DINÂMICA DOS OCEANOS E DA TERRA**

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE GEOAMBIENTAL DOS SOLOS
URBANOS DA REGIÃO METROPOLITANA DO RIO DE JANEIRO**

**Tese apresentada ao curso de Pós-graduação em Geologia e Geofísica Marinha da
Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção de grau de
doutor. Área de concentração: Dinâmica dos Oceanos e da Terra.**

**Orientador:
Prof. Dr. José Antônio Baptista Neto**

**Co-Orientador
Dr. Carlos Marclei Arruda Rangel**

Niterói – RJ

2019

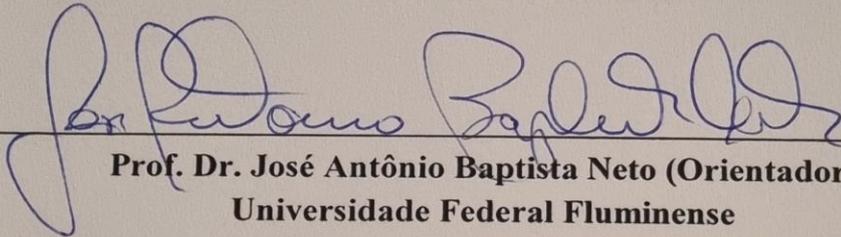
Priscilla Soares de Oliveira

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE GEOAMBIENTAL DOS SOLOS
URBANOS DA REGIÃO METROPOLITANA DO RIO DE
JANEIRO**

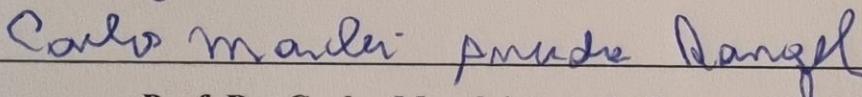
Tese apresentada ao curso de Pós-graduação em Geologia e Geofísica Marinha da
Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção de grau de
doutor. Área de concentração: Dinâmica dos Oceanos e da Terra.

Aprovada em: 30/04/2019

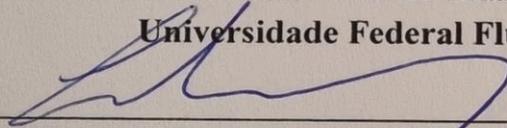
BANCA EXAMINADORA



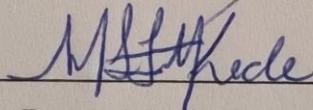
Prof. Dr. José Antônio Baptista Neto (Orientador)
Universidade Federal Fluminense



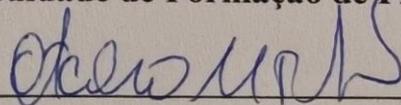
Prof. Dr. Carlos Marclei Arruda Rangel (Co-Orientador)
Universidade Federal Fluminense



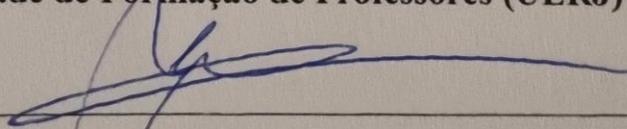
Prof. Dr. Estefan Monteiro Fonseca
Universidade Federal Fluminense



Prof(a). Dr(a). Maria Luiza Félix Marques Kede
Faculdade de Formação de Professores (UERJ)



Prof. Dr. Otávio Miguez da Rocha Leão
Faculdade de Formação de Professores (UERJ)



Prof. Dr. Gustavo Vaz de Melo
Universidade Federal Fluminense

Ficha catalográfica automática - SDC/BIG
Gerada com informações fornecidas pelo autor

O48a Oliveira, Priscilla Soares de
Avaliação da qualidade geoambiental dos solos presentes
nos parques e jardins públicos da região metropolitana do
Rio de Janeiro / Priscilla Soares de Oliveira ; José Antônio
Baptista Neto, orientador ; Carlos Marclei Arruda Rangel,
coorientador. Niterói, 2019.
96 p. : il.

Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Niterói,
2019.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGDOT.2019.d.05489132779>

1. Análise de solos. 2. Metais pesados. 3.
Biodisponibilidade. 4. Risco a saúde humana. 5. Produção
intelectual. I. Baptista Neto, José Antônio, orientador. II.
Arruda Rangel, Carlos Marclei, coorientador. III. Universidade
Federal Fluminense. Instituto de Geociências. IV. Título.

CDD -

AGRADECIMENTOS

À família e aos amigos pelo apoio e incentivo em todos os momentos;

À Universidade Federal Fluminense e ao Laboratório de Sedimentologia da Universidade Federal Fluminense (Lagemar), pela oportunidade concedida de fazer o doutorado e de realizar as análises para o desenvolvimento desta pesquisa;

Ao professor José Antônio Baptista Neto pelo apoio e orientação na realização deste e de outros trabalhos; ao professor Carlos Marclei Arruda Rangel, por mais uma co-orientação e ajuda no desenvolvimento da pesquisa.

Aos professores Estefan Monteiro da Fonseca, Maria Luiza Félix Marques Kede, Otávio Miguez da Rocha Leão e Gustavo Vaz de Melo por aceitarem o convite para participar da minha banca examinadora e contribuírem com seus conhecimentos para o meu trabalho.

A Paula Ferreira Falheiro Abuchacra, Valquíria Maria Aguiar e ao Rodrigo Coutinho Abuchacra que muito me ajudaram durante este processo de análise das amostras.

Agradeço a todos que estiveram envolvidos de alguma forma com o desenvolvimento deste estudo.

RESUMO

Os metais pesados naturalmente estão presentes em solos, mesmo que apresentando baixíssimas concentrações, porém o aumento no teor destes componentes pode apresentar efeitos significativos sobre a qualidade ambiental. As fontes de poluição em áreas urbanas são em grande parte de atividades antrópicas. Os resultados deste estudo indicaram que os solos dos jardins e parques públicos dos três municípios localizados na região metropolitana do Rio de Janeiro, apresentaram solos como de textura franco. As concentrações mostraram que os elementos Cd, Cr, Cu, Ni e Pb foram superiores ao background estipulado na literatura, bem como ao valor de referência adotado pelo Conama 2009 na maioria dos pontos. Ao analisar o fator de contaminação, foi possível perceber que há uma elevado índice de contaminação por Cd e Pb nos pontos estudados. O fator de mobilidade mostrou que dentre os três municípios estudados foi possível observar que em São Gonçalo o Zn foi o elemento que apresentou maior mobilidade. Enquanto nos municípios de Niterói e Rio de Janeiro os elementos que mais se destacaram foram o Cd e o Pb. O grau de mobilidade também evidenciou que ocorre uma forte ligação entre a presença dos metais no solo com as atividades antrópicas que ocorrem na região. O fator de bioacumulação mostrou que as minhocas tendem a bioacumular os metais por diferentes vias e com distintos teores, podendo ser influenciada pelas características do seu organismo, bem como os processos que ocorrem no solo. Quanto ao risco à saúde humana, constatou-se que as crianças estão mais propensas aos riscos não carcinogênicos que os adultos. A principal via de exposição dos elementos para as crianças foi a ingestão, enquanto para os adultos a inalação. Os elementos que mais se destacaram foram o Cd e o Pb. No entanto, mesmo que os HQ dos outros elementos tenham sido baixos, não se pode negligenciar a presença destes elementos nas áreas estudadas e o futuro risco a saúde humana que estes elementos podem se tornar.

Palavras Chaves: Análise de solos, metais pesados, biodisponibilidade e risco a saúde humana.

ABSTRACT

Naturally occurring heavy metals are present in soils, even though they have very low concentrations, but the increase in the content of these components can have significant effects on environmental quality. Pollution sources in urban areas are largely from anthropogenic activities. The results of this study indicate that the soils of the gardens and public parks of the three municipalities located in the metropolitan region of Rio de Janeiro, presented soils of free texture. The concentrations showed that the Cd, Cr, Cu, Ni, and Pb elements were superior to the background stipulated in the literature, as well as to the reference value adopted by Conama 2009 in most points. When analyzing the contamination factor, it was possible to perceive that there is a high contamination index by Cd and Pb at the points studied. The mobility factor showed that among the three cities studied it was possible to observe that in São Gonçalo the Zn was the element that presented the greatest mobility. While in the municipalities of Niterói and Rio de Janeiro the elements that stood out most were Cd and Pb. The degree of mobility also showed that there is a strong link between the presence of metals in the soil and the anthropic activities that occur in the region. The bioaccumulation factor showed that earthworms tend to bioaccumulate metals by different pathways and with different levels and can be influenced by the characteristics of their organism, as well as the processes that occur in the soil. Concerning the risk to human health, it was found that children are more prone to non-carcinogenic risks than adults. The main route of exposure of the elements to children was ingestion, while for adult's inhalation. However, even if the HQ of the other elements were low, the presence of these elements in the areas studied and the future risk to human health cannot be neglected become.

Keywords: Analysis of soils, heavy metals, bioavailability and risk to human health.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Área de Estudo – Região Metropolitana do Rio de Janeiro.....	08
Figura 2: Área de Amostragem – São Gonçalo.....	09
Figura 3: Área de Amostragem – Niterói.....	09
Figura 4: Área de Amostragem – Rio de Janeiro.....	10
Figura 5: Triângulo Textural.....	14
Figura 6: Teor de Matéria Orgânica.....	17
Figura 7: Teor de Carbono Orgânico.....	17
Figura 8: Porcentagem dos Metais Pesados.....	23
Figura 9: Fator de Mobilidade.....	29
Figura 10: Índice de Geoacumulação – São Gonçalo.....	31
Figura 11: Índice de Geoacumulação – Niterói.....	32
Figura 12: Índice de Geoacumulação – Rio de Janeiro.....	33
Figura 13: Pontos de amostragem das minhocas – Niterói.....	46
Figura 14: Pontos de amostragem das minhocas – Rio de Janeiro.....	46
Figura 15: Fator de Contaminação por Metais Pesados.....	55
Figura 16: Fator de Mobilidade dos Metais Pesados.....	57
Figura 17: Bioacumulação de Metais Pesados.....	59
Figura 18: Relação entre metais e as minhocas.....	62
Figura 19: Área de Amostragem – Rio de Janeiro.....	71
Figura 20: Índice de Geoacumulação.....	80
Figura 21: Índice de Poluição Integrada.....	81
Figura 22: Fator de Risco Ecológico.....	82
Figura 23: Quociente de Risco por três vias de exposição para crianças.....	85
Figura 24: Quociente de Risco por três vias de exposição para adultos.....	86

Lista de Tabelas

Tabela 1: Protocolo analítico BCR.....	12
Tabela 2: Propriedades químicas do solo.....	15
Tabela 3: Comparação do teor de SOC com outros solos urbanos.....	19
Tabela 4: Resultados analíticos dos metais pesados.....	22
Tabela 5: Fracionamento dos metais pesados.....	27
Tabela 6: Matriz de correlação de Pearson.....	34
Tabela 7: Dados gerais e concentração de metais pesados no solo.....	52
Tabela 8: Fracionamento dos metais pesados.....	56
Tabela 9: Concentração dos metais pesados nos tecidos das minhocas.....	58
Tabela 10: Grau de poluição – Muller (1969).....	73
Tabela 11: Classificação do IPI.....	74
Tabela 12: Concentração dos metais pesados.....	77
Tabela 13: Valores de metais orientados para solo.....	78
Tabela 14: Resultado das doses diárias em três modelos de exposição.....	83
Tabela 15: Médias dos quocientes de risco para três vias de exposição.....	84
Tabela 16: Matriz de correlção de Pearson.....	87

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	1
CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA	3
Objetivo Geral	4
Objetivos específicos	4
CAPÍTULO 1 - Avaliação das concentrações dos metais pesados presentes nos solos dos parques e jardins públicos dos municípios de Niterói, São Gonçalo e Rio de Janeiro.....	5
1 - INTRODUÇÃO	5
2 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	6
2.1 - Área de Estudo.....	6
2.2 - Amostragem.....	8
2.3 – Análise Granulométrica.....	10
2.4 - Determinação da Determinação do pH.....	11
2.5 – Determinação do carbono orgânico e matéria orgânica	11
2.6 – Extração sequencial dos metais pesados e o pseudo-total.....	11
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
3.1 - Parâmetros físico-químicos do solo.	13
3.1.1 Granulometria, pH, carbono orgânico e matéria orgânica	13
3.1.2 - Granulometria	13
3.1.3 – Teor de pH.....	14
3.1.4 – Teor de Carbono Orgânico e Matéria orgânica	16
3.2 - Concentrações De Metais Pesados No Solo	20
3.3 - Fracionamento dos metais pesados	25
3.4 - Avaliação dos níveis de poluição dos metais pesados	30
3.5 - Correlação entre os metais pesados e os parâmetros físico-químicos.....	33
4- CONSIDERAÇÕES FINAIS	35

5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36
CAPÍTULO 2 - Propriedade do solo e a bioacumulação dos metais pesados em minhocas de parques e jardins públicos dos municípios de Niterói e Rio de Janeiro	43
1 - INTRODUÇÃO	43
2 - MATERIAIS E MÉTODOS	45
2.1 - Locais de estudo e procedimentos de amostragem	45
2.2 - Propriedades do solo	47
2.3 - Análise granulométrica	47
2.4 - Determinação do pH	47
2.5 - Determinação do carbono orgânico e matéria orgânica.....	47
2.6 - Fracionamento dos metais pesados e a determinação do teor total.....	48
2.6.1 - Extração Sequencial.....	48
2.6.2 - Pseudo-total dos metais.....	49
2.7 - Fator de contaminação	49
2.8 - Determinação dos metais acumulados nas minhocas (bioacumulação).....	49
2.9 - Fator de bioacumulação	50
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
3.1 - Caracterização dos parâmetros físico-químico e os metais pesados no solos.....	50
3.2 - Fracionamento dos metais no solo	55
3.3 - Metais em minhocas e o fator de bioacumulação	57
3.4 - Relação entre concentrações de metais no solo e minhocas	60
4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFIAS	64
CAPÍTULO 3 - Contaminação dos solos dos parques e jardins públicos do município do Rio de Janeiro e o risco para a saúde humana	69
1 - INTRODUÇÃO	69
2 - MATERIAIS E MÉTODOS	71

2.1 - Locais de estudo e procedimentos de amostragem	71
2.2 - Coleta do solo	72
2.3 - Determinação do metal total	72
2.4 - Índices de poluição	72
2.5 - Índice de Geoacumulação (Igeo)	72
2.6 - Índice de poluição integrada (IPI).....	73
2.7 - Fator de risco ecológico	74
2.8 - Avaliação do risco para a saúde humana	75
3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
3.1 - Concentração dos metais pesados no solo	76
3.2 - Níveis de contaminação por metais pesados.....	78
3.3 - Riscos para a saúde humana.....	82
4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	87
5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

INTRODUÇÃO GERAL

O processo de urbanização é um fenômeno de abrangência mundial que traz com ele o aumento das atividades econômicas e indústrias, tendo como principal ponto a concentração populacional nas áreas urbanas. Estas áreas por sua vez, se tornaram o foco geográfico do consumo e emissões químicas, que podem causar muitos problemas como a poluição ambiental (Wong et al., 2006). As principais fontes antropogênicas de poluentes incluem descargas industriais, as emissões do tráfego e resíduos de outras atividades locais (Wong et al., 2006).

Além dos poluentes gerados pelo tráfego rodoviário, as grandes cidades industrializadas aparecem como principais causas de contaminação do solo, onde a queima de carvão mineral e petróleo, que são utilizados como fontes de energia para as indústrias, promovem a liberação de diversos metais (De Oliveira & Marins, 2011). Estes elementos são liberados em forma de vapor ou adsorvidos ao material particulado que são emitidos para a atmosfera, bem como efluentes gasosos, líquidos e os resíduos sólidos que contaminam as águas e os solos (Oliveira & Marins, 2011).

Segundo Thornton et. al., (2008) um dos componentes essenciais dos ecossistemas urbanos são os solos, que por sua vez estão sujeitos a uma acumulação de contaminantes contínuos, especialmente os metais pesados. Estes contaminantes podem permanecer nos solos por um longo tempo, o que pode atuar como uma fonte de agravamento da poluição para as áreas urbanas, e representam uma ameaça potencial para os ecossistemas circundantes (Li et. al., 2001).

Nos grandes centros urbanos observa-se a ocorrência, em maior parte, de solos formados por variados componentes e que podem receber diversas classificações. Dentre estas classificações, para Torres et. al., (2014) os solos que apresentam elevado grau de intervenção humana, caracterizados pela soma de várias camadas ou apenas uma camada de espessura de origem antrópica, formada por material orgânico e inorgânico e que esteja sobrejacente a qualquer tipo de rocha ou solo natural, são classificados como Antropossolos.

Para alguns sistemas de classificação de solos, os Antropossolos podem ser subdivididos em solos urbanos e suburbanos (De Kimpe & Morel, 2000). Pedron et. al. (2004) define solos urbanos e suburbanos como aqueles que foram modificados e criados pelas atividades humanas acrescido de materiais diversos.

Nas áreas urbanas observa-se a disposição de diferentes materiais sobre o solo, formando camadas de materiais sem qualquer vínculo com o solo original. A espessura destes solos pode alcançar vários metros e sua idade geralmente coincide com a idade da cidade (Sandor et al., 2011)

No ano de 2006 a edição do Word Reference Base for Soil Resources (WRB), publicado pela Internacional Union of Soil Science (IUSS), incluiu uma nova classificação de solos, permitindo assim mapear e descrever os solos encontrados em áreas urbanas e industriais. Estes solos foram denominados de Tecnosolos.

De acordo com FAO (2015) os Tecnosolos são solos que sofreram profundas mudanças através da ação humana. Suas propriedades e formação pedogênica são determinadas pelas atividades locais, apresentando 20% ou mais de artefatos produzidos pelo homem, com uma profundidade de até 100 centímetros. Dentre estes materiais, os mais observados são asfalto, cimento, cerâmica e materiais de construção. Ainda de acordo com FAO (2015) os solos de ambientes como cidades, estradas, minas, e aterros sanitários estão incluídos na classe dos Tecnosolos, estando assim sujeitos a uma acumulação contínua de contaminantes (Thornton et al., 2008), especialmente metais pesados.

Segundo Dakane (2012) os metais pesados naturalmente estão presentes em solos, mesmo que apresentando baixíssimas concentrações, porém o aumento do teor destes componentes pode apresentar efeitos significativos sobre a qualidade ambiental. A poluição do solo urbano por metais pesados, tais como alumínio (Al), ferro (Fe), zinco (Zn), cobre (Cu), cobalto (Co), cádmio (Cd), chumbo (Pb), e cromo (Cr), tem sido de grande preocupação ambiental em cidades como Coréia do Sul (Food et. al., 2008; Lee et. al., 2006), Pequim (Chen et. al., 2005) e na China (Li et. al., 2001).

Devido à proximidade com grandes populações, os solos urbanos contaminados podem representar riscos significativos para a saúde humana (Mielke e Reagan de 1998). As partículas finas de solo podem ser facilmente ressuspensas pelo vento ou pela ação humana (Laidlaw e Filippelli, 2008), contribuindo assim para junção das partículas que já estão no ar (Schmidt, 2010). Sendo assim, os poluentes metálicos presentes nestas frações de partículas dos solos apresentam riscos especiais para o ser humano, principalmente através da inalação. Além disso, estes elementos acumulados em solos também podem ser transferidos para o corpo humano através da ingestão oral e contato dérmico (Mielke e Reagan de 1998).

Segundo Luo et. al., (2006) pode-se observar que os metais estão presentes em várias formas químicas com diferente solubilidade ou biodisponibilidade nos solos. Constituindo elementos altamente reativos e bio-acumulativos. Do ponto de vista toxicológico, alguns metais possuem propriedades que os fazem interagir de maneira tóxica com a matéria viva, distinguindo-se em relação aos efeitos dentro organismo e no meio ambiente (Olivier et. al., 2015).

Assim, analisar as concentrações e a disponibilidades ambientais de poluentes metálicos é importante para a avaliação do risco de contaminação do solo urbano tanto para a saúde humana, quanto para a qualidade ecológica do ambiente em questão (Poggio et al., 2008). Além de propor um estabelecimento de limites na emissão destes contaminantes, guiar futuras medidas mitigadoras para recuperação desta área, revitalizando então seu potencial para um uso adequado e sem riscos para os seres vivos (Poggio et al., 2008).

O presente estudo foi subdividido em três capítulos, onde o primeiro relata as concentrações dos metais pesados nas amostras analisadas, bem como o comportamento destes metais juntamente aos componentes físico-químico do solo. O segundo capítulo apresenta os impactos e as influências dos metais sobre os organismos (minhocas) presentes no solo, relatando a sua biodisponibilidade para o meio. E o terceiro capítulo aborda o nível de contaminação dos solos e os possíveis riscos para a saúde humana.

CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

O solo é um recurso natural de extrema importância e vital para a sobrevivência humana. A contaminação dos solos pelos metais tem constituído uma grave ameaça tanto para o meio ambiente, quanto para o homem (Lee et. al., 2013; Bade et. al., 2013). A deposição atmosférica provenientes de emissões de veículos, várias atividades industriais, poeira e aerossol são importantes fontes de poluição por metais no solo urbano (Krishna et. al., 2005; Li et. al., 2007). Esta questão tem recebido crescente atenção devido à bioacumulação, persistência, e toxicidade de metais presentes no solo (Sungur et. al., 2014).

Objetivo Geral

O presente estudo tem como objetivo fazer uma análise sobre a qualidade ambiental dos solos encontrados em jardins e praças públicas localizados em três municípios da região metropolitana do Rio de Janeiro. Assim sendo, os resultados deste estudo são úteis para o controle da poluição e gestão de risco de metais nas áreas urbanas.

Objetivos específicos

- Avaliação físico – química dos solos presentes nos jardins e praças públicas;
- Determinar os níveis de metais pesados nos solos;
- Avaliar a distribuição desses metais pesados no ambiente urbano;
- Identificar possíveis fontes de poluição e os níveis de contaminação.
- Identificar possíveis riscos para a saúde humana.

CAPÍTULO 1

AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS METAIS PESADOS PRESENTES NOS SOLOS DOS PARQUES E JARDINS PÚBLICOS DOS MUNICÍPIOS DE NITERÓI, SÃO GONÇALO E RIO DE JANEIRO.

1 - INTRODUÇÃO

O solo é um importante componente do meio ambiente tanto nas áreas urbanas, quanto nas áreas agrícolas. Segundo Figueiredo et. al., (2009) os solos urbanos se diferem bastante dos demais solos encontrados na natureza, apresentando características peculiares, como camadas variadas, estrutura pobre, além das altas concentrações de elementos traços imprevisíveis. Pedron et. al., (2004) e Madrid et. al., (2002) relatam que os solos urbanos, principalmente os encontrados em parques públicos e jardins residenciais, possuem forte influência na saúde humana devido o contato frequente com homem. As atividades antrópicas desenvolvidas nas áreas urbanas tendem a gerar vários componentes que podem comprometer a qualidade destes solos.

Nos últimos anos, muitos estudos tem sido realizado com o intuito de investigar os níveis de contaminantes em ambientes urbanos, onde os metais pesados receberam grande destaque (Liu et al. 2014; Adamiec et al. 2016; Kim et al. 2016; Wang et al. 2017; El-Radaideh et. al., 2018). Para Accioly & Siqueira (2000) a poluição dos solos por metais pesados e substâncias tóxicas orgânicas e inorgânicas podem ser observados em contextos difenciados. Desta forma, se torna essencial sua detecção para evitar problemas tanto relacionados à saúde, como a degradação ambiental.

Em seu estudo, Pedron et al., (2004) relata que em solos urbanos os poluentes inorgânicos mais presentes são os metais pesados, dentre eles os elementos mais comuns são o cobre, o chumbo, o zinco, o cádmio e o níquel. De acordo com Nazzal et. al., (2013) os metais pesados podem provir de diferentes fontes, uma vez que nestas áreas são desenvolvidas diversas atividades humanas que geram resíduos para o meio, entretanto as emissões dos veículos são as que mais contribuem para o aporte de metais.

El-Radaideh et. al., (2018) relata que em estudos anteriores foram observados altos níveis de metais em poeiras de rua e em solos que margeam as rodovias, entretanto, a contaminação tende a diminuir à medida que a distância com a estrada aumenta. Sendo assim após serem liberados para o meio, estes elementos podem entrar na cadeia trófica, afetando plantas, animais, homens, além de poluírem os mananciais hídricos, de acordo com Accioly & Siqueira, (2000).

Os metais pesados são caracterizados por suas propriedades peculiares como enriquecimento, toxicidade, bioacumulação e ocultação, desta forma muitos pesquisadores utilizam os solos urbanos como um indicador do nível e extensão da acumulação metal no ambiente (Santorufu et. al., 2012). Portanto, metais são usados como traçadores de poluição nos solos. O presente estudo tem como objetivo avaliar o nível de concentração dos metais pesados presentes nas amostras de três municípios da região metropolitana do Rio de Janeiro, bem como analisar seu comportamento juntamente aos componentes físico-químico do solo e o seu grau de mobilidade no meio.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Área de Estudo

O Estado do Rio de Janeiro apresenta uma geografia identificada por um caráter bastante singular, marcada por contrastes inerentes tanto ao seu quadro físico, quanto socioeconômico (Souto, 2005). Isso porque, da mesma forma que se percebe a presença de uma grande diversidade natural, notam-se também diferenças sociais existentes entre a Região Metropolitana e o interior do estado (Souto, 2005)

Segundo Marafon et. al., (2011) a organização espacial do estado do Rio de Janeiro ocorreu de forma diferenciada e desigual, principalmente devido aos aspectos geográficos do estado. Sua ocupação ocorreu e ainda ocorre entre as serras, as baixadas e o litoral, apresentando uma dinâmica espacial diferenciadamente intensa, se comparada com outros estados da Federação. De acordo com Ribeiro (2002), o reflexo das atividades urbanas na própria região metropolitana também foram fundamentais para a organização espacial do estado do Rio de Janeiro.

A Região Metropolitana Fluminense é constituída pelos municípios de Rio de Janeiro, Belford Roxo, Duque de Caxias, Guapimirim, Itaboraí, Itaguaí, Japerí, Magé, Maricá, Nilópolis, Niterói, Nova Iguaçu, Mesquita, Paracambi, Queimados, São Gonçalo, São João de Meriti, Seropédica e Tanguá (CEPERJ, 2018) (figura 1). Os municípios de São Gonçalo, Niterói e Rio de Janeiro, possuem juntos cerca de 7.676,7 hab/Km² segundo o último censo realizado pelo IBGE em 2010.

Existe nessa região, grande concentração tanto demográfica como econômica, assim como de bens e serviços em geral. Faz-se necessário ressaltar que no núcleo da Região Metropolitana, no município do Rio de Janeiro, estão localizadas sedes de importantes empresas do Brasil. Essa concentração é fruto do próprio processo de ocupação deste território, que desde sempre apresentou disparidades em sua formação socioespacial (Rufino Amaro et. al., 2017).

O clima da região metropolitana do Rio de Janeiro é o tropical Atlântico caracterizado pela presença de fortes chuvas e verões quentes. Possui uma variação de temperaturas onde a média máxima é de 27,6 ° C em março e uma temperatura média mínima de 22,0 ° C em junho. A umidade relativa média anual é em torno de 73%. A precipitação tende a variar na faixa de 6 mm de agosto a 183 milímetros em dezembro (Ribeiro e O'Neill, 2000).

Segundo Lucena et. al., (2012) a cobertura vegetal da Região Metropolitana do Rio de Janeiro está concentrada, principalmente, nos maciços residuais da cidade (Tijuca, Pedra Branca e Mendanha), no sopé da serra do Mar, estendendo-se até a Serra dos Órgãos. Outro espaço de domínio é a área de mangue ao fundo e ao norte da Baía de Guanabara, onde se localiza a unidade de conservação de Guapimirim (APA de Guapimirim), e no entorno das lagoas costeiras. As pequenas serras de Niterói e Maricá também resguardam grande parte dessa vegetação (figura 1).

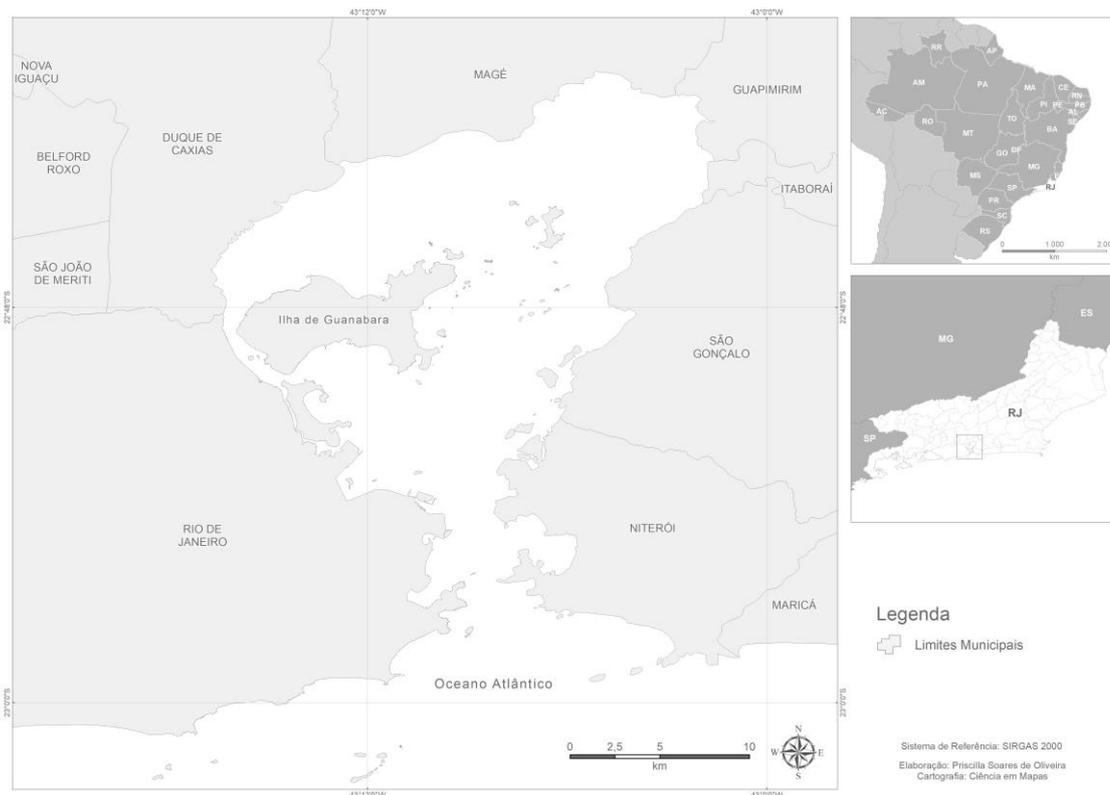


Figura 1: Área de estudo – Região Metropolitana do Rio de Janeiro

2.2 - Amostragem

As amostras foram coletadas em jardins e praças públicas localizados em três cidades na região metropolitana do Rio de Janeiro, onde ocorre alta intensidade de tráfego e atividades antropogênicas (figuras 2, 3, 4). As amostras foram colhidas em uma distância de 1 a 10 metros rua, dependendo da área de amostragem, posteriormente acondicionadas em saco plástico e armazenadas em câmara fria até processamento.

A coleta do material para a pesquisa ocorreu nos meses iniciais, Janeiro e Fevereiro, do ano de 2016. Geralmente no estado do Rio de Janeiro estes meses são marcados por chuvas de verão, porém no ano citado acima os índices pluviométricos foram baixos, segundo dados apresentados no site do INPE. Onde o mês de Janeiro apresentou uma média total de chuvas de 118 mm e temperatura média de 26,8° C, enquanto o mês de Fevereiro apresentou uma média total de chuvas de 115 mm e temperatura média de 26,5° C.

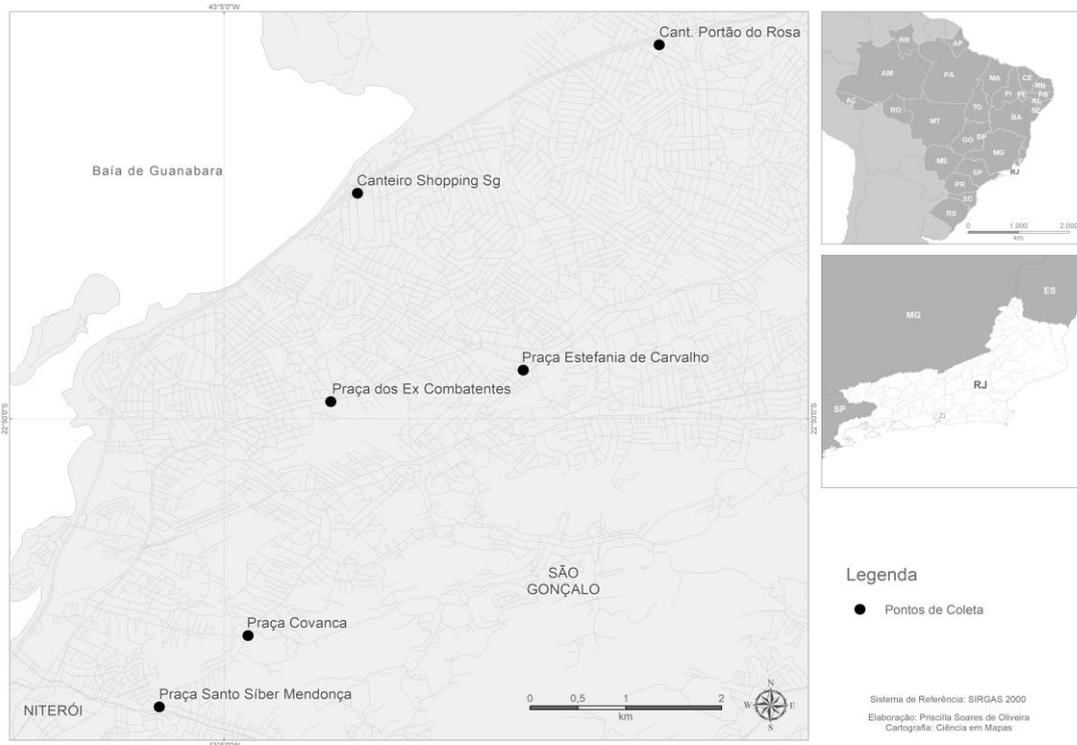


Figura 2: Área de amostragem – Município de São Gonçalo

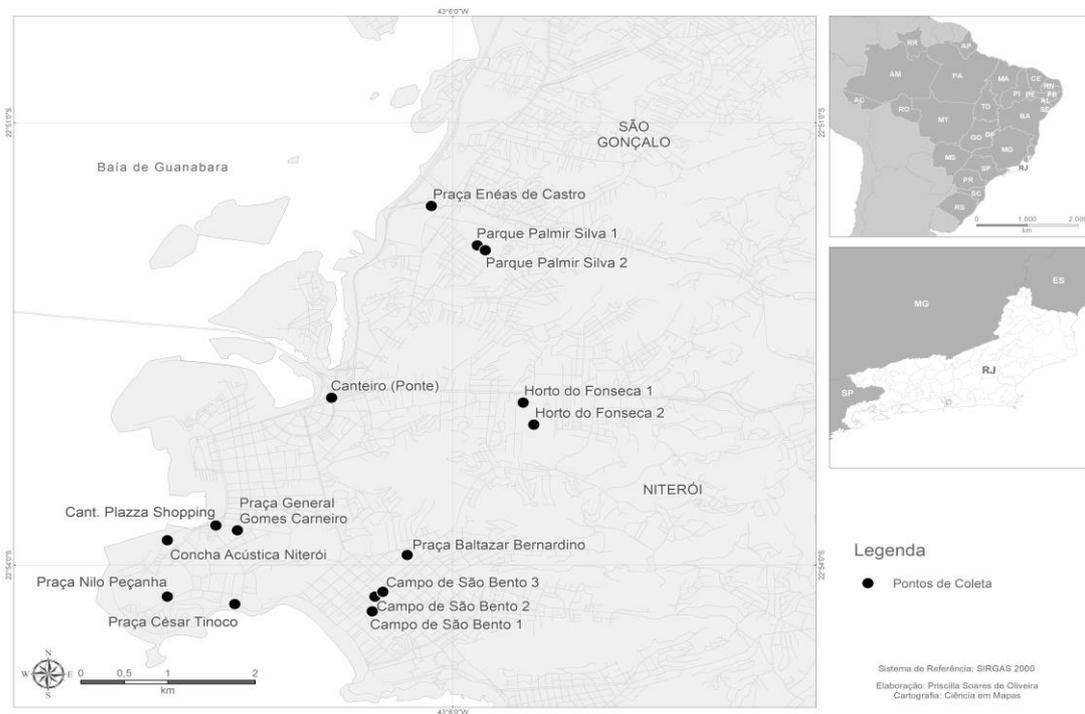


Figura 3: Área de amostragem – Município de Niterói.

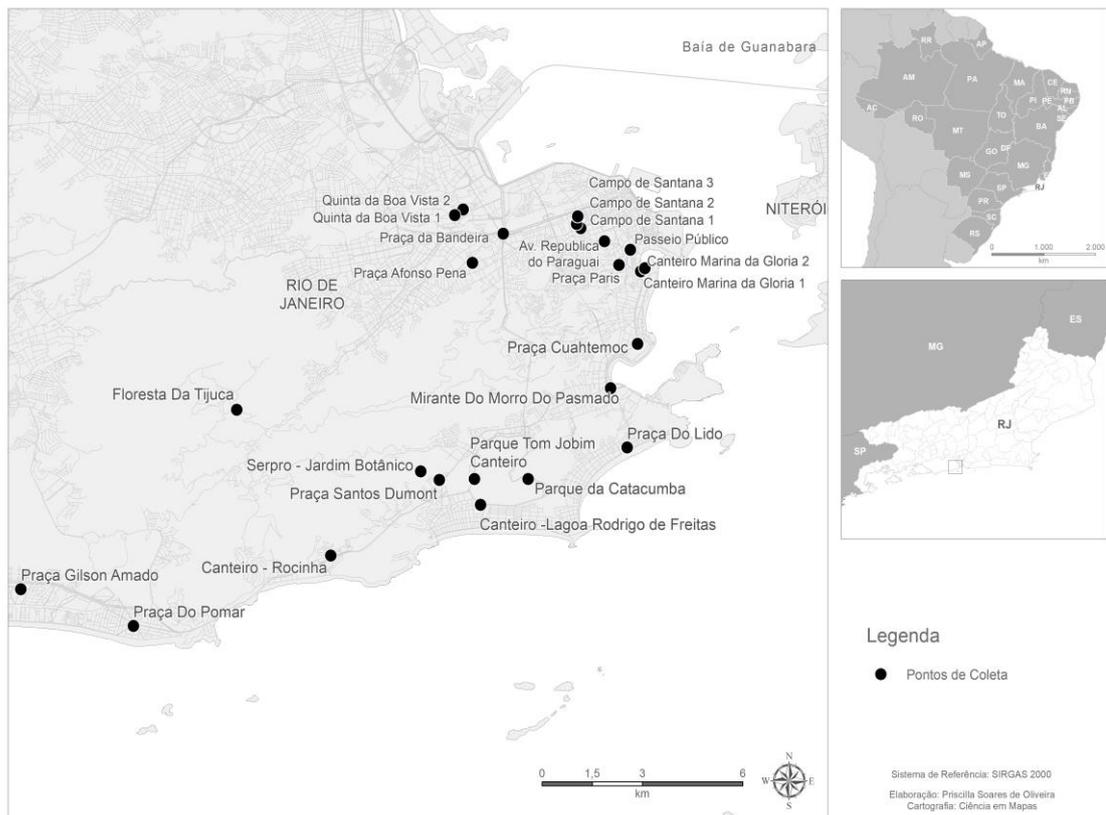


Figura 4: Áreas de amostragem – Município do Rio de Janeiro.

Cada ponto de amostragem foi coletado em até 20 cm profundidade, através do método manual (Thielemann, 1986). Dois conjuntos de amostras de solo foram retiradas de cada ponto de amostragem usando anéis de Kopecky, posteriormente misturadas completamente para obter uma amostra homogênea.

Para evitar os efeitos devido à absorção diferencial dos metais pela vegetação, a amostragem foi realizada onde as plantas com raízes superficiais não estavam presentes. As amostras de solo foram secas ao ar por aproximadamente 24 h e peneiradas através de uma peneira de 2 mm. Nas amostras foram analisados os teores de pH, carbono orgânico e matéria orgânica. Posteriormente foi analisada a granulometria e o conteúdo dos metais pesados.

2.3 – Análise Granulométrica

Assim como utilizado no estudo de Araujo et. al., (2017), as análises das frações granulométricas se deram através do granulômetro a laser, que emprega a técnica LPS (Laser

Particle Sizer) utilizando o instrumento Malvern Mastersizer 2000 (Malvern, UK) equipado com acessório de dispersão de amostras (modelo Hydro 2000G) e um microcomputador com software específico. Os dados de granulometria foram processados segundo o programa GRADISTAT, que calcula os dados estatísticos dos sedimentos com diâmetros médios, grau de seleção, curtose e assimetria segundo Folk & Ward (1957)

2.4 - Determinação da Determinação do pH

Foram retiradas das amostras alíquotas de 10 cm³ de TFSA e colocadas em copos plásticos de 100 mL. Posteriormente foi adicionado 25 mL de água deionizada e esta mistura foi agitada com um bastão de vidro, deixando repousar por 1 hora. Após este intervalo, as amostras passaram por novo processo de agitação e medição das concentrações de H₃O⁺ nas soluções dos solos em uma proporção de 1:2,5 (m/v) (Embrapa, 1997).

2.5 – Determinação do carbono orgânico e matéria orgânica

A determinação do carbono orgânico (CO) seguiu a metodologia utilizada pela Walkley & Black (1934), modificado por Embrapa (1997). O método consiste na oxidação do carbono por solução de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) em meio ácido (H₂SO₄) e posterior titulação com sulfato ferroso amoniacal (FeSO₄.7H₂O). Para a quantificação do CO foi feita a titulação potenciométrica (Titrando 905, Metrohm). Para a quantificação da matéria orgânica (MO) foi utilizado o fator de conversão 1,724, partindo do pressuposto que o CO corresponde a 58% da MO (Embrapa, 1997).

2.6 – Extração sequencial dos metais pesados e o pseudo-total

Em seu estudo Rauret et. al., (2001) relata que a metodologia para extração sequencial BCR701 foi desenvolvida originalmente pelo “European Community Bureau of Reference” em 1992, conhecido atualmente “Standard, Measurements and Testing Program”. Com o passar do tempo este procedimento foi adaptado e validado utilizando um material de referência certificado (BCR-701) com concentrações extraíveis certificadas e indicativas de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (Rauret et. al., (2001).

Para o fracionamento geoquímico dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foi utilizado a extração sequencial Protocolo BCR adaptado (Bureau of Community Reference) como realizado no estudo de Soares et. al., (2017), onde ocorre o fracionamento dos metais em fases alvo, nomeadamente, trocável (ligado a carbonatos), redutível (íons associados a óxidos de ferro e de manganês), oxidável (ligado à matéria orgânica e sulfuretos) e residual. As extrações sequenciais foram feitas utilizando alíquotas de 1g de amostra.

Após cada etapa de extração, as suspensões foram centrifugadas por 10 min à velocidade de 2500 rpm, tendo os extratos transferidos para os tubos de polipropileno e armazenados a 4°C até o momento de análise. Para que não houvesse contaminação ou perda do material, todas as etapas foram realizadas no mesmo tubo de polipropileno. Segue abaixo o protocolo analítico BCR (tabela 1).

Fração	Reagentes	Volume (mL)	Temp. (°C)	Tempo de extração
Fração 1 (Trocável)	0,11 mol L ⁻¹ de ácido acético	20	22±5	Agitação mecânica por 16h
Fração 2 (Redutível)	0,1 mol L ⁻¹ de cloridrato de hidroxilamina (pH 1,5)	20	22±5	Agitação mecânica por 16h
Fração 3 (Oxidável)	8,8 mol L ⁻¹ de peróxido de hidrogênio	10	22±5	Digestão por 1h com agitação ocasional
			85±2	Digestão por 1h
	1,0 mol L ⁻¹ de acetato de amônio (pH 2)	25	22±5	Agitação por 16
Fração Residual (Pseudo-total)	Água Régia (HCl+HNO ₃)	10	22±5	Repouso por 16h
			85±2	Aquecimento por 2h com agitação ocasional

Tabela 1: Protocolo analítico BCR, adaptado para 1g de amostra.

Fonte: Santos, (2011)

O conteúdo que contém os metais residuais ligados à matriz mineral e que são apenas solúveis nas misturas de fortes ácidos, (metal pseudototal), (metal total) foi feita pela extração por água régia, na proporção 3:1 da mistura de HCL + HNO₃.

A quantificação dos metais Zn, Pb, Cu, Cd, Ni e Cr foram realizadas por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama ar-acetileno (Perkin Elmer, Modelo AA800). Além disso, a fim de verificar a validade do método aplicado foi utilizado o padrão BCR 701.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Parâmetros físico-químicos do solo.

3.1.1 Granulometria, pH, carbono orgânico e matéria orgânica

Por solos urbanos compreende-se os solos que são distribuídos ao longo das cidades e pode ser afetados pelas ações humanas como compactação, degradação, aterro e mistura (Vasenev et. al., 2012). Portanto, as características dos solos urbanos, incluindo a textura, os níveis de pH, matéria orgânica, podem ser significativamente diferente daquelas em solos não urbanos (Vasenev et. al., 2013).

A partir das análises dos dados físicos – químicos, morfológicos e mineralógicos pode-se obter a classificação de um solo. Além disso, os aspectos como relevo, clima, vegetação, material originário e outras características externas ao solo também contribuem para essa classificação (Embrapa, 2005).

Neste estudo a maior parte dos solos analisados foram formados por componentes antropogênicos. Estes solos geralmente são chamados de tecnossolos (WRB 2006), sendo muito susceptíveis de conter contaminantes, uma vez que estes são formados de materiais oriundo de escavações em locais urbanos e podem conter desde entulhos, restos de lixo e cinzas volantes (WRB 2006) .

As amostras coletadas nos jardins e praças públicas de municípios da região metropolitana do Rio de Janeiro em sua maior parte apresentaram resíduos de pedreiras, resíduos de demolição e restos de lixos, desde plásticos, borrachas, materiais de alumínio, entre outros.

3.1.2 - Granulometria

Quanto a granulometria destes solos, a maioria dos pontos apresentaram uma textura franco, onde os teores de areia, silte e argila se mostraram próximos, conforme mostra o triângulo textural abaixo (imagem 5).

No município de São Gonçalo as porcentagens de areia nas amostras variaram de 38% a 45%, enquanto o silte de 34% a 47% e a argila de 13% a 21%. Quanto ao município de Niterói as frações se distribuíram entre 20% a 41% de areia, 45% a 54% de silte e 11% a 28% de argila, enquanto no município do Rio de Janeiro as frações variaram de 17% a 38% para a areia, de 42% a 57% para silte e de 11% a 38% para argila. Esta classe de solos apresenta as três frações em proporções equilibradas e ocupa uma posição central no triângulo textural: menos de 52 % de areia, 7 % a 27 % de argila e 28 % a 50 % de silte. O solo quando úmido é macio e ligeiramente plástico e quando seco suporta manuseio suave (Embrapa, 2005).

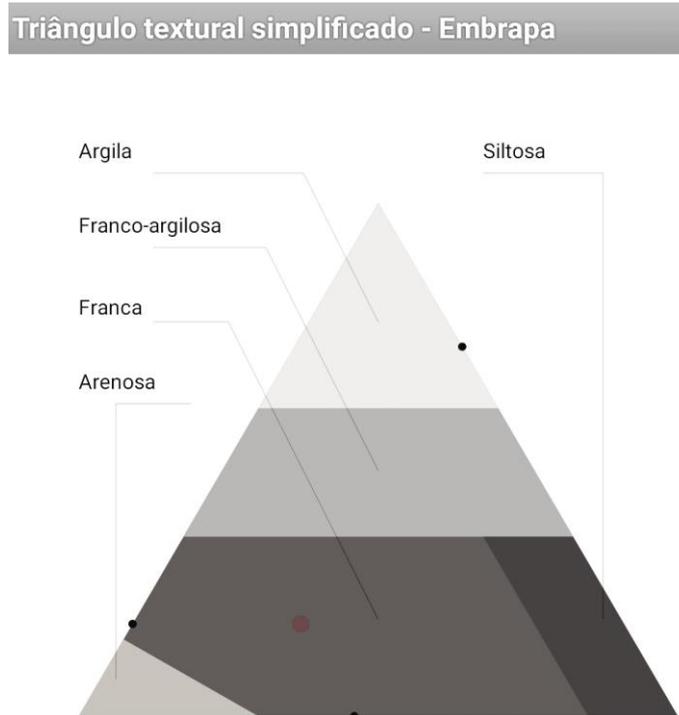


Figura 5: Triângulo textural simplificado – Embrapa dos pontos de coletas.

3.1.3 – Teor de pH

A análise dos resultados dos indicadores químicos do solo revelou que os valores de pH oscilaram de ácidos leves a ácidos fortes (tabela 2). Os valores observados de pHs variaram de $5,1 \pm 3,5$ para o município de São Gonçalo, pHs de $6,7 \pm 3,9$ para o município de Niterói e pHs de $6,9 \pm 3,3$ para o município do Rio de Janeiro. Segundo Prado (2003) esta acidez é comum em solos de regiões tropicais, podendo assim contribuir para maior disponibilidade dos metais pesados (Guedes, 2009).

	São Gonçalo			Niterói			Rio de Janeiro		
	pH	CO g/kg ⁻¹	MO g/kg ⁻¹	pH	CO g/kg ⁻¹	MO g/kg ⁻¹	pH	CO g/kg ⁻¹	MO g/kg ⁻¹
Mínimo	3,5	2,8	4,8	3,9	3,6	6,2	3,3	3,4	5,8
Máximo	5,1	29,3	50,5	6,7	29,0	50,7	6,9	31,4	54,2
Média	4,3	15,9	27,4	5,5	16,7	28,8	5,4	20,0	34,5
Mediana	4,3	15,1	26,1	5,7	21,9	37,8	5,3	23,9	41,2
Desv.Padrão	0,6	11,3	19,4	0,9	9,3	16,0	1,2	7,5	12,9

Tabela 2: Propriedades químicas do solo.

Barbosa et.al., (2015) realizou um estudo em solos contaminados na Estrada Arroio Pavuna em Jacarepaguá, no município do Rio de Janeiro, onde observou valores de pH que oscilaram de 5,78 a 6,40. Segundo os autores de modo geral, os solos brasileiros apresentam elevada acidez devido ao intenso intemperismo tropical das rochas, à decomposição dos materiais orgânicos, à presença de ácidos tanto orgânicos, quanto inorgânicos, além dos elevadores teores dos íons Al⁺³ presentes nas soluções no solo.

Em um outro estudo realizado no Brasil em solos dentro do perímetro urbano, Milhome et.al., 2018 encontrou teores de pH que oscilaram de 6,4 a 7,5. Segundo Madrid et.al., (2007) um fator que contribui para as concentrações de pH em solos urbanos são os tipos de atividades humanas desenvolvidas na região e os usos dados a estes solos. Além dos níveis de calcários presentes nestes solos, geralmente provenientes das construções urbanas. Em seu estudo na cidade de Glasgow, Reino Unido, Madrid et.al., (2007) encontrou valores de pH que oscilaram de $6,22 \pm 4,10$.

Em um estudo realizado em Portugal por Rodrigues et. al., (2013), os valores de pH encontrados foram de $7,2 \pm 4,4$, enquanto em outro estudo realizado na China por Lu et. al.,

(2010), os valores variaram de $8,48 \pm 5,73$. Em seu trabalho Galušková et. al., (2014) realizou um estudo nos solos urbanos de duas cidades localizadas na República Checa, onde observou que os valores do pH oscilaram de $7,8 \pm 4,7$. De uma forma geral os resultados de pH encontrados nos trabalhos citados acima, corroboram com o pH encontrado na maior parte dos pontos analisados por este estudo, embora algumas amostras tenham evidenciado pH mais ácidos.

3.1.4 – Teor de Carbono Orgânico e Matéria orgânica

De acordo com Ogen et. al., (2018) a composição da matéria orgânica presente no solo inclui todos os organismos vivos e mortos dentro de sua estrutura. Este material é encarregado pelo fornecimento de nutrientes para as plantas e pela geração de agregados por meio de partículas de solo vinculantes (Ashman e Puri, 2013).

Quanto ao carbono orgânico, Almeida & Snaches (2015) relatam que o teor de C no solo consiste nas frações intimamente associadas aos minerais e os resíduos vegetais existentes entre e dentro de agregados do solo (Roscoe; Machado, 2002). O controle dos níveis de C no solo está ligado a uma série de fatores que variam desde o clima, estrutura e textura do solo (Almeida & Snaches 2015). As formas de manejos e uso dos solos também são relevantes para a manutenção do nível de matéria orgânica e carbono no solo (Schlesinger, 2000).

Neste estudo os teores de matéria orgânica e carbono orgânico oscilaram de 2,8 a 29,3 g/kg^1 para CO e de 4,8 a 50,5 g/kg^1 para MO no município de São Gonçalo, de 3,6 a 29 g/kg^1 para CO e de 6,2 a 50,1 g/kg^1 para MO em Niterói, enquanto no município do Rio de Janeiro os valores oscilaram de 3,4 a 31,4 g/kg^1 para CO e de 5,86 a 50,6 g/kg^1 para MO. No município de São Gonçalo (área 1), os pontos 1, 2 e 4 (Jardim do Shopping São Gonçalo, Jardim do Portão do Rosa e Praça Estefania de Carvalho) apresentaram as maiores concentrações de matéria orgânica e carbono, enquanto as menores foram observadas no pontos 3 e 6, (Praça dos Ex- Combatentes e Praça Santo Síber Mendonça).

Com relação ao município de Niterói (área 2), este apresentou seus maiores valores nos pontos 10, 12 e 13 (jardim na subida da Ponte Rio - Niterói, jardim em frente ao Piazza Shopping e Concha Acústica Niterói) e os menores teores foram observados nos pontos 9, 11, 14, 15 e 16 (Praça Enéas de Castro, Praça General Gomes Carneiro, Praça Nilo Peçanha,

Praça César Tinoco e Praça Baltazar Bernardino). Quanto ao município do Rio de Janeiro (área 3) as maiores concentrações ocorreram nos pontos 26, 34, 41 e 42 (Praça Paris, Jardim Na Lagoa Rodrigo de Freitas, Quinta da Boa Vista I e II), enquanto os menores teores ocorreram nos pontos 27, 32 e 37 (Passeio Público, Praça do Lido e Praça Santos Dumont) como mostrado na figura 6 e 7.

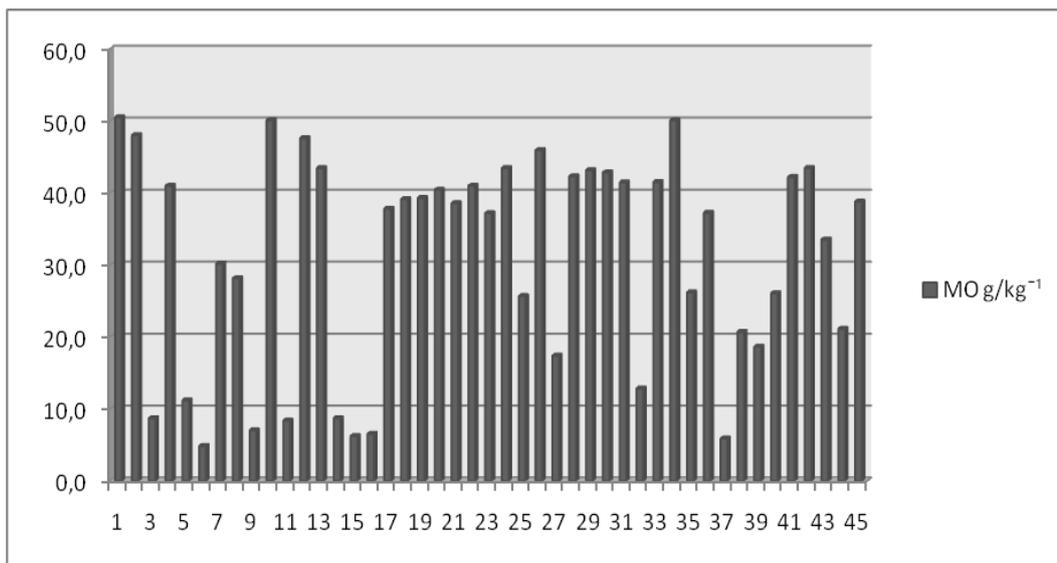


Figura 6: Teores de matéria orgânica.

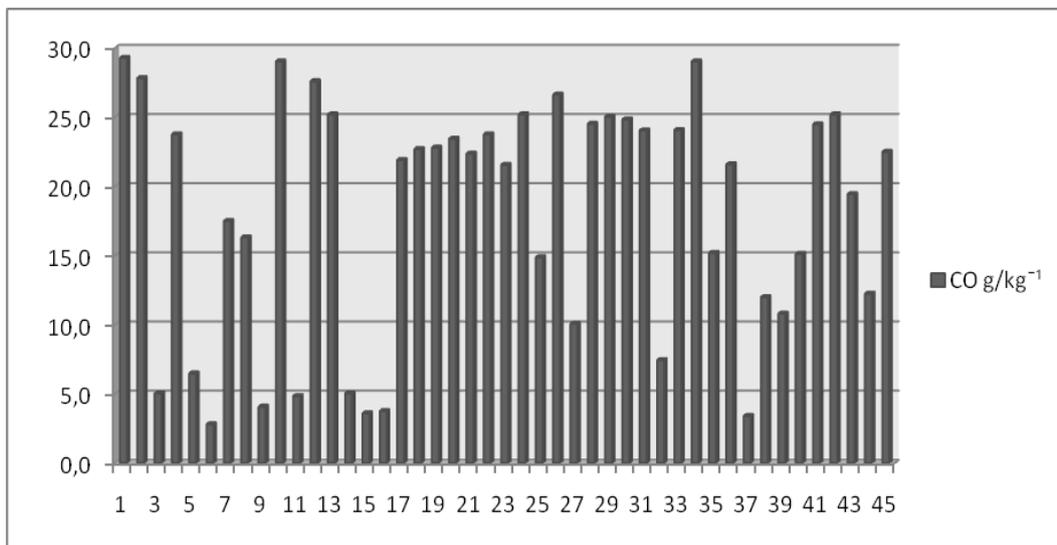


Figura 7: Teor de carbono orgânico total.

Segundo Bayer & Mielniczuk (2008) em solos tropicais de regiões úmidas, o aporte da CO é de fundamental importância, pois estes são solos que apresentam como características alto intemperismo, ocasionando solos ácidos e de baixa fertilidade.

Vodyanitskii (2015) relata em seu trabalho que existem vários fatores que interferem o acúmulo de carbono nos solos, dentre eles são citados a compactação do solo tanto pelo uso de máquinas pesadas nas construções urbanas, quanto no pisoteio por pessoas durante o manejo ou lazer. Além da questão da compactação, os estudos realizados por Vodyanitskii (2015) e Pouyat et. al., (2002) também abordam que a remoção das folhas dos gramados, bem como a diminuição da fertilidade do solo devido a grande quantidade de poluentes podem promover a diminuição do carbono no solo.

Durante o processo de coleta foi possível notar que o solo presente em muitos pontos se encontravam compactados e com pouca cobertura vegetal. Este fato pode explicar os menores teores de carbono orgânico encontrados em alguns pontos de amostragem. Outro fator que corrobora com os níveis de carbono das amostras se refere a textura solo (Marques et. al., 2007). Segundo Wang et. al., (2003) os solos que apresentam um maior teor de argila armazenam as maiores taxas de acúmulo de carbono, enquanto solos arenosos, ocorre um decréscimo acentuado.

No grandes centros urbanos a entrada de carbono nos solos ocorrem por várias vias além das formas naturais (Vodyanitskii, 2015). Este carbono pode penetrar nos solos através de resíduos carbonizados, partículas de grafite, fuligem e carvão sendo chamados pelos autores Schmidt & Noack (2000) de poluente aerogênico. Os fatores citados pelos autores mencionados anteriormente, explicam os elevados teores de carbono encontrados em alguns pontos de amostragem do presente estudo. Tendo em vista que a maioria das amostras coletadas estavam próximas a grandes vias de acesso rodoviário, centros comerciais e residenciais.

Vorobeichik (2003) relata que outras fontes de entrada de material orgânico para o solo nas cidades são os restos de alimentos, entre outros lixos orgânicos, e sedimentos de esgotos. Outro destaque também feito pelo autor é o enriquecimento dos solos urbanos com carbono devido a contaminação por metais pesados, que desaceleram a mineralização dos resíduos vegetais Vorobeichik (2003).

Pode-se afirmar que estas fontes também estão associadas ao teor de carbono presente nas amostras, uma vez que em muitas destas áreas a população não faz o descarte do lixo de

maneira adequada e a coleta de resíduos é precária, principalmente no município de São Gonçalo. Os sedimentos de esgotos contendo contaminantes, podem ser levados para estes parques e jardins a partir da sua mistura com as águas pluviais nos períodos de chuvas. Vale ressaltar ainda que na região metropolitana do Rio de Janeiro, existem vários pontos de alagamento, o que colocaria este material em contato com os solos estudados.

Em estudos realizados por Ghosh et. al., (2016) nos solos urbanos da cidade de Singapura, foram encontrados valores de carbono orgânico que oscilaram de 0,33 a 53,2 g/kg e médias de 29,0 g/kg nos trinta primeiros centímetros de solo analisados. Brown et. al., (2012) e Ghosh et. al., (2016) e relata que elevados teores de carbono nos solos têm haver com as práticas de gestão, como a irrigação e a aplicação de adubo, que realçaria o fornecimento de matéria orgânica e aumento do armazenamento C em solos urbanos. Esta prática de conservação também é aplicada nos parques e jardins da área estudada, colaborando para a entrada de material orgânico para o meio.

Ghosh et. al., (2016) ainda salienta a relação dos altos índices de carbono com o clima tropical onde a cidade de Singapura está localizada, principalmente no que se refere a forte presença de chuvas e temperaturas altas. Estes autores fizeram uma comparação entre os valores de carbono encontrados em Singapura, com os valores de outros estudos realizados em cidades de clima temperado, onde se verifica que os níveis de carbono orgânico são menores (tabela 3).

Cidades	Profund. (Cm)	SOC Teor (Kg/m ²)	Referência
Boston, Usa	0 - 10	3,4 - 4,2	Raciti Et Al., 2012a
New York, Usa	0 - 15	5,1 - 6,2	Raciti Et Al., 2012b
Leicester, England	0 - 21	1,2 - 8,6	Edmondson Et Al., 2014
Fort Collins, Usa	0 - 30	0,2 - 0,5	Kaye Et Al., 2005
Stuttgart, Germany	0 - 30	3,0 - 23,0	Lorenz And Kandeler, 2005

Tabela 3: Comparação do teor de SOC (kg m⁻¹) para solos urbanos no mundo.

Fonte: Adaptado de Ghosh et. al., (2016).

Em outro estudo realizado por Bielińska et. al., (2013) na região da Alta Silésia e nas cidades do Sul e leste Polônia as autoras encontraram valores de carbono nos solos dos parques centrais das cidades que oscilaram de 2,24 a 34, 54 g/kg¹. Segundo Bielińska et. al.,

(2013) a localização dos parques influenciou em grande parte o teor de carbono orgânico os solos das áreas centrais, que apresentaram valores maiores de carbono que as áreas ao redor.

As autoras abordam que um papel importante na formação do nível de C orgânico em solos urbanos é desempenhado pela matéria orgânica proveniente da ação antropogênica. Esta por sua vez, origina o carbono negro (BC) definido como um resíduo de queima parcial de biomassa e combustível contendo fuligem e carvão vegetal (Koelmans et. al., 2006), que é depositado em solos do centro da cidade em quantidades muito maiores do que nos arredores (Bielińska et. al., 2011). Os resultados dos estudos apresentados na discussão corroboram com os resultados encontrados no presente estudo.

3.2 - Concentrações De Metais Pesados No Solo

Os resultados analíticos das concentrações de metais pesados investigados nas amostras de solo das três regiões estudadas foram resumidas na Tabela 4. No município de São Gonçalo pode-se observar que o jardim localizado próximo ao Shopping São Gonçalo, junto a rodovia BR 101, apresentou a maior concentração de Cd ($4,8 \text{ mg/kg}^{-1}$), enquanto sua menor expressão foi notada no jardim localizado no bairro Portão do Rosa ($0,31 \text{ mg/kg}^{-1}$).

Com relação ao elemento Ni, este apresentou seu maior teor na Praça Dos Ex-Combatentes ($64,08 \text{ mg/kg}^{-1}$), enquanto seu menor valor foi observado na Praça Santo Síber Mendonça ($23,05 \text{ mg/kg}^{-1}$). Com relação ao elemento Pb, foi possível notar que sua maior concentração ocorreu em um jardim em frente ao Shopping São Gonçalo ($71,3 \text{ mg/kg}^{-1}$) e sua menor concentração foi observada Praça Santo Síber Mendonça ($32,85 \text{ mg/kg}^{-1}$).

Quanto aos elementos Cr, Cu e Zn, estes apresentaram valores mais expressivos durante a análise. A amostra coletada na Praça de Covanca apresentou o maior índice de Cr ($104,2 \text{ mg/kg}^{-1}$), enquanto o menor foi observado na amostra Praça Santo Síber Mendonça ($13,3 \text{ mg/kg}^{-1}$). Quanto ao elemento Cu seu maior e menor teor foram observados em um jardim localizado no bairro Portão do Rosa ($122,9 \text{ mg/kg}^{-1}$) e Praça Santo Síber Mendonça ($59,95 \text{ mg/kg}^{-1}$), respectivamente. E quanto ao metal Zn, este apresentou sua maior concentração no jardim em frente ao Shopping São Gonçalo ($113,55 \text{ mg/kg}^{-1}$), porém sua menor concentração foi observada na Praça Santo Síber Mendonça ($41,3 \text{ mg/kg}^{-1}$).

Com relação aos metais pesados no município de Niterói, pode-se observar que as maiores concentrações de Cd foram observadas no jardim de acesso à Ponte Rio-Niterói, $3,9$

mg/kg⁻¹, enquanto as menores foram observadas Praça General Gomes Carneiro 0,21 mg/kg⁻¹. Quanto a maior concentração de Ni, 98,6 mg/kg⁻¹, esta também foi observada no jardim de acesso a Ponte Rio - Niterói e Praça Nilo Peçanha apresentou sua menor concentração, 9,32 mg/kg⁻¹.

Os metais Cr, Cu, Pb e Zn apresentaram valores mais elevados no município. Sendo suas maiores concentrações encontradas na Praça Nilo Peçanha, 124,15 mg/kg⁻¹ Cr, no jardim de acesso à Ponte Rio – Niterói, 116,9 mg/kg⁻¹ Cu, no jardim em frente ao Plazza Shopping 120,8 mg/kg⁻¹ Pb e na Praça Enéas de Castro 122,85 mg/kg⁻¹ Zn. Quanto aos seus menores teores, estes foram observados Praça Enéas de Castro (17,3 mg/kg⁻¹ Cr e 52,25 mg/kg⁻¹ Cu), Praça Enéas de Castro 20,5 mg/kg⁻¹ Pb e Campo de São Bento 42,35 mg/kg⁻¹ Zn.

Quanto ao município do Rio de Janeiro o elemento Cd alcançou seu maior teor nos jardins da Praça Paris 4,9 mg/kg⁻¹, enquanto seus menores teores foram observados nas amostras da Quinta da Boa Vista 0,21 mg/kg⁻¹, Floresta da Tijuca 0,27 mg/kg⁻¹ e nos jardins do Serpro 0,31 mg/kg⁻¹. No entanto, no jardim do Mirante do Pasmado suas concentrações ficaram abaixo do limite de detecção.

Com relação ao Ni, seus maiores teores foram detectados nas amostras do Jardim em frente a Rocinha, 97,4 mg/kg⁻¹, Praça Paris 89,1 mg/kg⁻¹ e Campo de Santana 1, 85,3 mg/kg⁻¹, enquanto as amostras que revelaram menores concentrações deste elemento foram as do jardim do Serpro, 2,49 mg/kg⁻¹, e da Floresta da Tijuca, 2,40 mg/kg⁻¹.

Quanto ao metal Cr, este apresentou suas maiores concentrações nas amostras da Praça Paris, 121,06 mg/kg⁻¹, e Passeio Público 120,65 mg/kg⁻¹, porém os menores teores foram encontrados nas amostras coletas no jardim do Serpro 12,5 mg/kg⁻¹, na Floresta da Tijuca, 13,1 mg/kg⁻¹ e Quinta da Boa Vista 19,65 e 20,3 mg/kg⁻¹.

Os elementos Cu, Pb e Zn, estes mostraram elevadas concentrações na maioria dos pontos. O Cu teve destaque no Praça do Passeio Público 156,9 mg/kg⁻¹, Praça da Bandeira 131,8 mg/kg⁻¹ e Praça Paris 128,55 mg/kg⁻¹. O Pb apresentou suas maiores concentrações nas amostras do Campo de Santana, 118,1± 120,25 mg/kg⁻¹, na Praça Santo Dumont 117,2 mg/kg⁻¹ e na Praça da Bandeira 128,3 mg/kg⁻¹ e Praça Paris 110,2 mg/kg⁻¹.

Metais Pesados						
mg/kg ⁻¹	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
São Gonçalo						
Máximo	4,8	104,2	122,9	64,08	71,3	113,55
Mínimo	0,31	13,30	59,95	23,05	32,85	41,30
Média	1,20	72,74	81,79	43,82	55,93	67,07
Desvio Padrão	1,78	35,07	26,66	16,20	15,43	26,95
Niterói						
Máximo	3,9	124,15	116,9	98,6	120,8	122,85
Mínimo	0,21	17,3	52,25	9,32	20,5	42,35
Média	1,56	71,40	80,49	41,29	67,81	70,69
Desvio Padrão	1,22	34,65	20,79	30,44	33,28	22,20
Rio De Janeiro						
Máximo	4,90	121,06	156,9	97,4	128,3	126,70
Mínimo	0,00	12,50	19,30	2,40	12,40	26,00
Média	1,90	66,20	91,17	41,29	62,98	82,33
Desvio Padrão	1,50	30,13	37,09	28,75	38,13	27,51
Martim (1970) - Background	0,20	71,00	32,00	49,00	16,00	127,00
Conama 2009 V.Prevenção	1,30	75,00	60,00	30,00	72,00	300,00

Tabela 4: Resultados analíticos das concentrações de metais pesados (mg/kg⁻¹).

Quanto ao Zn, pode-se observar seus maiores teores nas amostras do Campo de Santana, $101,65 \pm 126,7$ mg/kg⁻¹, na Praça Paris $111,8$ mg/kg⁻¹ e na Praça da Bandeira $109,0$ mg/kg⁻¹. Com relação as menores concentrações destes últimos elementos, elas foram observadas nas amostras coletadas na proximidade da Floresta da Tijuca e no jardim do Serpro.

Em uma análise geral, sobre os percentuais de metais nos solos pode-se observar que estes se apresentaram de uma forma homogênia entre os três municípios, salvo as concentrações de Zn e Cr. Em ordem decrescente os metais pesados apresentaram a seguinte tendência segundo as médias de suas concentrações $Cu > Cr > Zn > Pb > Ni > Cd$ nos município de São Gonçalo e Niterói, enquanto para o município do Rio de Janeiro a tendência observada foi $Cu > Zn > Cr > Pb > Ni > Cd$.

Os percentuais encontrados de metais pesados nos solos analisados, possuem forte ligação com as características peculiares dos locais de coleta, com por exemplo às margens de rodovias, onde, possivelmente, ocorre a presença de diferentes fontes como material de origem, deposição de resíduos pela precipitação e o vento, uso de fertilizantes e poluentes diversos.

Dentre os metais pesados analisados, o que mais se destacou nos três municípios foi o Cu, enquanto o menor percentual encontrado foi do elemento Cd em termos de concentração, como observado no gráfico abaixo (figura 8). O Cu é um elemento muito utilizado em diversos setores, que vão desde indústrias elétrica, aparelhos para refrigeração, carburadores e radiadores, além da parte elétrica dos carros (Pedroso & Lima, 2001). Outras fontes de Cu para os solos nas regiões urbanas podem se dar por meio da queima de resíduos, restos de produtos antiaderentes e fertilizantes (Pedroso & Lima, 2001).

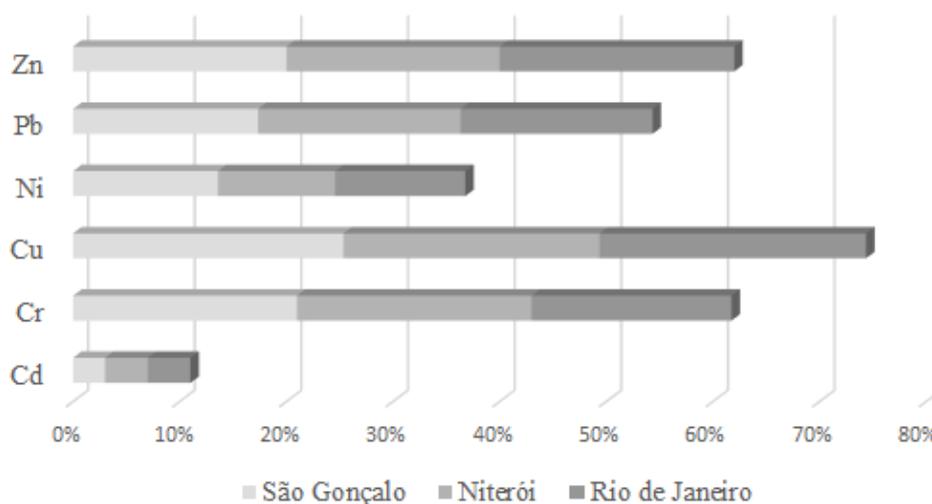


Figura 8: Porcentagem dos metais pesados nas três áreas de estudo.

No estudo realizado por Bellinger & Benham (1978), os autores relataram que uma das fontes de Cu para sua área de estudo, nas cidades Liverpool, Tilbury e Mancheste, seria seu uso na área da indústria naval. Neste setor, o cobre está presente na tinta utilizada para a conservação dos casco dos navios e removedores de tintas (Bellinger & Benham (1978).

Tais fatores apresentados podem ser considerados fontes de Cu para os solos estudados, explicando principalmente a alta concentração deste elemento no jardim próximo a um dos acessos a Ponte Rio – Niterói e no jardim do Portão do Rosa. Estes pontos se encontram a margem de várias vias com tráfego de automóveis intenso, além da sua proximidade com a área naval de Niterói e São Gonçalo. Os altos teores de Cu no Campo de Santana, no Passeio Público e Praça Paris podem estar ligados aos fertilizantes utilizados nos jardins e a presença de várias ruas próximos aos pontos.

Zhao et. al., (2014) em seu estudo realizado na cidade de Tianjin, China, encontrou concentrações de cobre que mantiveram uma média de $33,00 \text{ mg/kg}^{-1}$, enquanto outros estudos como de Xia et. al., (2011) também na China e Rodríguez-Salazar et. al., (2011) no México, encontraram teores de cobre que apresentaram médias de $34,00 \text{ mg/kg}^{-1}$ e $93,00 \text{ mg/kg}^{-1}$, respectivamente. Em outro estudo realizado por Rodrigues et. al., (2013), na cidade do Porto em Portugal, encontrou valores que oscilaram de 9,9 a 245 mg/kg^{-1} . Tais valores se aproximam dos resultados encontrados neste trabalho.

As concentrações de Cr, Pb e Zn se mostraram próximas nas três áreas de estudo. Segundo Zhao et. al., (2014), este fator pode indicar que estes metais apresentam a mesma fonte, como por exemplo as áreas com tráfego intenso. Para Silva et al. (2006) as principais fontes de contaminação por estes elementos são os rejeitos industriais e urbanos. Segundo Maia (2003) a fabricação de corantes, tinta, produção de cerâmica, papel e explosivos, são importantes fontes de Cromo para o meio ambiente em regiões urbanas.

Com relação ao chumbo, de acordo com De Capitani (2009) este elemento pode ser introduzido a natureza por alguns processos naturais, como intemperismo químico, porém é a ação antropogênica a maior responsável por sua liberação, através das atividades de mineração, indústrias metalúrgicas, adubos e queima de combustíveis fósseis. Quanto ao elemento zinco suas principais fontes antrópicas as emissões de indústrias metalúrgicas, elétrica, galvanização e práticas agrícolas, mas o maior consumo ocorre na galvanização de tubos, arames, cantoneiras e chapas. Além da fabricação de pilhas e na fabricação de ligas, como de latão e bronze (Sanberg, 2008).

As elevadas quantidades de Cr, Pb e Zn podem ter diversas fontes de origem, porém ao comparar as fontes citadas acima com as características das áreas de coleta, pode-se dizer que os teores desses elementos está ligado ao descarte inadequado de resíduos e as áreas com tráfego intenso, como as ruas principais e, em particular, devido ao desgaste de peças de automóveis, que estão carregadas de Ni e Pb em sua composição (Shaheer, 1975).

Segundo Silva et. al., (2015) a origem de Cd nos solos das regiões urbanas também está ligado as atividades industriais como a mineração e siderurgia, a emissão veicular por meio da queima dos combustíveis fósseis e fertilizantes, principalmente fosfatados (Ribeiro et al., 2012). O teor médio de cádmio encontrado nos solos deste estudo, na maioria dos pontos, são superiores ao de referência, encontrado na natureza que é de $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (Martin, 1970), o que implica dizer que os solos da região metropolitana apresentam-se contaminados por este

metal, apesar dele estar em menor quantidade que os demais metais. As amostras do jardim em frente ao Shopping São Gonçalo e da Praça Paris apresentaram teores de Cd vinte e quatro vezes maior do que o indicado pela literatura.

Batista Neto et. al., (1999) realizou algumas análises nos sedimentos do escoamento superficial no município de Niterói, onde encontrou teores de metais pesados que oscilaram de $0 \pm 120 \text{ mg/kg}^{-1}$ para Cu e Pb e de $0 \pm 400 \text{ mg/kg}^{-1}$ para Zn, Ni e Cr. Santos et. al., (2017) em sua pesquisa realizada em solos contaminados nas áreas industriais de Queimado, Rio de Janeiro, observou concentrações de metais extremamente altas em suas amostras. Tais valores oscilaram de $0,06 \pm 3,2 \text{ mg/kg}^{-1}$ (Cd), $5,7 \pm 145,0 \text{ mg/kg}^{-1}$ (Cr), $1,9 \pm 895 \text{ mg/kg}^{-1}$ (Ni), $12,0 \pm 2.672,0 \text{ mg/kg}^{-1}$ (Pb), $0,89 \pm 2.2219,0 \text{ mg/kg}^{-1}$ (Ni) e $16,0 \pm 2.857,0 \text{ mg/kg}^{-1}$ (Zn). No estado de São Paulo, Brasil, também foi realizado uma análise sobre metais pesados em solos de parques na região urbana. No referido estudo Figueiredo et. al., (2009) observou médias que variaram de $41 \pm 97 \text{ mg/kg}^{-1}$ (Cr), $23,0 \pm 101 \text{ mg/kg}^{-1}$ (Cu), $51 \pm 180 \text{ mg/kg}^{-1}$ (Pb) e $41 \pm 219,0 \text{ mg/kg}^{-1}$ (Zn). No estudo realizado por Cao et. al., (2018) na região urbana de Xinxiang, na China, foi encontrado teores de metais que apresentaram médias de $31,6 \text{ mg/kg}^{-1}$ (Cd), $39,7 \text{ mg/kg}^{-1}$ (Cr), $60,0 \text{ mg/kg}^{-1}$ (Cu), $489,0 \text{ mg/kg}^{-1}$ (Zn) e $114,0 \text{ mg/kg}^{-1}$ (Pb).

Os resultados mencionados acima se assemelham aos encontrados no presente estudo. Segundo os autores a presença destes metais nos solos urbanos estão fortemente ligados a atividades antrópicas, tendo estas várias fontes difusas como rejeitos de material de construção, emissões industriais, emissão de gases poluentes pelos automóveis e desgaste de peças de veículo, resíduos urbanos, esgotos e as partículas ressuspensas de solo contaminado pelo vento ou atividades humanas.

3.3 - Fracionamento dos metais pesados

Segundo Aguiar et. al., (2018), o fracionamento dos metais pesados é uma importante análise, pois através dela é possível verificar a biodisponibilidade e o potencial tóxico dos metais no meio ambiente, além de poder verificar a origem deste elementos no ambiente. Os resultados analíticos do fracionamento dos metais pesados dos três municípios amostrados foram resumidos na Tabela 5.

A distribuição dos elementos no fracionamento geoquímico mostrou que o Cd apresentou suas maiores concentrações na fase trocável, seguida da fração redutível. No

município de São Gonçalo este elemento oscilou de $0,00 \pm 1,75 \text{ mg/kg}^{-1}$ na fração trocável, e na fração redutível, $0,03 \pm 1,05 \text{ mg/kg}^{-1}$. Quanto ao município de Niterói pode-se observar uma variação de $0,05 \pm 1,50 \text{ mg/kg}^{-1}$, tanto na fração trocável, quanto na fração redutível. No município do Rio de Janeiro as concentrações de Cd variaram de $0,00 \pm 2,25 \text{ mg/kg}^{-1}$ para fração trocável e $0,00 \pm 2,05 \text{ mg/kg}^{-1}$ para redutível.

Ao analisarmos o elemento Cr foi possível observar que este apresentou suas maiores concentrações na fração residual com os seguintes valores $9,35 \pm 58,10 \text{ mg/kg}^{-1}$ no município de São Gonçalo, de $0,00 \pm 92,9 \text{ mg/kg}^{-1}$ em Niterói e de $3,5 \pm 70,4 \text{ mg/kg}^{-1}$ no município do Rio de Janeiro. O metal Cu se mostrou bem distribuído entre as frações oxidável e residual, com as seguintes concentrações $19,45 \pm 74,25 \text{ mg/kg}^{-1}$ (oxid.) e $10,05 \pm 30,25 \text{ mg/kg}^{-1}$ (resid.) no município de São Gonçalo, $20,55 \pm 59,9 \text{ mg/kg}^{-1}$ (oxid.) e $18,4 \pm 30,7 \text{ mg/kg}^{-1}$ (resid.) no município de Niterói e $1,95 \pm 55,15 \text{ mg/kg}^{-1}$ (oxid.) e $3,5 \pm 70,4 \text{ mg/kg}^{-1}$ (resid.) no município do Rio de Janeiro.

O Ni apresentou teores baixos na fração trocável, $0,00 \pm 10,75 \text{ mg/kg}^{-1}$ em São Gonçalo, $0,00 \pm 15,8 \text{ mg/kg}^{-1}$ em Niterói e $0,00 \pm 5,2 \text{ mg/kg}^{-1}$ no Rio de Janeiro, porém nas demais frações seus teores foram elevados, apresentando médias maiores na fração residual, $15,18 \text{ mg/kg}^{-1}$, $15,00 \text{ mg/kg}^{-1}$ e $17,49 \text{ mg/kg}^{-1}$ no municípios de São Gonçalo, Niterói e Rio de Janeiro, respectivamente.

O elemento Pb no município de São Gonçalo se manteve bem distribuído em todas as fases do fracionamento, tendo sua maior média, $16,54 \text{ mg/kg}^{-1}$, observada na fase redutível. O comportamento deste elemento nos municípios de Niterói e Rio de Janeiro se assemelham, onde foi possível notar que suas maiores médias estavam nas fases redutível ($28,8 \text{ mg/kg}^{-1}$ e $21,50 \text{ mg/kg}^{-1}$) e oxidável ($29,1 \text{ mg/kg}^{-1}$ e $22,31 \text{ mg/kg}^{-1}$).

Quanto ao elemento Zn, no município de São Gonçalo as maiores concentrações se distribuíram entre as frações trocável, oxidável e residual com médias que oscilaram de $10,90 \pm 28,88 \text{ mg/kg}^{-1}$. Em Niterói as frações trocável e oxidável foram as mais expressivas apresentando as seguintes médias $27,80 \text{ mg/kg}^{-1}$ (troc.) e $23,3 \text{ mg/kg}^{-1}$ (oxid.), enquanto no município do Rio de Janeiro as maiores médias foram observadas nas frações trocável e redutível, $26,62 \text{ mg/kg}^{-1}$ e $34,68 \text{ mg/kg}^{-1}$, respectivamente.

	Trocável	Redutível	Oxidável	Residual	Trocável	Redutível	Oxidável	Residual	Trocável	Redutível	Oxidável	Residual
mg/kg ⁻¹	São Gonçalo				Niterói				Rio de Janeiro			
Cd												
Mínimo	0,00	0,03	0,09	0,05	0,05	0,05	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Máximo	1,75	1,05	1,35	0,65	1,5	1,5	1,01	0,65	2,25	2,05	1,12	1,1
Média	0,38	0,26	0,35	0,21	0,5	0,4	0,4	0,2	0,67	0,65	0,45	0,23
Mediana	0,13	0,08	0,35	0,21	0,4	0,3	0,28	0,15	0,51	0,58	0,36	0,1
Desv. P	0,61	0,36	0,18	0,11	0,47	0,42	0,30	0,18	0,60	0,59	0,35	0,28
Cr												
Mínimo	0,05	0,85	2,40	9,35	0,05	0,45	4,25	0,00	0,00	0,15	1,95	3,5
Máximo	2,65	4,60	43,20	58,10	3,3	2,75	40,75	92,9	23,4	22,15	55,15	70,4
Média	1,48	2,27	29,12	39,88	1,3	1,3	27,4	41,4	3,70	3,34	26,95	32,19
Mediana	1,50	1,53	32,10	49,50	1,1	1,3	27,25	45,4	0,98	0,99	27,73	34,75
Desv. P	0,70	1,52	13,37	19,93	1,04	0,61	9,50	26,79	6,54	5,99	13,61	20,35
Cu												
Mínimo	0,00	13,55	19,45	10,05	0,00	9,05	20,55	18,4	0,6	4,3	3,5	10,6
Máximo	2,80	18,55	74,25	30,25	3,1	29,35	59,9	30,7	4,8	43,25	77,15	63,5
Média	1,57	16,38	42,62	21,42	1,7	17,6	35,6	25,6	2,19	19,17	37,88	32,32
Mediana	1,95	16,78	36,50	22,58	2	20,5	29,7	25,7	1,7	17,2	37,35	26,8
Desv. P	1,21	1,99	19,75	6,88	0,98	7,21	12,26	3,63	1,38	9,97	21,67	13,87
Ni												
Mínimo	0,00	0,00	4,05	10,60	0,00	0,00	0,45	1,9	0,00	0,00	0,00	0,9
Máximo	10,75	17,85	25,60	21,75	15,8	23,01	32,18	36,97	5,2	35,71	37,9	39,45
Média	5,27	10,06	13,26	15,18	4,5	9,6	12,5	15,0	0,66	10,00	12,38	17,49
Mediana	6,46	11,92	14,52	13,65	1,8	8	6,55	9,75	0	7,7	5,625	18,25
Desv. P	4,08	5,93	7,25	3,71	5,75	7,06	10,99	11,46	1,26	8,42	12,93	11,84
Pb												
Mínimo	5,05	4,65	3,55	0,00	4,15	12,95	13,5	0,00	1,75	4,00	0,00	0,00
Máximo	18,15	29,60	26,50	20,85	21,1	48,65	49,65	21,15	28,5	48,65	49,45	22,4
Média	12,15	16,54	15,37	12,16	10,1	28,8	29,1	8,7	9,82	21,50	22,31	11,75
Mediana	14,48	16,55	16,45	12,73	8,05	25,5	26,05	8,6	7,25	14,95	15,05	10,85
Desv. P	5,08	8,72	8,01	6,72	5,16	13,20	12,73	8,10	8,32	16,40	16,68	6,24
Zn												
Mínimo	2,65	1,40	7,10	18,95	22,55	4,65	5,2	2,7	5,35	16,4	2,15	0,0
Máximo	36,85	5,90	37,60	41,25	39,45	37,15	37,95	13,4	51,5	49,35	42,65	36,35
Média	10,90	3,48	23,80	28,88	27,8	9,6	23,3	7,2	26,62	34,68	12,60	8,77
Mediana	4,15	3,05	23,93	27,75	28,95	5,4	28,25	6,45	20,625	36,03	8,5	5,65
Desv. P	12,37	1,42	10,29	6,73	4,48	8,20	11,32	3,19	16,10	9,50	10,80	8,17

Tabela 5: Fracionamento dos metais pesados nos três municípios estudados.

Vários fatores podem influenciar no comportamento destes elementos no solo, dentre eles o teor de pH, o teor de matéria orgânica e as concentrações de carbonato, além das atividades antrópicas desenvolvidas no entorno destes ambientes (Ahmadipour et.al., 2014).

Sendo assim, de acordo com Ahmadipour et.al., (2014) os metais de origem natural são associados principalmente com a fase residual, enquanto metais de origem antrópica se associam as três primeiras fases.

Segundo Rao et. al., (2008) quando os metais pesados estão associados à fração trocável e carbonatos estão potencialmente disponíveis para o meio. Neste estudo os elementos que mais se destacaram nesta fase foi o Cd e o Zn. Segundo Passos et. al., (2011) a presença desses elementos tanto na fase trocável, quanto na redutível se torna um dado relevante pelo fato de mostrar que estes metais podem ser liberados para o meio caso o solo seja submetido a condições redutoras.

Segundo Hongxia et. al., (2017) analisar o teor de Cd presente nos solos é de extrema importância, uma vez que este elemento é um dos metais mais tóxicos que existem e, podendo causar diversos tipos de danos à saúde. Quanto ao elemento Zn, sua concentração tem aumentado muito nos últimos anos nos solos devido principalmente as atividades industriais. Porém uma das consequências este elemento no solo, é a sua absorção pelas plantas e posteriormente seu contato com animais e seres humanos.

Os metais quando associados as frações óxido-hidróxido de Fe-Mn e matéria orgânica indicam que não estão facilmente disponíveis ao meio devido a formação dos compostos estáveis que acabam por dificultar a retirada destes elementos (Lei et. al., 2010). Este comportamento foi observado nos elementos como Cu, Ni e Pb. Quanto ao Cr, este por apresentar suas maiores concentrações na última fase do fracionamento, a residual, se mostrou não estar potencialmente disponível para o ambiente sob condições naturais (Lei et. al., 2010). Para este estudo foi realizado o fator de mobilidade dos metais presente no solo. Os resultados foram expressos no gráfico abaixo (figura 9).

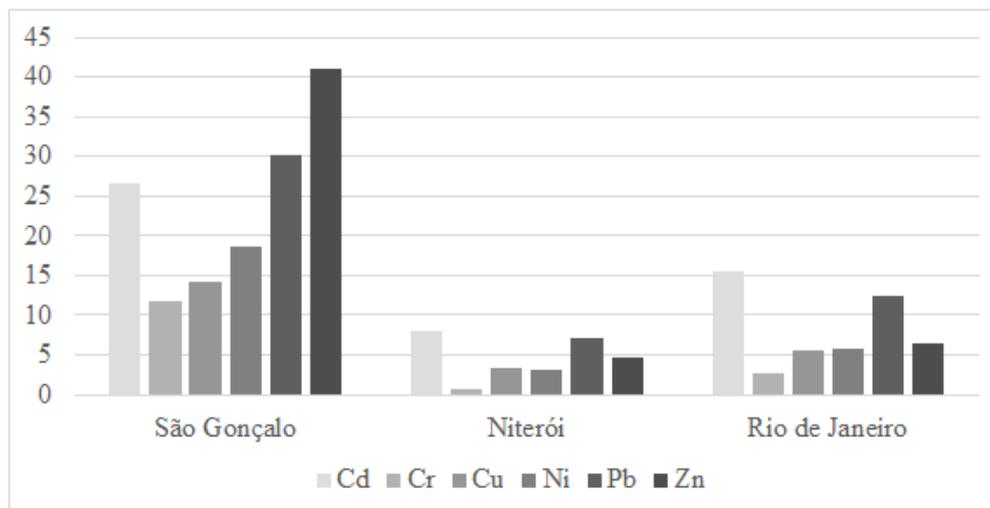


Figura 9: Fator de mobilidade dos metais pesados.

O fator de mobilidade é muito utilizado nos estudos sobre metais pesados nos ambientes para verificar o comportamento destes elementos tanto em solos como em sedimentos (Gusiatin; Klimiuk, 2012). Os elementos que se encontram em maior quantidade nas frações trocável e redutível são mais facilmente mobilizados no ambiente, devido as constantes alterações nos parâmetros físicos do solo (Passos et. al., 2011). Sendo assim, pode-se afirmar segundo Ashraf et. al., (2012), que a mobilidade dos metais pesados entre as frações geoquímicas tende a decresce devido a força de ligação que ocorre entre o metal e a respectiva fração.

Dentre os três municípios estudados foi possível observar que em São Gonçalo o Zn foi o elemento que apresentou maior mobilidade. Em um estudo realizado por Souza et. al., (2012) em solos tratados com lodo de esgoto, os autores relatam que na maioria dos solos, o Zn apresenta-se adsorvido aos minerais e compostos orgânicos, principalmente na forma de precipitados.

No estudo citado acima foram observadas diversas modificações no pH do solo após as aplicações sucessivas dos resíduos, onde foi possível constatar uma diminuição do pH. Os autores relatam que em solos com valores baixos de pH, o zinco é fracamente adsorvido aos componentes do solo, apresentando assim, maior mobilidade no meio. Desta forma, pode-se explicar a mobilidade deste elemento nos solos estudados em São Gonçalo.

Enquanto nos municípios de Niterói e Rio de Janeiro os elementos que mais se destacaram foram o Cd e o Pb. Kede et. al., (2014) realizou um estudo sobre a mobilidade,

biodisponibilidade e toxicidade do Pb e Cd em solo contaminado no município de Santo Amaro, estado da Bahia, no Brasil, onde os resultados encontrados pelos autores mostraram que a disponibilidade de Cd no solo é maior quando comparada a do Pb, mesmo após o solo ter sido tratado com fosfatos com o intuito de imobilizar estes elementos no solo, mostrando assim, que este elemento possui grande capacidade de mobilidade no meio ambiente.

Os demais elementos expressaram menor significância de mobilidade. Em todos as áreas de estudo o Cr foi o metal que apresentou a menor mobilidade, não representando, portanto, riscos ambientais em potencial. Segundo Acosta et. al., (2011) vale ressaltar que a mobilidade dos metais pesados presentes no solo não está ligada somente de sua concentração total, mas aos processos que afetam o pH e capacidade de troca catiônica, como os processos de adsorção/dessorção; precipitação/dissolução.

3.4 - Avaliação dos níveis de poluição dos metais pesados

No presente estudo foi realizado o cálculo do Igeo com o intuito de quantificar o grau de poluição por metais pesados nas amostras estudadas. O índice de Geoacumulação (Igeo) foi calculado a partir da seguinte forma (Zhang et. al., 2016):

$$I_{geo} = \log_2\left(\frac{C_i}{1,5B_i}\right)$$

onde, C_n é concentração de metal examinado no solo, B_n é o valor de background geoquímico do metal em questão. O fator 1.5 é usado para considerar as possíveis variações nos valores de background. Segundo El-Radaideh; Al-Taani (2018) o índice de geoacumulação consiste em sete graus (0 a 6), indicando vários graus de enriquecimento acima dos valores background que varia de não poluído a muito poluído quanto a qualidade do solo.

Os valores da Igeo no município de São Gonçalo oscilaram de $1,55 \pm 4,82$ Cd, $0,70 \pm 1,80$ Zn e $0,41 \pm 1,30$ Pb (imagem 10). Estes elementos foram os que apresentaram os maiores índices no município. Estes resultados classificam as amostras do município como moderadamente a fortemente poluído para Cd e de não poluído a moderadamente poluído para Zn e Pb.

No município de Niterói foi possível observar que os elementos Cd, Pb e Zn apresentaram os maiores índices de geoacumulação na maioria dos pontos, porém a Praça Enéas de Castro, os Jardins da subida da Ponte Rio – Niterói e uma das amostras do Campo de São Bento apresentaram níveis de poluição moderado para Cu. Os jardins em frente ao Shopping Plazza, as amostras da Concha Acústica e da Praça Nilo Peçanha apresentaram contaminação moderada para Cr e a Praça Baltazar Bernadino apresentou níveis de Igeo que a classificaram de moderadamente a fortemente poluída (figura 10).

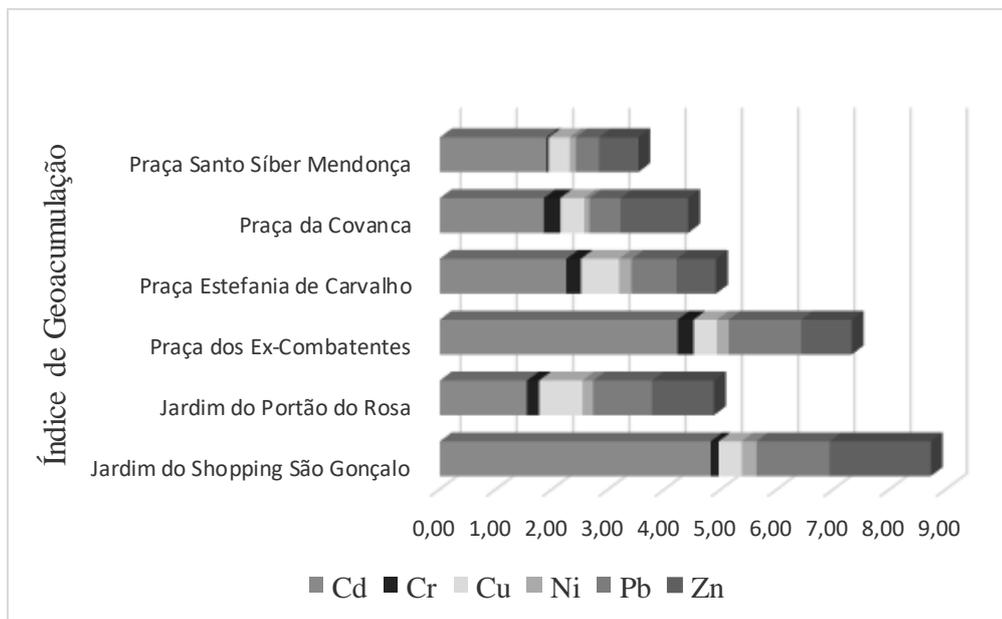


Figura 10: Índice de Geoacumulação no município de São Gonçalo.

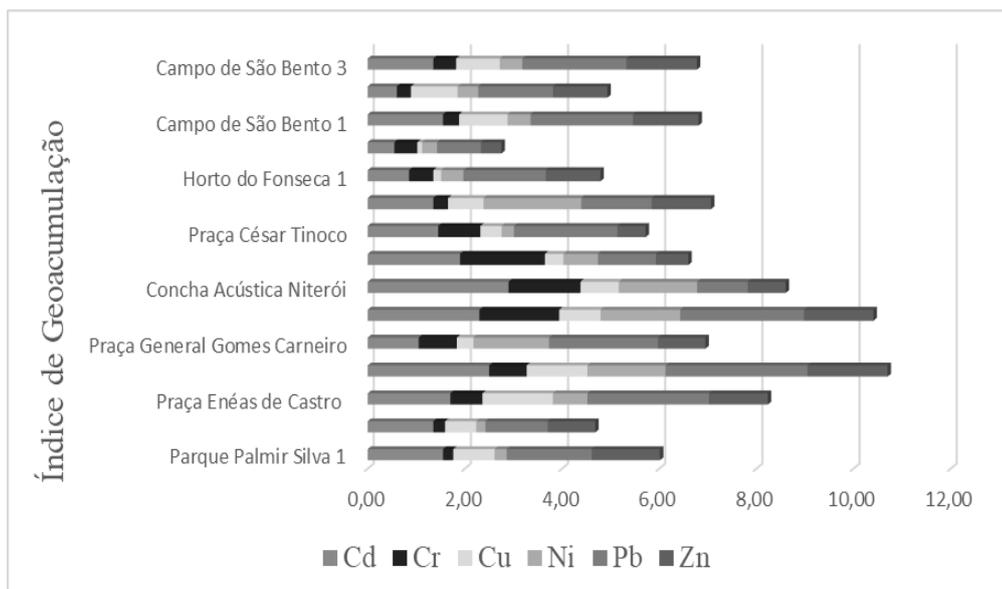


Figura 11: Índice de Geoacumulação no município de Niterói.

Quanto ao município do Rio de Janeiro, de um modo geral podemos observar que Cd, Pb e Cu apresentaram os maiores índices de Igeo na maioria dos pontos, enquanto os demais elementos apresentaram baixos índices (figura 12).

Os metais pesados Cd e Pb apresentaram índices de geoacumulação que oscilaram de $0,00 \pm 4,92$ e $0,15 \pm 1,54$, respectivamente, classificou os pontos de coleta como moderadamente a fortemente contaminados. Podemos citar as amostras coletadas no Campo de Santana, Passeio Público, os jardins da Lagoa Rodrigo de Freitas, Praça Paris e Praça da Bandeira, como exemplos desta classificação.

Os valores de Igeo dos elementos Cr, Ni e Zn oscilaram de $0,04 \pm 0,34$, $0,01 \pm 0,40$, $0,04 \pm 0,20$, respectivamente. Estes valores permitiram classificar as amostras como não contaminadas a moderadamente contaminadas. Através desta análise pode-se concluir que nos três municípios estudados, ocorre uma contaminação por metais pesados ainda que em pequenas porcentagens (Wei & Yang, 2010).

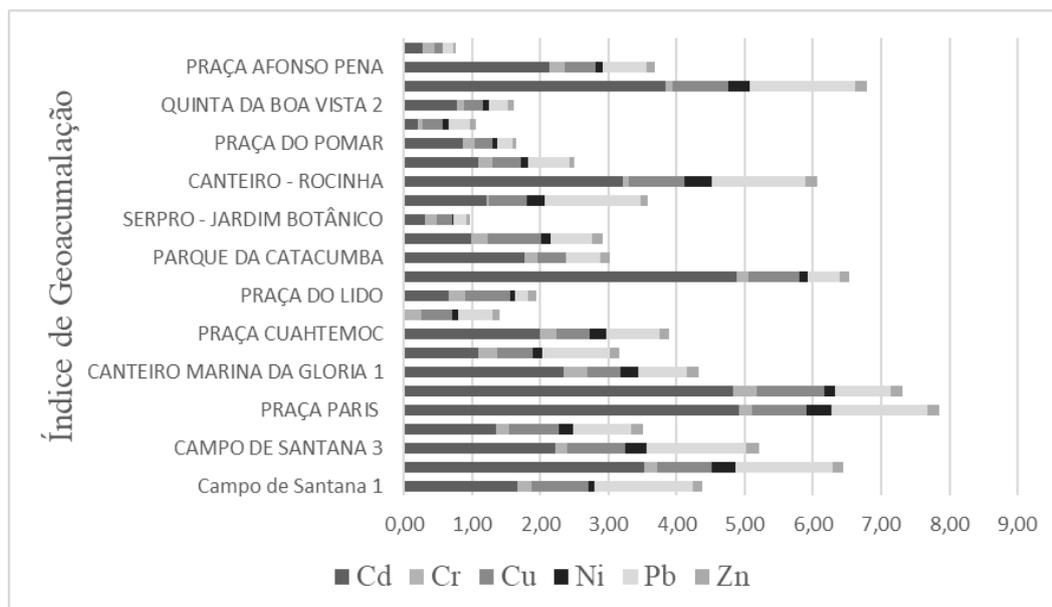


Figura 12: Índice de Geoacumulação no município do Rio de Janeiro.

Cheng et. al., (2014) analisou os solos de trinta e uma cidades da região metropolitana da China, onde pode observar que o Igeo variam de $-0,59 \pm 2,90$, em que as cidades de Changsha, Shanghai, Shenyang e Kunming mostram contaminação moderada a pesada de Cd. Neste mesmo estudo foi observado que nas cidades de Nanning, Shijiazhuang, Wuhan, e Xi'an apresentaram valores de Igeo que variando de 1,04 a 1,38 e foram classificadas como moderadamente contaminada.

Quanto ao elemento Pb Cheng et. al., (2014), observou que o valor médio de Igeo nos solos urbanos é de 0,37 e que este foi menor que as médias de Hg, Cd e Se. Nas cidades de Xangai e Shenyang, os valores de Igeo > 1 , são classificados como moderadamente contaminados. As demais cidades apresentaram valor Igeo < 1 , indicando que a contaminação por Pb em solos urbanos pode não ser tão relevante como esperado pelos autores.

3.5 - Correlação entre os metais pesados e os parâmetros físico-químicos

Segundo Manta et. al., (2002) a relação entre os metais pesados pode fornecer informações importantes sobre as fontes destes elementos e suas vias de distribuição. Para verificar a correlação existente entre o nível de metais e os parâmetros físico-químicos dos solos estudados foi utilizada a análise de correlação de Pearson, apresentados na tabela 6. Através das correlações estabelecidas foi possível observar que houve uma forte correlação

positiva entre os elementos Cd e Pb (0,61), Cr e Ni (0,75), Cu e Zn (0,71), Ni e Pb (0,82), Pb e Zn (0,55).

Khoder et.al., (2012) sugere que esta correlação positiva entre os elementos comprova que os metais tiveram uma origem comum, dentre elas, o tráfego urbano. Segundo Adachi e Tainosho, (2004) a origem veicular de Cd, Cu e Zn é bem conhecida. Estes metais estão associados ao desgaste de peças como pneus e outros componentes do veículo. Em alguns estudos como de Nannoni et. al., (2014) metais como Cr, Ni estão mais associados a fontes geogênicas, porém estes mesmos elementos também são associados às emissões de combustão dos combustíveis. Este fator pode explicar a correlação que foi observada entre os metais Cr e Ni no presente estudo, além de comprovar que ambos tiveram fonte de origem mista, tanto antrópica como natural.

Quanto as correlações estabelecidas entre os metais pesados e as frações granulométricas, foi possível notar que associações positivas e significativas entre as frações de silte e argila foi verificada para a maioria dos elementos. A presença de óxidos de ferro e manganês associados, bem como a presença dos argilos minerais favorecem para a correlação entre silte e metais, segundo Klamt & Van Reeuwijk (2000).

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	pH	CO g/kg ⁻¹	MOg/kg ⁻¹	areia	silte	argila
Cd	1,00	0,05	0,59	0,35	0,61	0,55	0,22	0,76	0,64	0,07	0,55	0,68
Cr		1,00	0,21	0,75	0,13	0,08	0,19	0,4	0,31	0,13	0,13	0,51
Cu			1,00	0,61	0,65	0,71	0,43	0,55	0,62	0,03	0,50	0,67
Ni				1,00	0,82	0,48	0,33	0,4	0,2	0,04	0,35	0,54
Pb					1,00	0,55	0,17	0,62	0,68	0,08	0,60	0,78
Zn						1,00	0,20	0,74	0,82	0,10	0,59	0,72
pH							1,00	0,26	0,30	0,12	0,06	0,19
COg/kg ⁻¹								1,00	1,00	0,09	0,41	0,6
MOg/kg ⁻¹									1,00	0,09	0,50	0,70
areia										1,00	0,21	-0,55
silte											1,00	-0,44
argila												1,00

Tabela 6: Matriz de correlação de Pearson, entre os parâmetros analisados e os metais pesados.

Além disto, os argilominerais possuem uma grande capacidade de adsorver metais devido sua grande área superficial específica (Klamt & Van Reeuwijk, 2000). No entanto, uma correlação negativa foi observada entre os metais e a fração de areia. A fração arenosa

dos solos não apresentam cargas suficientes para adsorver metais em suas partículas, promovendo redução nos teores desses elementos, com o aumento desta fração (Sterckeman et. al., 2006).

A baixa associação entre os metais pesados e o pH encontrado nos solos deve-se ao fato do pH ácido favorecer a lixiviação dos metais presentes no solo. Segundo Guarçoni M & Costa (2015) se o pH dos solos forem baixo, pode haver repulsão de metais pesados das superfícies coloidais, aumentando assim, a probabilidade de contaminação ambiental. No entanto, quando o pH é neutro e ligeiramente alcalino favorecem a adsorção do metal no solo, pois o metal está sujeito à precipitação com formação de ligações de difícil solubilização como hidróxidos, carbonatos e fosfatos, diminuindo sua disponibilidade para as plantas e organismos (Agourakis et. al., 2006).

O carbono orgânico apresentou uma correlação positiva e significativa com a maioria dos metais pesados analisados. Segundo Vinhal-Freitas et. al., (2010) os teores de metais no solo aumentam com o aumento da matéria orgânica. Este componente presente no solo tende a adsorver os metais facilmente, uma vez que possui textura fina e material húmico em decorrência da decomposição de plantas, animais e dejetos (Milhome et. al., 2018).

No presente estudo foi possível observar uma significativa correlação entre a MO e os seguintes metais pesados, Cd, Cu, Pb e Zn. Segundo Milhome et. al., 2018, a correlação estabelecida indica influência na retenção do metal no solo e conseqüentemente na poluição do mesmo. No entanto a baixa correlação apresentada pelos metais Cr e Ni, significa que estes elementos tiveram pouca interação com a matéria orgânica.

4- CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados deste estudo indicaram que os solos dos jardins e parques públicos dos três municípios localizados na região metropolitana do Rio de Janeiro, apresentaram uma granulometrias que os classificando os solos como de textura franco. O pH deste solo foi ácido na maioria dos pontos, se mostrando como forte componente a influenciar no comportamento dos metais. Outro componente importante foi a MO. Esta por sua vez obteve forte correlação com os metais Cd, Cu, Pb e Zn, estabelecendo assim uma influência na retenção dos metais no solo. Os resultados das concentrações mostraram que os elementos Cd, Cr, Cu, Ni e Pb foram superiores ao background estipulado na literatura, bem como ao valor de referência adotado pelo Conama 2009 na maioria dos pontos.

A análise da significativa correlação encontrada entre os metais indicaram possíveis fontes antropogênicas comuns, principalmente ligadas ao denso tráfego urbano. Ao longo deste estudo, foi possível constatar que elementos como Pb e Cu estão associados principalmente à combustão e ao desgaste das pastilhas de freio. Quanto aos outros elementos, estes provavelmente estão ligados a outras atividades desenvolvidas ao redor das áreas estudadas, além do uso de pesticidas, fertilizantes e tintas para a manutenção destes parques e jardins.

A avaliação dos índices de geoacumulação confirmaram que os solos dos parques e jardins das três cidades estudadas são moderadamente contaminados por Cd, Cu, Pb, Zn. As altas concentrações obtidas sugerem um dano em potencial à qualidade do solo que, por sua vez, tende a afetar a saúde humana. Os resultados obtidos neste estudo podem contribuir para fornecer uma avaliação das abordagens para controlar a poluição em meios urbanos.

5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abreu, C.A.; Abreu, M.F. & Andrade, J.C. Distribuição de chumbo no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPA e Mehlich-3. *Bragantia*, 57:185-192, 1998.
- Adachi, K., Tainosho, Y., 2004. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environ. Int.* 30, 100–1017.
- Agourakis, D. C., Camargo, I. M. C., Cotrim, M. B., Flues, M. 2006. Comportamento de zinco e manganês de pilhas alcalinas em uma coluna de solo, *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 5, 960-964.
- Araujo, A. G., Alves, E. C., Souza, J. C., Silva, I. L.A., Correchel, V. 2017. Analysis of Granulometric Determination of a Latosol for two Methods: Densimeter And Laser Granulometer. *Revista Mirante, Anápolis (Go)*, V. 10, N. 5a.
- Bade, R.; Oh, S.; Shin, W.S.; Hwang, I. Human health risk assessment of soils contaminated with metal (loid) by using DGT uptake: A case study of a former Korean metal refinery site. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 2013, 19,767–777.
- Barbosa, A. A., Corrêa, S. M., 2015. Caracterização Química De Solo Contaminado Por Resíduos Sólidos Urbanos Na Estrada Arroio Pavuna Em Jacarepaguá No Município Rio De Janeiro. *Engevista*, V. 17, N. 2, P. 266-272.
- Bayer, C.; Mielniczuk, J. Dinâmica E Função Da Matéria Orgânica. In: Santos, G. De A.; Silva, L.S. Da; Canellas, L.P.; Camargo, F. De O. (Ed.). 2008. *Fundamentos Da Matéria*

Orgânica Do Solo: Ecossistemas Tropicais E Subtropicais. 2.Ed. Porto Alegre: Metrópole, P.7-18.

Bielińska, E.J., Kawecka-Radomska, M., Kłós, A., 2011. Impact of urban factors on the content of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of park gardens. *Roczniki Gleboznawcze* 62 (2), 16–22.

Brasil. IBGE. Censo Demográfico, 2010. Disponível em www.ibge.gov.br acesso em 16 de Janeiro de 2018.

Brown, S., Miltner, E., Cogger, C., 2012. Carbon sequestration potential in urban soils. In: Lal, R., Augustin, B. (Eds.), *Carbon Sequestration in Urban Ecosystems*. Springer, New York, NY, USA, pp. 173e196.

Chaney, R.L. Sludge Utilization, Land Application and Food Chain impact. In: *Thebiocycle To The Art And Science of composting*. Pennsylvania, G.J. Press, 1991. p.240-253.

Chen, T.B., Zheng, Y.M., Lei, M., Huang, Z.C., Wu, H.T., Chen, H., and Tian, Q.Z., et al. 2005. Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China. *Chemosphere*60(4), 542–551.

Dakane, A. 2012. Bioaccessibility of Metals in Toronto City Parks, Doctoral dissertation, Royal Roads University, Victoria, British Columbia.

De Capitani, E. M.; Paoliello, M. M. B.; Almeida, G. R. C. 2009. Fontes de exposição humana ao chumbo no Brasil. *Revista Medicina (Ribeirão Preto)*, v. 42 (3), p. 311-318.

DE OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. 2011. Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: Revisão. *Rev. Virtual Quim.*, v.3 (2), p. 88-102.

De Kimpe, C. R.; Morel, J. L. 2000. Urban Soil Management: A Growing Concern. *Soil Science*, V. 165, N. 1, P. 31-40.

El-Radaideh, N. M., Al-Taani, A. A. Al-K. 2018. Geo-environmental study of heavy metals of the agricultural highway soils, NW Jordan, *Arabian Journal of Geosciences*, 11:787.

Elżbieta J. Bielińska, Barbara Kołodziej, Danuta Sugier, Relationship between organic carbon content and the activity of selected enzymes in urban soils under different anthropogenic influence *Journal of Geochemical Exploration* 129 (2013) 52–56.

EMBRAPA SOLOS. 2005. Serviço Nacional de Levantamento e conservação de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Sistema brasileiro de classificação de solos. Editora EMBRAPA.

Ferracciú Alleoni, Luís Reynaldo, Silva Moreira Iglesias, Cindy, de Castro Mello, Simone, de Camargo, Otávio Antonio, Casagrande, José Carlos, Lavorenti, Norberto Antonio, 2005. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. *Acta Scientiarum. Agronomy*, 27

Food and Agriculture Organisation (FAO). 2008. Current world fertilizer trends and outlook to 2011–12. Rome: FAO.

Food and Agriculture Organization of The United Nations - Fao. 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014. World Soil Resources Reports, N.106, 203p. Rome.

Fundação CEPERJ - Centro Estadual de Estatísticas Pesquisas e Formação de Servidores Públicos do Rio de Janeiro.

Galušková, I., Mihaljevič, M., Borůvka, L., Drábek, O., Frühauf M., Němeček, K. 2014. Lead isotope composition and risk elements distribution in urban soils of historically different cities Ostrava and Prague, the Czech Republic. *Journal of Geochemical Exploration* 147, 215–221,

Guarçoni, M. A., Costa, A. N., 2015. Influência de propriedades e características químicas dos solos na disponibilidade de metais pesados. In book: Valores orientadores de qualidade de solos no Espírito Santo, Edition: 1, Chapter: 3, Publisher: Incaper, Editors: Adelaide de F.S. da Costa, Aureliano Nogueira da Costa, pp.16

Guedes, J. N. 2009. Diagnóstico estudo da variabilidade espacial da contaminação por metais pesados em solos e águas superficiais da área de destruição de munícipio. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

Hongxia L.; Hongbing, J. 2017. Chemical speciation, vertical profile and human health risk assessment of heavy metals in soils from coal-mine brownfield, Beijing, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 183, 22.

I.Sastre , M. A. Vicente , M. C. 2001 Lobo Behaviour of cadmium and nickel in a soil amended with sewage sludge Land Degradation and Development 12(1):27 – 33.

International Union Of Soil Sciences (Iuss) Working Group Wrb.2014. World Reference Base For Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports. n° 106. FAO, Rome.160p.

Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. 1992.Trace elements in soils and plants. 2.ed. Boca Raton, CRC Press, 365p

Klamt, E.; Van Reeuwijk, L.P. 2000.Evaluation of morfological, physical and chemical characteristics of ferralsols and related soil. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 24: 573:587.

Koelmans, A.A., Jonker, M.T.O., Cornelissen, G., Bucheli, T.D., Gustasson, O., 2006. Black carbon: the reverse of its dark side. *Chemosphere* 63, 365–377.

Krishna, A.K.; Govil, P.K. Heavy metal distribution and contamination in soils of Thane Belapur industrialdevelopment area, Mumbai, Western India. *Environ. Geol.* 2005, 47, 1054–1061.

- Laidlaw, M.A.S., Filippelli, G.M. 2008. Resuspension of urban soils as a persistent source of lead poisoning in children: a review and new directions. *Applied Geochemistry* 23, 2021e 2039.
- Lee, S.S.; Lim, J.E.; Abd El-Azeem, S.A.M.; Choi, B.S.; Oh, S.E.; Moon, D.H.; Ok, Y.S. 2013. Heavy metal immobilization in soil near abandoned mines using eggshell waste and rapeseed residue. *Environ. Sci.Pollut. Res.*, 20, 1719–1726.
- Lee, S.W., Lee, B.T., Kim, J.Y., Kim, K.W., and Lee, J.S. 2006. Human risk assessment for heavy metals and as concentration in the abandoned metal mine areas, Korea. *Environ Monit Assess* 119, 233–244.
- Li, M.S.; Luo, Y.P.; Su, Z.Y. Heavy metal concentrations in soils and plant accumulation in a restored manganese mine land in Guangxi, South China. *Environ. Pollut.* 2007, 147, 168–175.
- Li, X.D., Poon, C.S., Liu, P.S., 2001. Heavy metal contamination in urban soils and street dusts in Hong Kong. *Applied Geochemistry* 16, 1361 e 1368.
- Lu, S. G., Bai, S. Q. 2010. Contamination and potential mobility assessment of heavy metals in urban soils of Hangzhou, China: relationship with different land uses. *Environ Earth Sci* 60:1481–1490.
- Lucena, A. J.; Rotunno Filho, O. C.; Peres, L. F.; França, J. R. A. 2012. A Evolução Da Ilha De Calor Na Região Metropolitana Do Rio De Janeiro. *Revista Geonorte, Edição Especial* 2, V.2, N.5, P.8 – 21.
- Luo, X.S., Ding, J., Xu, B., Wang, Y.J., Li, H.B., and Yu, S. 2012. Incorporating bioavailability into human health risk assessments of heavy metals in urban park soils. *Sci Total Environ* 424,88–96.
- M. W. I. Schmidt and A. G. Noack, 2000. “Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implication, and current challenges,” *Global Biogeochem. Cycles* 14, 777–793.
- Madrid, F., Reinoso, R., Florido, M.C., Díaz Barrientos, E., Ajmone-Marsan, F., Davidson, C.M., Madrid, L., 2007. Estimating the extractability of potentially toxic elements in urban soils: a comparison of several extracting solutions. *Environmental Pollution* 147, 713 e 722.
- Manta, D.S., Angelone, M., Bellanca, A., Neri, R., Sprovieria, M., 2002. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Sci. Total Environ.* 300, 229–243.
- Marafon, G. J. Et Al. 2011. Geografia do Estado do Rio de Janeiro: da compreensão do passado aos desafios do presente. Rio de Janeiro: Gramma.
- Marlise Nara Ciotta¹ Cimélio Bayer Sandra Mara Vieira Fontoura³ Paulo Roberto Ernani¹ Jackson Adriano Albuquerque. 2003. Matéria orgânica e aumento da capacidade de troca de cátions em solo com argila de atividade baixa sob plantio direto. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.33, n.6, p.1161-1164.

Marques, J.D.O; Luizão, F.J.; Luizão, R.C.C.; Neto, A.S. 2007. Variação do carbono orgânico em relação aos atributos físicos e químicos do solo ao longo de uma toposequência na Amazônia central. **Anais do VIII Congresso de Ecologia do Brasil, Caxambu/MG.**

Mielke, H.W., Reagan, P.L., 1998. Soil is an important pathway of human lead exposure. *Environmental Health Perspectives* 106, 217e229.

Milhome, M. A. L., Holanda, J. W. B., Araújo Neto, J. R., Nascimento, R. F., 2018. Diagnóstico da Contaminação do Solo por Metais Tóxicos Provenientes de Resíduos Sólidos Urbanos e a Influência da Matéria Orgânica. *Revista Virtual Química*, vol 10, no. 1.

Nannoni, F., Rossi, S., Protano, G., 2014. Soil properties and metal accumulation by earthworms in the Siena urban area (Italy). *Appl. Soil Ecol.* 77, 9–17.

Oliver, M.A. & Gregory, P.J. 2015. Soil, food security and human health: a PEDRON, F de A. et al. 2004. Solos urbanos - Revisão Bibliográfica. Santa Maria/SC: *Ciência Rural*. V. 34, nº 5. P. 1647-1653.

Pierangeli, M. A. P., Guilherme, L. R. G., Curi, N., Silva, M. L. N., Oliveira, L. R., Lima, J. M., 2001. Teor Total E Capacidade Máxima De Adsorção De Chumbo Em Latossolos Brasileiros. *Revista Brasileira De Ciência Do Solo*, N 25.

Poggio, L., Vrscaj, B., Hepperle, E., Schulin, R., Marsan, F.A. 2008. Introducing a method of human health risk evaluation for planning and soil quality management of heavy metal-polluted soils e an example from Grugliasco (Italy). *Landscape and Urban Planning* 88, 64 e 72.

Prado, R.M. 2003. A calagem e as propriedades físicas de solos tropicais: revisão de literatura. *Revista Biociências*, V. 9, N 3. p 1-10.

PEDRON, F. de A.; DALMOLIN, R. S. D.; AZEVEDO, A. C. et al. 2004a. Solos Urbanos. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.34, n.5, 1647-1653.

R. Pouyat, P. Groffman, I. Yesilonis, and L. Hernan. 2002. "Soil carbon pools and fluxes in urban ecosystems," *Environ. Pollut.* **116**, 107–118.

Rauret, G.; Lopez-Sanchez, J. F. 2001. New Sediment and Soil Crms for Extractable Trace Metal Content. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, V. 79, N. 1, P. 81-95.

Ribeiro, M. A.; O'Neill, M. M. V. C. Contrastes entre a metrópole e o interior Fluminense a partir da dinâmica populacional. *Geo. Uerj - Ano 14, V. 1, N. 23, 1º Semestre De 2012, P. 262-30.*

Ribeiro, M. A. 2002. Considerações Sobre O Espaço Fluminense: Estrutura E Transformações. In:Marafon, G J.; Ribeiro, M. A. (Org.). *Estudos De Geografia Fluminense*. Rio De Janeiro:Livraria E Editora Infobook Ltda.

Risely Ferraz de Almeida¹, Bruna Cristina Sanches. 2014. Availability of soil organic carbon in the Brazilian Cerrado, *Scientia Agraria Paranaensis – SAP*; Marechal Cândido Rondon, v. 13, n. 4, p. 259-264.

Rodrigues, S.M., Cruz, N., Coelho, C., Henriques, B., Carvalho, L., Duarte, A.C., Pereira, E., Römken, Paul F.A.M. 2013. Risk Assessment for Cd, Cu, Pb and Zn In Urban Soils: Chemical Availability As The Central Concept. *Environmental Pollution* 183, 234 e 242.

Rufino Amaro, R.;Costa, W. A. 2017Socio-Spatial Transformations in the State of Rio de Janeiro as a Social Determinant of Health: In the Context of Leishmaniasis, *Revista Brasileira de Geografia Médica e da Saúde, HYGEIA, ISSN: 1980-1726*.

Schlesinger, W.H. 2000. Carbon sequestration in soils: some cautions amidst optimism. ***Agriculture Ecosystems and Environment***, v. 82, p. 121-127

Schmidt, C.W. 2010. Lead in air adjusting to a new standard. *Environmental Health Perspectives* 118, A76 e A79.

Site:http://www.ceperj.rj.gov.br/noticias/Mar_14/27/novo_mapa.html, acesso em 16 de Janeiro de 2018.

Soares, R.; Santos, M. C. B.; Maddock, J. E. L.; Machado, W. T. V.; Bertolino, L. C.; Campos, D. V. B.; Freire, A. S.; Santelli, R. E. 2017. Evaluation of the Geochemical Behavior and Environmental Risk of Metals in an Area Impacted by Industrial Waste in Queimados (RJ). *Rev. Virtual Química*, Vol 9, No. 5, 2151-2176.

Sterckeman, T.; Douay, F.; Baize, D.; Fourrier, H.; Proix, N.; Schwartz, C.; Carignan, J. 2006. Trace element distributions in soils developed in loess deposits from northern France. *European Journal of Soil Science*, 57: 392–410.

Souza, R. A. S., C. A. Bissani, M. J., Fontoura, R. C., 2012. Extração sequencial de zinco e cobre em solos tratados com lodo de esgoto e composto de lixo. *Química Nova*, Vol. 35, No. 2, 308-314.

Subhadip Ghosh, Bryant C. Scharenbroch, Lai Fern Ow, 2016. Soil organic carbon distribution in roadside soils of Singapore. *Chemosphere* 165, 163 e 172.

Sungur, A.; Soylak, M.; Yılmaz, S.; Özcan, H. 2014. Determination of heavy metals in sediments of the Ergene River by BCR sequential extraction method. *Environ. Earth Sci.*, 72, 3292–3305.

Thornton, I. Farago, M.E. Thums, C.R. Parrish, R.R. McGill, R.A.R. Breward, N. Fortey, N.J. Simpson, P. Young, S.D. Tye, A.M. Crout, N.M.J. Hough, R.L. Watt, J. 2008. Urban geochemistry: research strategies to assist risk assessment and remediation of brownfield sites in urban areas, *Environmental Geochemistry and Health*, 30 pp. 565–576

Torres, R. B.; Adami, S. F.; Coelho, R. M. 2014. Atlas socioambiental da bacia do ribeirão das Anhumas. Campinas: Pontes Editores.

Vinhal-Freitas, I. C., Maldonado, A. C. D., Alvarenga, C.B., Camargo, R., Wendling, B., 2010. Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficientes de isotermas de Freundlich e Langmuir. *Agropecuária Técnica* – v. 31, n. 2, p 153–163.

Vorobeichik, E. L. 2003. “The reaction of forest litter and its relationship with soil biota affected by toxic contamination,” *Lesovedenie*, No. 2, 32– 42.

Wang, W.J.; Dalal, R.C.; Moody, P.W.; Smith, C.J. 2003. Relationships of soil respirator to microbial biomes, substrate availability and clay content. **Soil Biology and Biochemistry**. v.35. n.2, p.273-284.

Wei B, Yang L. 2010. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchem J* 94(2):99–107.

WRB. 2006. World Reference Base for Soil Resources 2006. IUSS Working Group WRB. *WorldSoil Resources Report*, No. 103, Rome.

Yu. N. Vodyanitskii. 2015. Organic Matter of Urban Soils: A Review. *Eurasian Soil Science*, Vol. 48, No. 8, pp. 802–811.

Zhou, H.; Zhou, X.; Zeng, M.; Liao, B.H.; Liu, L.; Yang, W.T.; Wu, Y.M.; Qiu, Q.Y.; Wang, Y.J. 2014. Effects of combined amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on contaminated paddy soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 101, 226–232.

CAPÍTULO 2

PROPRIEDADE DO SOLO E A BIOACUMULAÇÃO DOS METAIS PESADOS EM MINHOCAS DE PARQUES E JARDINS PÚBLICOS DOS MUNICÍPIOS DE NITERÓI E RIO DE JANEIRO

1 - INTRODUÇÃO

O solo é um dos componentes do ecossistema mais heterogêneo da natureza, que desenvolve um papel insubstituível na biosfera (Pietramellara et al., 2002). No entanto o uso deste componente nas atividades humanas, pode alterá-lo negativamente levando a alterações de vários processos que poderiam enfraquecer o ecossistema (Santorufu et. al., 2012)

O processo de urbanização está fortemente ligado a uma variedade de perturbações sobre o solo, desde a poluição, a conversão, fragmentação e perda de habitat, além das mudanças na comunidade do solo (McIntyre, 2000).

Segundo Essington (2004) e Sparks (2003) em regiões urbanas as atividades antrópicas, como industriais, tráfego de veículos e queimadas de resíduos, dispersam metais na atmosfera que por sua vez se tornam a principal fonte desses contaminantes para os solos superficiais. Contribuindo para a mudança da geoquímica do solo, tendo como resultado do fracionamento e acúmulo de metais.

De acordo com Nannoni et. al., (2014) tanto a fração disponível, quanto móvel de metais no solo podem ser parcialmente transferidas através das águas superficiais e subterrâneas, bem como por plantas e animais. Portanto, o solo atua como uma área de absorção e fonte de metais nas regiões urbanas, prejudicando o ciclo bio-geoquímico nos ecossistemas.

Devido ao aumento dos problemas ambientais, associados a influência sobre a saúde do homem, tem-se observado um constante crescimento de pesquisas nas áreas urbanas. Principalmente com relação a contaminação por substâncias tóxicas, como metais (Nannoni, 2014). Muitas pesquisas vêm abordando a distribuição destes elementos em solos de áreas

urbanas e destacando que as maiores concentrações desses contaminantes inorgânicos estão geralmente localizadas próximas às principais vias, bem como as áreas residenciais e comerciais (Yang et al., 2011).

Algumas pesquisas têm utilizado organismos, principalmente plantas, como bioacumuladores e bioindicadores de metais, a fim de monitorar os níveis de contaminação de ambientes urbanos (Malizia et al., 2012). Porém poucos pesquisadores fizeram uma abordagem sobre a captação e acumulação de metal em organismos, como minhocas, em áreas urbanas (Kennette et al., 2002).

Constituindo uma grande parcela da biomassa animal, as minhocas estão presentes na maioria dos ecossistemas terrestres e devido a sua grande atividade, são capazes de alterar as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo (Bottinelli et al., 2010). Elas sustentam vários serviços ecossistêmicos como o aprimoramento da estrutura do solo e ciclagem de nutrientes, além de fazer a regulação da água, remediação e produção de poluição (Blouin et al., 2013).

Por meio de seus deslocamentos e de ingestão de solo ou serapilheira contaminados, as minhocas entram em contato com poluentes que atingem ou são aplicados no solo e nele podem permanecer adsorvidos nas partículas minerais, na matéria orgânica e na solução do solo (Spadotto et al., 2004).

Elas podem ainda se expor e absorver os contaminantes através das soluções presentes no solo por meio de contato direto e passagem pela cutícula (Vijver et al., 2003; Castellanos & Hernandez 2007). A partir desse contato, as minhocas podem se intoxicar, morrer, ou sobreviver, incorporar e até bioacumular esses poluentes em seus tecidos (Curry 2004).

Segundo Hobbelen et. al., (2006) as minhocas são organismos que frequentemente são usados em estudos ambientais e ecotoxicológicos, uma vez que são capazes de acumular metais como Cd, Pb e Zn em seu tecido. As minhocas também são capazes de estabelecer uma correlação significativamente consistente entre as concentrações desses contaminantes em seu tecido e no solo (Dai et. al., 2004).

De acordo com Peijnenburg et al., (1999) a captação e o acúmulo de metais nos tecidos das minhocas, dependem das concentrações e forma química destes contaminantes presentes no solo. Muitos fatores além da ação antrópica, podem influenciar a mobilidade e a biodisponibilidade de metais no solo (Nannoni, 2011). Estes fatores, incluem as propriedades

físico-químicas como pH, matéria orgânica, carbono orgânico, carbonato, granulometria (Lanno, 2003).

O presente estudo investigou a relação entre a contaminação dos solos urbanos por metais e o seu acúmulo na minhoca *Dichogaster bolau*, de modo a compreender quais propriedades do solo afetam a absorção destes metais pelas minhocas. A pesquisa foi realizada em alguns municípios da região metropolitana do Rio de Janeiro. Estes municípios são marcados por intenso fluxo de veículos, além das emissões industriais e resíduais, podendo constituir uma das principais fontes de contaminação para a região.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Locais de estudo e procedimentos de amostragem

De acordo com Marafon et al., (2011) atualmente a região metropolitana do Rio de Janeiro é o segundo polo de concentração demográfica e também do desenvolvimento das atividades econômicas do país. Esta região contém expressiva oferta de bens e serviços especializados, com elevada taxa de urbanização, abrangendo uma média de 90% da população estadual (Brito, 2006).

Costa et. al., (2013) discorre que atualmente a região metropolitana do estado apresenta um uso excessivo de automóveis e demais veículos automotores, movidos, em sua maioria, a combustíveis fósseis, comprometem a qualidade do ar urbano com emissões de gases e material particulado na atmosfera.

O presente estudo realizou amostragens em três municípios da região metropolitana do Rio de Janeiro, porém a coleta de espécimes de minhocas apenas foi possível em dois destes municípios (figura 13 e 14). Sendo assim, para este estudo foi analisado apenas as amostras das localizações que apresentaram as espécimes de minhocas.

Além do fator citado anteriormente as coletas também foram realizadas em duas áreas com características diferenciadas. A primeira localizada próxima as vias urbanas mais importantes das áreas do tráfego urbano e a segunda em sítios verde-urbanos, localizados em

parques verdes dentro da região metropolitana, totalizando assim 16 pontos de amostragem, tanto de solo, quanto de minhocas.

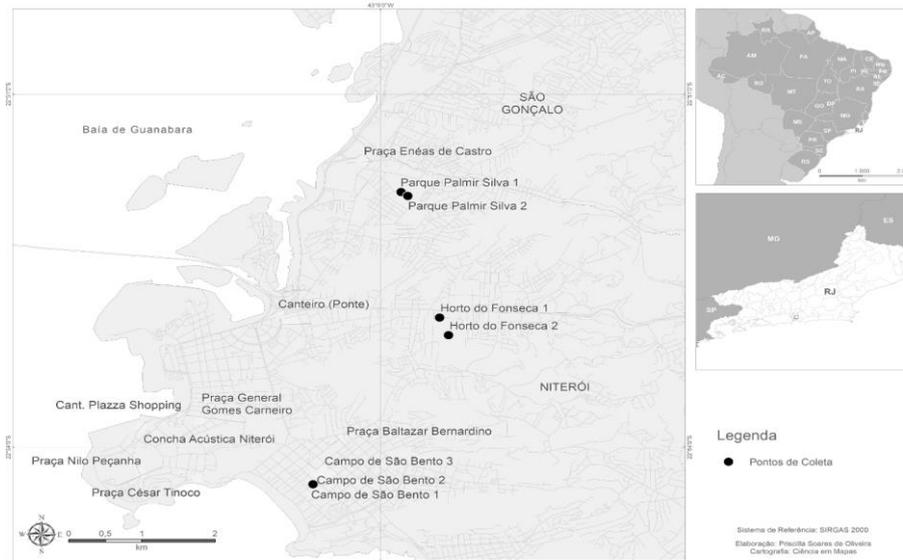


Figura 13: Pontos de coleta de minhocas no município de Niterói.

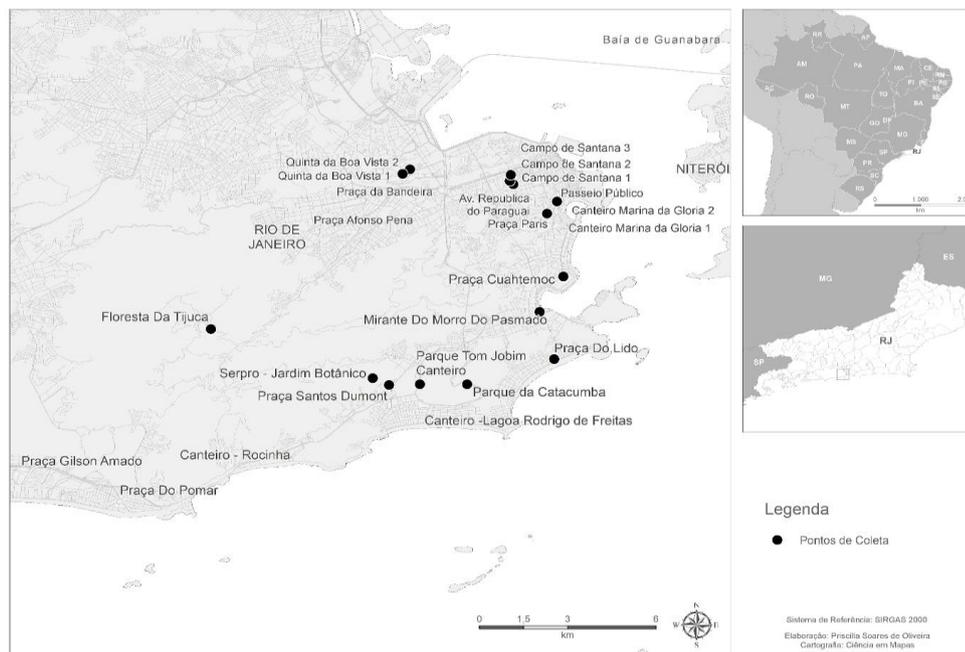


Figura 14: Pontos de coleta no município do Rio de Janeiro.

2.2 - Propriedades do solo

Seguindo a metodologia utilizada por Li et al., (2009), as amostras de solo foram coletadas em locais selecionados de forma a fornecer uma melhor caracterização dos parâmetros estudados como pH, granulometria, matéria orgânica e metais pesados.

Para cada área amostrada, a camada superior de grama foi removida, e o solo da camada superficial (0-20 cm) foi coletada. As amostras foram transferidas para sacos plásticos e armazenadas à temperatura ambiente para manuseio em laboratório.

2.3 - Análise granulométrica

A distribuição de tamanho de partículas de solo como porcentagem de conteúdo das frações arenosas, siltsas e argilosas foi determinada pelo granulômetro a laser, que emprega a técnica LPS (Laser Particle Sizer) utilizando o instrumento Malvern Mastersizer 2000 (Malvern, UK), equipado com acessório de dispersão de amostras (modelo Hydro 2000G) e um microcomputador com software específico. Os dados de granulometria foram processados segundo o programa GRADISTAT, que calcula os dados estatísticos dos sedimentos com diâmetros médios, grau de seleção, curtose e assimetria segundo Folk & Ward (1957).

2.4 - Determinação do pH

Foram retiradas das amostras alíquotas de 10 cm³ de TFSA e colocadas em copos plásticos de 100 mL. Posteriormente foi adicionado 25 mL de água deionizada e esta mistura foi agitada com um bastão de vidro, deixando repousar por 1 hora. Após este intervalo, as amostras passaram por novo processo de agitação e medição das concentrações de H₃O⁺ nas soluções dos solos em uma proporção de 1:2,5 (m/v) (Embrapa, 1997).

2.5 - Determinação do carbono orgânico e matéria orgânica

A determinação do carbono orgânico (CO) seguiu a metodologia utilizada pela Walkley & Black (1934), modificado por Embrapa (1997). O método consiste na oxidação do carbono por solução de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) em meio ácido (H₂SO₄) e posterior titulação com sulfato ferroso amoniacal (FeSO₄.7H₂O).

Para a quantificação do CO foi feita a titulação potenciométrica (Titrandos 905, Metrohm). Para a quantificação da matéria orgânica (MO) foi utilizado o fator de conversão 1,724, partindo do pressuposto que o CO corresponde a 58% da MO (Embrapa, 1997).

2.6 - Fracionamento dos metais pesados e a determinação do teor total

2.6.1 - Extração Sequencial

Para a determinação da pseudo – concentração total dos metais Cd, Cr, Cu, Pb, Zn e Ni, primeiramente as amostras foram congeladas e liofilizadas para retirada total de água presente na estrutura do solo, sendo posteriormente peneiradas em uma malha de 0,063 mm.

O fracionamento dos metais pesados foi realizado utilizando o método BCR 701A exatidão do procedimento foi avaliada através do material de referência certificado pelo BCR 701 (Passos et. al., 2010; De Carvalho Aguiar et. al., 2018). A extração sequencial dos metais presentes nas amostras ocorreu em quatro etapas:

Etapa 1 - Fração trocável, solúvel em ácido ou metais ligados a carbonatos. Os metais foram extraídos com 20 ml de ácido acético 0,11 M e posto em agitação mecânica por 16 h. Em seguida as amostras foram centrifugadas para a separação do extrato.

Etapa 2 – Fração redutível, metais ligados aos óxidos de Fe e Mn. Os metais foram extraídos do resíduo anterior com 20 ml de cloreto de hidroxilamônio (pH 1,5) e seguido de agitação mecânica por 16h e posterior centrifugação para separação do extrato.

Etapa 3 – Fração Oxidável, metais ligados a matéria orgânica e sulfetos. Os metais foram extraídos do resíduo anterior com 5 ml de H_2O_2 8,8 M, sendo reduzido a 85° C durante 1h. Após o resfriamento, foi adicionado 25 ml de acetato de amônio 1 M a amostra e posteriormente ocorreu agitação por 16h, seguida de centrifugação para separar o extrato.

Etapa 4 – Fração Residual, metais ligados a estrutura cristalina dos minerais. Foram adicionados 9 ml de HNO_3 e 3 ml de HCL ao resíduo da extração anterior. Posteriormente as amostras foram postas em um micro-ondas com sistema de digestão (Microwawe 3000, Perkin Elmer), sendo centrifugada para extração do extrato.

No intervalo entre as etapas cada amostra foi lavada três vezes com 15 ml de água Milli-Q (De Carvalho Aguiar et. al., 2018).

2.6. 2 - Pseudo-total dos metais

Para a determinação da pseudo – concentração total dos metais, primeiramente as amostras foram congeladas e liofilizadas para retirada total de água presente na estrutura do solo, sendo posteriormente peneiradas em uma malha de 0,063 mm.

O pseudo – total foi extraído a partir da avaliação de 1 g de sedimento acrescido de uma mistura de HNO₃ e HCL em sistema de digestão por micro-ondas (Microwave 3000, Perkin com o auxílio de Elmer), usando EPA 3051a como utilizado no método de referência (USEPA 2007). As amostras digeridas foram determinadas a partir de um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) com um analista AA 800 Perkin Elmer. Para verificar a validade do método aplicado foi utilizado o padrão BCR 701.

2.7 - Fator de contaminação

O fator de contaminação (FC) é utilizado para descrever a contaminação de uma dada substância tóxica em um determinado ambiente sugerido por Håkanson (1980). Este fator é determinado pela seguinte equação.

$$CF = \frac{\text{Concentração do metal no solo}}{\text{Valor de referência de metais (mg/kg)}}$$

Segundo Qingjie et. al., (2008), as terminologias usadas para descrever o fator de contaminação: FC <1, baixo fator de contaminação; $1 \leq FC < 3$, fatores moderados de contaminação; $3 \leq FC < 6$, fatores consideráveis de contaminação; e $FC \geq 6$, fator de contaminação muito alto.

2.8 - Determinação dos metais acumulados nas minhocas (bioacumulação)

Para a determinação dos metais nas minhocas foi utilizado método adotado por Nannoni et al., (2014), onde os exemplares foram lavados, pesadas e colocadas em caixas plásticas tapadas com alguns furos na tampa, para permitir a entrada de oxigênio nas caixas.

Estes recipientes foram forrados com tiras de papel absorvente embebidas em água de Mili-Q, de modo a permitir a sua depuração, sendo mantidas a temperatura de 18 ° C por 72 h.

As espécimes foram congelados a -80 ° C, liofilizados por 48 horas e depois digeridos individualmente com uma mistura ácida de 3 mL de HNO₃ e 1 mL de H₂O₂ (reagentes ultrapuros) em bombas de Teflon colocadas na estação de laboratório de microondas (Nannoni et al., 2014). As análises dos metais foram feitas por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama ar-acetileno (Perkin Elmer, Modelo AA800). Para esta análise também foi utilizado o padrão BCR 701 para verificar a validade do método.

2.9 - Fator de bioacumulação

O fator de bioacumulação (BAF) foi utilizado para estimar a biodisponibilidade dos metais Cd, Cr, Cu, Pb, Zn e Ni, nos tecidos das minhocas. Para estabelecer o fator de bioacumulação, foi calculado a razão entre a concentração do elemento encontrado nas minhoca e o teor total desses elementos no solo, conforme equação abaixo (Nannoni et al., 2011; Wang et.al., 2018).

$$BAF = \frac{M_{ew}}{M_s}$$

Onde:

M_{ew} = Concentração de metais nas minhocas (mg/kg⁻¹)

M_s = Concentração de metais no solo (mg/kg⁻¹)

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Caracterização dos parâmetros físico-químico e os metais pesados no solos

A estatística das propriedades do solo, como pH, carbono orgânico e granulometria foram relatados na tabela 7. As amostras de solo apresentaram um pH que oscilou levemente de ácido a acidez elevada (3,3 ± 6,9). A respeito das frações granulométricas, pode-se

perceber que os solos apresentam uma classificação de textura franco. Houve uma grande variação no conteúdo de matéria orgânica, oscilando de $5,9 \pm 50,1 \text{ g/kg}^{-1}$.

Os resultados das análises de metais pesados no solo mostrou que com exceção das amostras da Quinta da Boa Vista 1 ($0,21 \text{ mg/kg}^{-1}$), Mirante do Pasmado ($0,00 \text{ mg/kg}^{-1}$), Canteiro da Floresta da Tijuca ($0,27 \text{ mg/kg}^{-1}$) e Parque Palmir 2 ($0,27 \text{ mg/kg}^{-1}$) as concentrações de Cd excederam os valores de background encontrados nas rochas da superfície da Terra, estipulado (Martim, 1970) e o valor de prevenção sugerido pelo Conama (2009). Seu maior teor foi observado na Praça Paris ($4,9 \text{ mg/kg}^{-1}$).

Segundo Wieczorek et al., (2004) o elemento Cd é um metal pesado caracterizado por alta mobilidade no meio, uma das principais fontes deste elemento para a atmosfera são os processos de combustão, principalmente na forma de óxidos. Suas fontes em áreas urbanas são muito difusas, mas para Jaradat e Momani (1999) o revestimento de metal e a borracha de pneus são consideradas as prováveis fontes de Cd dentro da área comercial de Kirisia que abriga a cidade de Maralal. Este fator também poderia ser aplicado a área de estudo, uma vez que não há indústrias próximas aos principais pontos de coleta, mas a maioria destes são cercados por ruas e avenidas com fluxo intenso de carros.

Quanto ao elemento Cr este apresentou uma variação de $12,5 \pm 121,06 \text{ mg/kg}^{-1}$. Os pontos como Mirante do Pasmado ($89,45 \text{ mg/kg}^{-1}$), Praça Paris ($121,06 \text{ mg/kg}^{-1}$), Praça Cuahtemoc ($88,75 \text{ mg/kg}^{-1}$), Passeio Público ($120,65 \text{ mg/kg}^{-1}$), Parque da Catacumba ($85,98 \text{ mg/kg}^{-1}$), Campo de São Bento 2 ($78,7 \text{ mg/kg}^{-1}$) e Horto do Fonseca ($104,75 \text{ mg/kg}^{-1}$) excederam os valores estimados para este elemento na natureza.

De acordo com Adeleken e Abegunde, (2011) em meio urbano as fontes de cromo no ambiente incluem cimento, plásticos, tintas, tinta de impressão, óleos de corte, materiais fotográficos, detergentes, entre outros. Se tratando de um ambiente urbano, pode-se dizer que os solos presentes nos parques e jardins podem estar constantemente entrando em contato com estes tipos de resíduos que contém o elemento cromo em sua composição.

Embora a toxicidade do cromo no ambiente seja rara, ele é um dos metais que teve o aumento das suas concentrações observadas nos últimos tempos. Em seu estudo Hilgenkamp (2006) aborda um constate aumento das concentrações de metais pesados no ambiente devido ao crescimento industrial.

Dados gerais							Metais total (mg/kg ⁻¹) - solo					
	Ph	CO g/kg ⁻¹	MO g/kg ⁻¹	Areia	Silte	Argila	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Máximo	6,9	29,0	50,1	38,0	56,0	31,0	4,9	121,06	156,9	89,1	118,1	126,7
Mínimo	3,3	3,4	5,9	20,0	41,0	12,0	0,0	12,5	19,3	2,4	12,4	26,0
Média	5,9	19,9	34,3	30,0	48,9	21,1	1,4	63,5	80,1	31,2	53,7	72,1
Mediana	6,3	22,6	39,0	30,0	49,5	21,0	0,8	62,1	70,0	20,7	45,0	69,3
Desv. Padrão	1,0	7,1	12,3	4,8	4,4	5,5	1,5	35,6	37,4	27,2	36,2	25,7
Background - Martim 1970				-	-	-	0,2	71	32	49	16	127
Conama 2009 - Valor de prevenção				-	-	-	1,3	75	60	30	72	300

Tabela 7: Dados gerais e total dos metais pesados no solo (mg/kg⁻¹).

O elemento Cu apresentou sua maior concentração na Praça do Passeio Público (156,9 mg/kg⁻¹) e a menor no canteiro da Floresta da Tijuca (19,3 mg/kg⁻¹). Soares et. al., (2017) e De Paula (2010) associam a entrada deste elemento no solo, em alguns casos, com o uso de fertilizantes e fungicidas nas plantas e cultivos. Este fator pode explicar a presença deste elemento em elevadas concentrações nas áreas de estudo. De um modo geral, os solos presentes nos grandes centros urbanos e industrializados tendem a apresentar elevados teores de Cu (CCME, 1999b).

Alloway (2010) relata em seu estudo que o Cu possui uma facilidade de se associar à matéria orgânica presente nos solos. No presente trabalho foi possível observar que a medida que o teor de matéria orgânica subia nas amostras, as concentrações de Cu também se elevavam. De acordo com CCME (1999b), devido sua baixa mobilidade, o cobre é facilmente absorvido pelas partículas do solo, entretanto, em algumas circunstâncias podem ocorrer o processo de lixiviação deste elemento quando a capacidade de retenção das partículas do solo é excedida. Outro fator que pode explicar os teores elevados de Cu nas amostras é o pH. Segundo CCME (1999b) este metal tende a facilmente absorvidos em solos cujo pH é ácido.

Sobre as concentrações de Ni observadas neste estudo, suas maiores concentrações foram observadas na Praça Paris (89,1 mg/kg⁻¹) e no Campo de Santana (85,3 mg/kg⁻¹). Enquanto suas menores concentrações foram encontradas no Jardim do Serpro e na Floresta da Tijuca, 2,49 mg/kg⁻¹ e 2,4 mg/kg⁻¹, respectivamente. Segundo ATSDR (2005) atividades antrópicas que utilizam a queima de petróleo e de carvão influencia a dispersão do Ni na atmosfera, contribuindo assim para a poluição dos solos e águas. Outra fonte amplamente discutida na literatura é o uso de forma abusiva de fertilizantes fosfatados que por muitas vezes, são responsáveis pela contaminação de solos por níquel ATSDR (2005).

Quanto ao Pb, este apresentou concentrações que oscilaram de $12,4 \pm 118,1 \text{ mg/kg}^{-1}$. As maiores concentrações de chumbo foram observadas nas amostras do Campo de Santana ($118,1 \pm 120,25 \text{ mg/kg}^{-1}$), da Praça Paris ($110,2 \text{ mg/kg}^{-1}$) e Praça Santos Dumont ($117,2 \text{ mg/kg}^{-1}$), enquanto suas menores concentrações foram observadas nas amostras do jardim da Floresta da Tijuca ($12,4 \text{ mg/kg}^{-1}$), Praça do Lido ($15,55 \text{ mg/kg}^{-1}$) e nos Jardins do Serpro ($16,35 \text{ mg/kg}^{-1}$).

O chumbo em solo geralmente não representa um problema ambiental, até que assuma a forma iônica e esteja dissolvido em solução, por isto, é considerado um dos elementos tóxicos menos móveis (Silva, 2003). Este metal tende a permanecer próximo ao ponto de descarga, entre os cinco primeiros centímetros do solo, uma vez que sua solubilidade é baixa mesmo após entrar em contato com o solo e com a água (Silva, 2003).

Segundo Callender (2005) em meio urbano o Pb pode ter diversas fontes antropogênica sendo a mais importante a combustão de gasolina. Em alguns países como o Brasil, este metal não é mais encontrado na composição da gasolina, mas por décadas foi um dos principais contribuintes para a poluição por Pb. Sendo assim, atualmente sua fonte está ligada aos processos realizados nas fábricas de baterias, lodo de esgoto, combustão de carvão e incineração de resíduos urbanos (Callender, 2005). Batista Neto et.al., (1999) sugere que a principal fonte de Pb na cidade de Niterói são os escapamentos dos veículos.

Segundo Martim (1970) o nível máximo de chumbo encontrado na natureza é de $16,0 \text{ mg/kg}^{-1}$, enquanto o Conama (2009) estabelece que o limite deste elemento a ser encontrado nos solos urbanos são 72 mg/kg^{-1} . Neste estudo a maioria dos pontos de amostragem extrapolaram os teores citados acima por Martim (1970), com exceção dos pontos que apresentaram as menores concentrações. Com relação aos valores estabelecidos pelo Conama (2009) os pontos excedentes foram Praça Santo Dumont, Praça Paris, Campo de Santana e Horto do Fonseca. Sendo assim as concentrações de Pb excedendo os valores limites encontrados na literatura, sugerem que os solos podem estar contaminados.

O elemento Zn teve suas maiores concentrações observadas nas amostras da Praça Paris, $111,8 \text{ mg/kg}^{-1}$ e no Campo de Santana $101,65 \pm 126,7 \text{ mg/kg}^{-1}$, enquanto seu menor teor foi observado nas amostras coletadas na Floresta da Tijuca, $26,0 \text{ mg/kg}^{-1}$. De acordo com Lew (2008) as fontes antropogênicas de zinco tanto no solo, quanto na água incluem resíduos de fundição e o uso de produtos químicos, como fertilizantes, tintas e preservantes de madeira contendo zinco em sua composição.

Tendo em vista que as amostras foram coletas em sua maioria em parques e jardins públicos, é possível constatar que a entrada deste elemento nos ambientes estudados se dá principalmente pelo uso de fertilizantes e tintas durante os processos de manutenção destes espaços, explicando assim os altos teores encontrados no Campo de Santana, Praça do Lido, Praça Paris e Praça Cuahtemoc. Enquanto suas menores concentrações foram observadas em áreas onde o uso destes produtos não são comuns, como o caso jardins do Serpro e na Floresta da Tijuca. Analisando os dados foi possível constatar que com exceção do Zn, todos os outros elementos ultrapassaram os valores estimados tanto por Martim (1970) e Conama (2009).

Em um estudo realizado por Nannoni et. al., (2016) na área urbana de Siena, Itália, foram observados teores de metais pesados no solo que variaram de $0,05 \pm 0,17 \text{ mg/kg}^{-1}$ Cd, $20,04 \pm 24,0 \text{ mg/kg}^{-1}$ Cu, $16,3 \pm 37,5 \text{ mg/kg}^{-1}$ Pb, $17,6 \pm 91,5 \text{ mg/kg}^{-1}$ Cr e $24,8 \pm 55,6 \text{ mg/kg}^{-1}$ Ni em solos não contaminados, enquanto em solos contaminados os teores oscilaram de $0,2 \pm 0,48 \text{ mg/kg}^{-1}$, $32,2 \pm 82,1 \text{ mg/kg}^{-1}$, $93,7 \pm 207,0 \text{ mg/kg}^{-1}$ e $39,7 \pm 178,0 \text{ mg/kg}^{-1}$ para Cd, Cu, Zn e Pb respectivamente em solos contaminados.

Nos solos urbanos da China, Wang et. al., (2018) encontrou concentrações de metais pesados que variaram de $0,06 \pm 20,4 \text{ mg/kg}^{-1}$ Cd, $1,99 \pm 571,0 \text{ mg/kg}^{-1}$ Zn, $1,39 \pm 216 \text{ mg/kg}^{-1}$ Cu e $2,10 \pm 334,0 \text{ mg/kg}^{-1}$ Pb. Outro estudo realizado por Soares et. al., (2017) em solos contaminados no município de Queimados – RJ, foi observado um somatório de 0,06 a $3,2 \text{ mg kg}^{-1}$ para Cd, 5,7 a 145 mg kg^{-1} para Cr, 1,9 a 895 mg kg^{-1} para Cu, 0,89 a 2219 mg kg^{-1} para Ni, 12 a 2672 mg kg^{-1} para Pb e 16 mg kg^{-1} a 2857 mg kg^{-1} para Zn. Ao compararmos as concentrações de metais do presente estudo com as concentrações observadas em outros estudos, podemos concluir que elas foram em alguns momentos menores que os apresentados por outros autores, mas em grande parte corroboram com os teores encontrados na literatura.

Ao aplicar o Fator de Contaminação (FC) foi possível observar que os elementos Cd e Pb apresentaram alto índice de contaminação na Praça Paris, no Campo de Santana e no Passeio Público. Os demais pontos foram classificados como contaminação moderada a considerável, para os elementos Cr, Cu e Ni. Com relação ao elemento Zn, este apresentou um fator de contaminação abaixo de 1, classificando assim as áreas de amostragem com baixo teor de contaminação (figura 15).

A contaminação por metais pesados no solo é um problema comum em ecossistemas próximos ou dentro de áreas urbanas (Xu et al., 2017). A presença destes metais nestes

ambientes está fortemente ligada a atividades antrópicas, como rejeitos de material de construção, emissões industriais, emissão de gases poluentes pelos automóveis, produtos de jardinagem, resíduos urbanos, esgotos e as partículas ressuspensas de solo contaminado pelo vento (Cicchella et al., 2008; Yang et al., 2011).

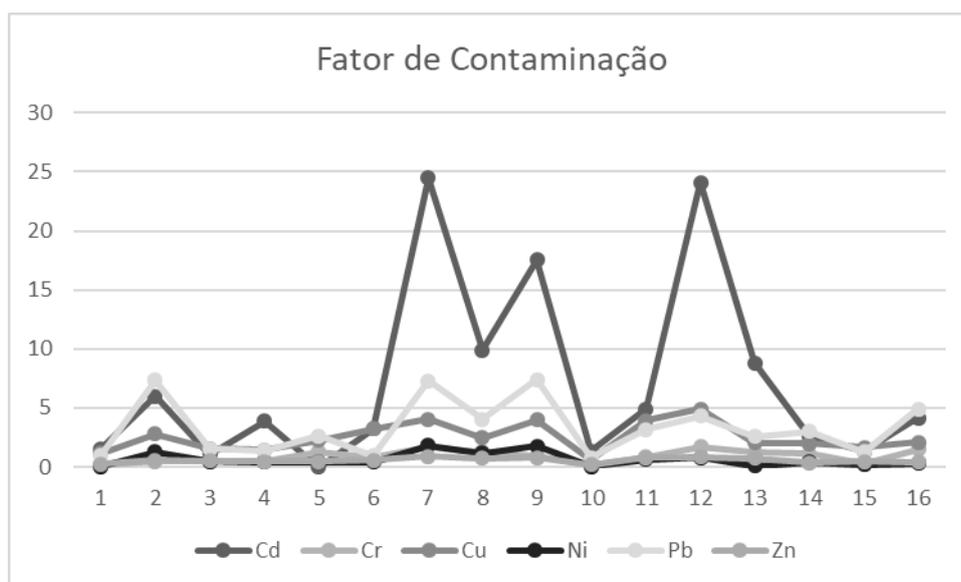


Figura 15: Fator de contaminação para os elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn.

3.2 - Fracionamento dos metais no solo

A tabela 8 abaixo mostra a estatística quanto o conteúdo dos elementos relacionados ao fracionamento do metal pesado no solo. O fracionamento ocorreu em quatro fases, extraível (Fext), redutível (Fred), oxidável (Foxi) e residuais (Fres) de solos.

Através do fracionamento dos metais pesados no solo dos parques e jardins públicos das cidades de Niterói e Rio de Janeiro, foi possível observar que o Cd apresentou suas maiores concentrações nas frações trocável e oxidável, variando de $0,0 \pm 2,45 \text{ mg/kg}^{-1}$ e $0,0 \pm 1,12 \text{ mg/kg}^{-1}$, enquanto uma análise dos dados do Cr evidenciou uma maior tendência de acumulação na fração residual, $4,45 \pm 73,60 \text{ mg/kg}^{-1}$.

Com relação ao elemento Cu, este mostrou-se bem distribuído entre as frações redutível, oxidável e residual. O Ni apresentou teores baixos na fração trocável, porém nas demais frações seus teores foram elevados, apresentando uma maior média na fração oxidável

10,96 mg/kg⁻¹. O Pb apresentou poucas variações entre as fases redutível e oxidável, 4,50 ± 48,80 mg/kg⁻¹ e 4,00 ± 48,25 mg/kg⁻¹. Com relação ao Zn pode-se constatar que ele está bem distribuído entre as frações, porém com um maior percentual na fração trocável.

Segundo Ahmadipour et.al., (2014) os metais de origem geogênica são associados principalmente com a fase residual, enquanto metais de origem antropica tendem a se concentrar entre as outras frações, dependendo do pH do solo, concentrações de carbonatos, matéria orgânica, Mn / Fe-óxidos e hidróxidos.

Fracionamento dos metais pesados no solo												
mg/kg⁻¹	Trocável						Redutível					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Mínimo	0,00	0,00	0,00	0,00	1,75	5,35	0,00	0,00	4,30	0,00	4,50	16,40
Máximo	2,45	3,00	1,82	2,70	21,65	51,50	0,80	1,75	33,60	35,71	48,80	49,35
Média	0,67	0,79	0,43	0,32	10,38	27,30	0,21	0,40	16,42	8,05	20,51	32,09
Mediana	0,44	0,38	0,30	0,00	7,73	20,63	0,14	0,15	15,85	6,33	18,68	32,55
Desv. P	1,55	35,64	37,38	27,17	36,21	25,69	0,20	0,49	8,61	8,74	13,95	9,56
mg/kg⁻¹	Oxidável						Residual					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Mínimo	0,00	3,90	3,50	0,00	4,00	1,50	0,00	4,45	10,60	0,90	0,00	0,00
Máximo	1,12	45,10	64,65	35,60	48,25	12,20	1,00	73,60	63,50	32,54	23,35	29,10
Média	0,33	26,45	32,45	10,96	19,77	5,49	0,22	35,88	29,53	11,75	8,85	7,25
Mediana	0,15	26,13	29,08	5,35	16,63	5,07	0,05	35,08	25,10	7,90	6,50	4,73
Desv. P	0,37	11,85	19,87	12,36	14,32	2,78	0,35	22,49	13,58	10,77	7,43	6,58

Tabela 8: Fracionamento dos metais pesados no solo.

Tendo em vista que a maior parte dos metais tiveram suas concentração observadas principalmente nas três primeiras fases, pode-se concluir que a presença destes metais nas amostras tem haver com as atividades antrópicas que são realizadas ao entorno.

Rao et. al., (2008) afirma que os metais associados à fração trocável e carbonatos estão potencialmente disponíveis para o meio. Este fato pode ser observado ao analisarmos o elemento Cd e do Zn, onde nota-se sua maior variação 0 ± 2,45 mg/kg⁻¹ e 5,35 ± 51,50 mg/kg⁻¹, respectivamente. Segundo Lei et. al., (2010) ao estudar as frações dos metais, constatou que nas frações óxido-hidróxido de Fe-Mn e matéria orgânica o metal não está prontamente disponível, por conta da formação de compostos estáveis e isto acaba por dificultar sua dessorção. Este comportamento pode ser observado nos elementos como Cu, Ni

e Pb. A quarta e última fração é a residual. Nesta fração o metal não está potencialmente disponível para o ambiente sob condições naturais, como foi o caso do Cr.

No presente estudo foi realizado fator de mobilidade dos metais presente no solo. Os resultados foram expressos no gráfico abaixo (figura 16), de forma a indicar a disponibilidade ou biodisponibilidade para o ambiente (Gusiatin; Klimiuk, 2012). Através do fator de mobilidade foi possível constatar a seguinte tendência $Cd > Zn > Pb > Ni > Cu > Cr$.

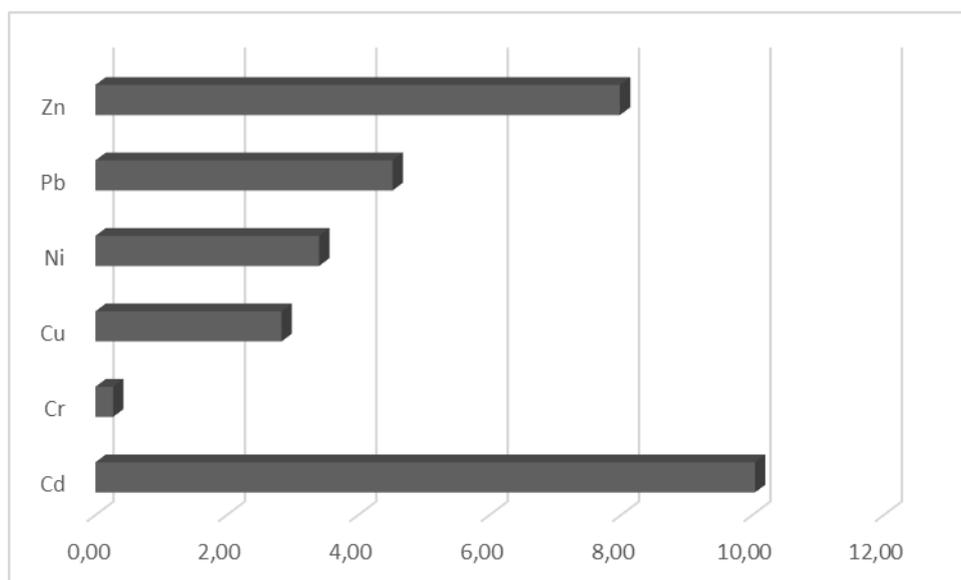


Figura 16: Fator de mobilidade dos metais pesados no solo.

Este fator mostrou que os metais que permaneceram em maior concentração nas três primeiras fases estão ligados as atividades antrópicas e mais biodisponível ao meio, enquanto os que se mantiveram concentrados na última fase, estão mais ligados ao material primário e secundário de sua formação geológica se tornando assim menos biodisponíveis ao meio em curto espaço de tempo (Passos et. al., 2010; Aguiar et. al., 2018).

3.3 - Metais em minhocas e o fator de bioacumulação

Os resultados dos teores de metais contido nas minhocas foram expostos na tabela 9. As concentrações teciduais de metais pesados oscilaram de $0 \pm 8,23 \text{ mg/kg}^{-1}$ para Cd, $0,68 \pm 18,45 \text{ mg/kg}^{-1}$ para Cr, $5,20 \pm 19,50 \text{ mg/kg}^{-1}$ para Cu, $0,53 \pm 2,43 \text{ mg/kg}^{-1}$ para Ni, $0,33 \pm 9,45 \text{ mg/kg}^{-1}$ para Pb e $1,20 \pm 37,80 \text{ mg/kg}^{-1}$ para Zn. Essas concentrações sugerem que as minhocas possuem uma capacidade variável de captação para diferentes metais.

	Metal total (mg/kg^{-1})					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Máximo	8,23	18,45	19,5	2,43	9,45	37,8
Mínimo	0	0,68	5,2	0,53	0,33	1,2
Média	2,29	3,5	12,16	1,1	5,29	17,99
Mediana	0,96	1,56	9,2	0,9	5,84	12,95
Desv. Padrão	2,56	5,08	5,57	0,53	2,49	13,9

Tabela 9: Concentração de metais no tecido das minhocas.

Segundo Alvarenga (2007) dentre os variados tipos de metais pesados existentes encontram-se alguns micronutrientes, como o caso do Zn e Cu, porém outros metais desencadeiam toxicidade preferencialmente nas plantas, podendo ser chamados de fitotóxicos, como por exemplo, o Cu, Ni e Zn. Entretanto elementos como o Cd e o Hg, são mais zootóxicos tornando-se assim uma fonte de maior preocupação para o ser humano.

Em um estudo realizado por Nannoni et. al., (2011), ao norte do Kosovo, encontrou as seguintes médias de metais pesados no tecido das minhocas $116,0 \text{ mg/kg}^{-1}$ Pb, $967,0 \text{ mg/kg}^{-1}$ Zn, $65,3 \text{ mg/kg}^{-1}$ Cd e $18,7 \text{ mg/kg}^{-1}$ Cu. Em outro estudo, Nannoni et. al., (2014) observou teores de metais pesados nos tecidos de minhocas presentes em solos de Siena, Itália, que variaram de $0,75 \pm 5,6 \text{ mg/kg}^{-1}$ Cd, $1,4 \pm 9,3 \text{ mg/kg}^{-1}$ Cr, $9,0 \pm 31,7 \text{ mg/kg}^{-1}$ Cu, $1,4 \pm 13,6 \text{ mg/kg}^{-1}$ Ni, $0,86 \pm 11,4 \text{ mg/kg}^{-1}$ Pb e $407,0 \pm 158,0 \text{ mg/kg}^{-1}$ Zn.

Para este estudo foi realizado o fator de bioacumulação. O BAF foi utilizado para estimar a biodisponibilidade de metais nas minhocas. O cálculo foi realizado através da relação entre a concentração do elemento na minhoca (em mg kg^{-1} de peso) e o conteúdo do elemento no solo (em mg kg^{-1} de peso seco) Wang et. al., (2018).

Os valores do fator de bioacumulação definem a seguinte classificação para as amostras analisadas, $0,0 \pm 3,52$ Cd, $0,01 \pm 0,15$ Cr, $0,07 \pm 0,29$ Cu, $0,01 \pm 0,32$ Ni, $0,02 \pm 0,34$

Pb e $0,04 \pm 0,44$ Zn. Os valores de BAF foram constantemente superiores a 1 para Cd com uma média de 1,50, entre os intervalos medianos de $0,16 \pm 0,21$ foi encontrado Cu e Zn, enquanto o Cr, Pb e Ni apresentaram valores médios de BAF menores que 0,13.

Os valores do fator de bioacumulação para os metais selecionados mostraram a seguinte tendência $Cd > Zn > Pb > Ni > Cu > Cr$. Entretanto foi possível observar que a bioacumulação apenas ocorre para o elemento Cd, com uma pequena tendência em alguns pontos para o Zn (figura 17). Estes resultados revelam o fato que a biodisponibilidade dos metais para o ambiente pode não estar relacionada com a concentração total desses elementos.

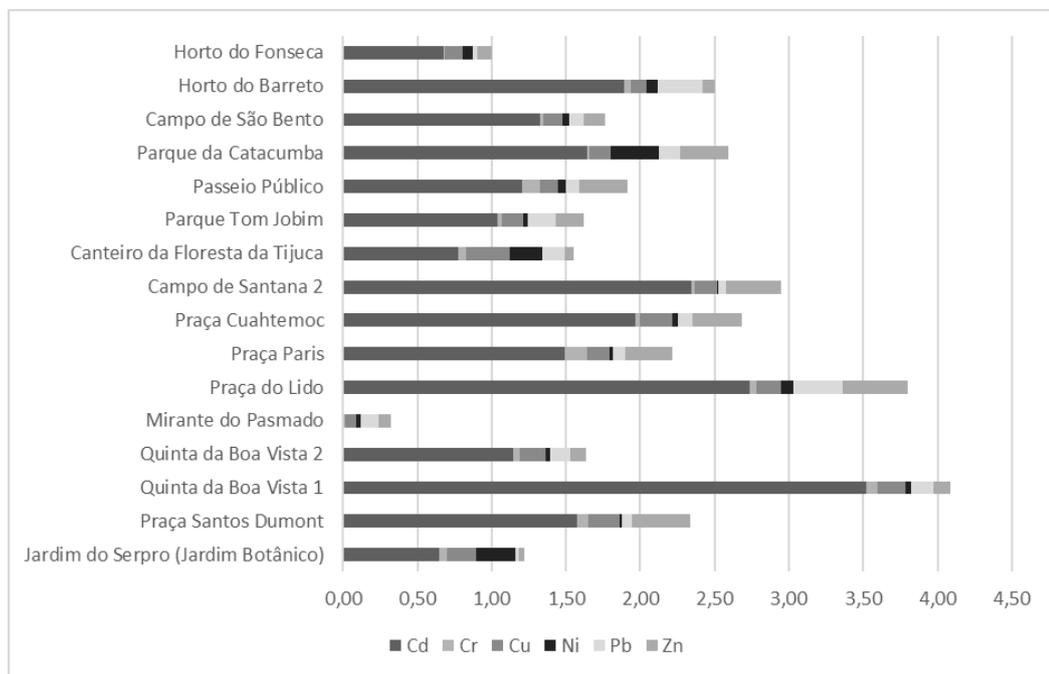


Figura 17: Bioacumulação de metais nas minhocas.

De acordo com Alvarenga (2009) a fração à qual o metal pesado está associado é primordial na determinação da sua mobilidade e disponibilidade no solo, podendo ser influenciado também pelo pH, teor e composição da matéria orgânica, concentrações de sais, agentes complexantes e força iônica.

Segundo Nannoni (2008) e Nannoni et al., (2011) o Cd é um elemento tóxico, porém é significativamente acumulado em minhocas. Esta característica pode estar relacionada à alta

mobilidade e disponibilidade de Cd no solo Nannoni et al., (2011). Por tanto está prontamente disponível se comparado a outros metais pesados (Nannoni, 2008).

Em um estudo realizado por Ribeiro et. al., (2015), foi feito uma avaliação do fator de bioacumulação de cádmio em minhocas no processo de vermicompostagem. Neste estudo foi introduzido concentrações de Cd em minhocários, de modo a observar o comportamento deste organismo na presença deste elemento. Ao final das análises, os autores puderam constatar que as minhocas se adaptaram as novas condições do meio e que não houve alterações no ciclo de reprodução destes organismos, mesmo ocorrendo a acumulação deste elemento em seu tecido.

As minhocas possuem diferentes capacidades de absorver e bioacumular elementos essenciais e não essenciais (Nannoni et. al., 2011). Fatores como o tipo de solo, o pH, a espécie e a idades das minhocas podem contribuir ou interferir na acumulação dos metais (Perämäki, 1992), isto pode explicar a baixa presença dos outros elementos nos tecidos das minhocas, como o Pb, Ni e Cr. A menor bioacumulação deste elementos também pode ocorrer devido a menor mobilidade destes elemento no solos, estando ligado a componentes inorgânicos das frações redutíveis e residuais e oxidável (Nannoni, 2008; Nannoni et al. 2011).

Segundo Kennette et al., (2002) o Cu é um elemento essencial, pois desenvolve a importante função de transporte de substâncias em células e tecidos , porém as minhocas tendem a não bioacumular este elemento em elevadas concentrações, mesmo em solos extremamente contaminados. Isto se deve ao fato de que o cobre é tóxico para as minhocas já em baixas concentrações.

3.4 - Relação entre concentrações de metais no solo e minhocas

Nos gráficos abaixo são apresentados as relações entre concentrações de metais no solo e a acumulação de dos elemento nos tecidos das minhocas (figura 18). Ao observar o gráfico é possível notar que houve uma correlção positiva muito forte entre os teores de Cd e Zn tanto presentes no solo, quanto no tecido das minhocas ($R^2 = 0,87$ e $R^2 = 0,83$), enquanto os elementos Pb e Ni também tiveram uma expressiva correlação ($R^2 = 0,66$ e $R^2 = 0,60$), respectivamente.

Quanto as concentrações de Cu e Cr presentes no solo, estas apresentaram uma correlação moderada com as concentrações encontradas nas minhocas ($R^2 = 0,32$ e $R^2 = 0,30$), respectivamente. Este comportamento evidencia que a medida que o teor destes elementos se elevam no solo, eles são absorvidos pelos organismos, mesmo que em quantidades distintas.

Segundo Wang et. al., (2018) a absorção e acumulação de metais pesados nos tecidos dos organismos como as minhocas podem ser explicadas devido diferentes características dos habitats e do comportamento de cada espécie de minhoca. De acordo com Li et. al., (2010) os diferentes tipos de metais podem ser absorvidos por estes organismos por duas vias, dérmica e ingestão.

Através da absorção pela ingestão, são ingeridos partículas sólidas associadas ao material orgânico carregado de metais pesados (Sivakumar et al., 2015). O material orgânico presente no solo representa uma fonte importante de alimento para esses invertebrados e os elementos químicos ligados a este componente são absorvidos em seu intestino (Nannoni et. al., 2011).

Quando o contato é estabelecido pela forma dérmica, esta absorção ocorre uma vez que os metais presentes no solo se encontram em formas solúveis, estando mais disponíveis ao meio e mais fácil de serem absorvidos pelos organismos presentes no solo (Hobbelen et al., 2006; Li et al., 2010). Segundo Nannoni et. al., (2011), alguns autores sustentam que a absorção dos elementos químicos ocorre quase integralmente através da pele, sendo assim, a absorção dérmica é considerada a principal via de absorção dos metais pelas minhocas.

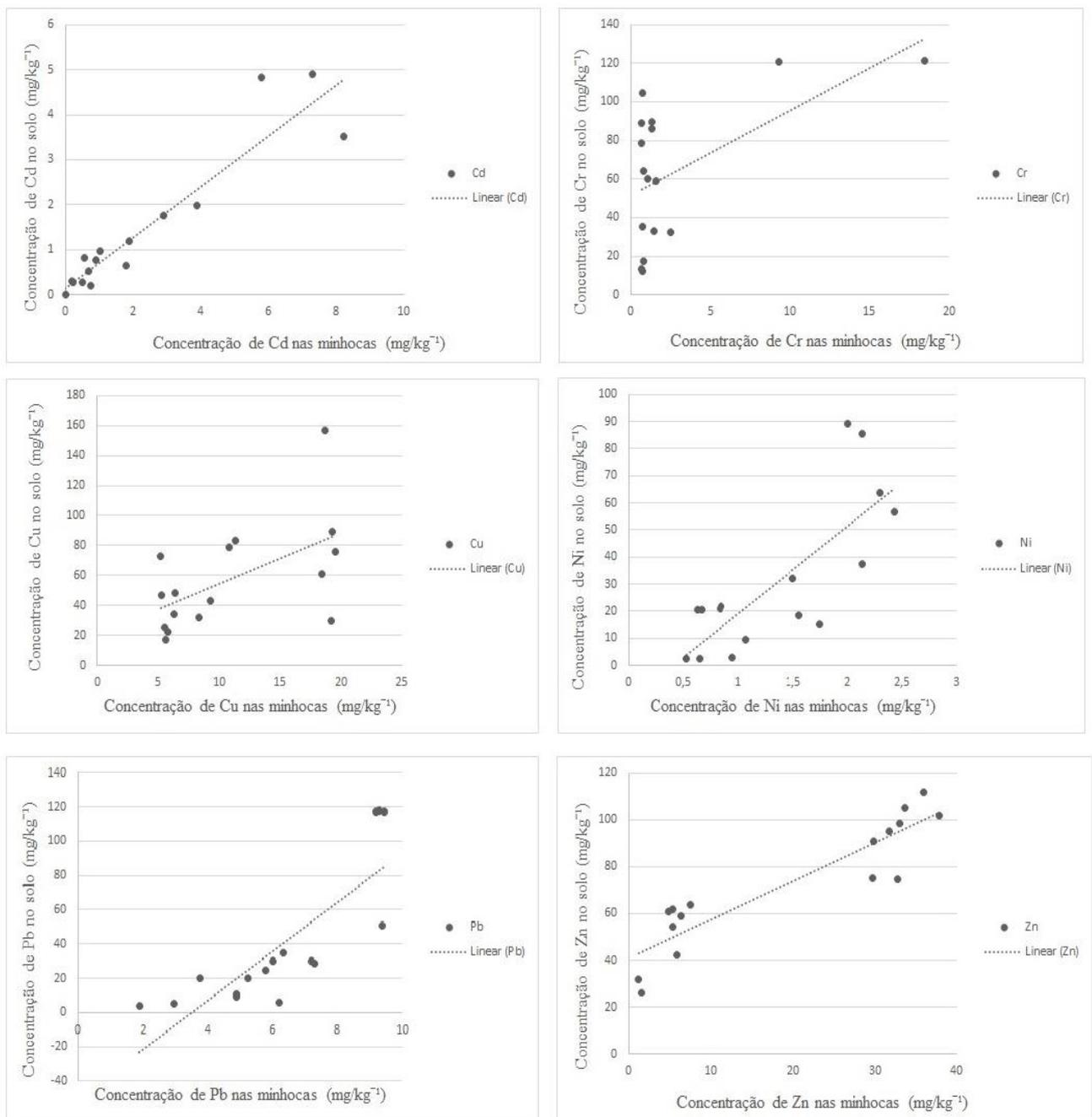


Figura 18: Relação entre as concentrações totais de metais extraídos do solo e as concentrações internas dos metais nas minhocas.

Outro fator que contribui para a correlação entre os teores dos metais presentes no solo e os encontrados nos tecidos das minhocas, é a associação de elementos com frações específicas do solo (Nannoni et. al., (2011). Este fator determina o quanto eles estão retidos

no solo e o seu grau de mobilidade. Sendo assim, podemos concluir que a correlação segue a seguinte tendência $Cd > Zn > Pb > Ni > Cu > Cr$.

A análise do fator de mobilidade e da correlação significativa entre as concentrações de Cd e Zn em minhocas e as das frações mais extraíveis dos metais evidencia o comportamento destes elementos no solo, mostrando que o Cd e Zn foram os elementos com maior mobilidade nos solos estudados e, conseqüentemente, estavam mais disponíveis para absorção dérmica do que Pb e o Ni que foram mais perceptíveis na fração oxidável, estando assim mais disponíveis para captação intestinal.

Com relação a baixa correlação entre as concentrações de Cu e Cr pode ser explicado pela baixa mobilidade destes elementos no solo apresentada neste estudo, mas também pode ter haver com as diferenças na ingestão dietética de elementos contidos no solo, as condições fisiológicas e características morfológicas, como estrutura da pele das minhocas, além da excreção e desintoxicação (Kamitani e Kaneko, 2007; Suthar et al., 2008). Vale ressaltar que como mencionado anteriormente neste estudo, as minhocas tendem a não absorver o Cu devido a sua toxicidade ao seu organismo.

4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo permitiu compreender o comportamento dos metais pesados presentes nas amostras analisadas, além do armazenamento dos metais nos tecidos das minhoca e sua capacidade de bioacumulação por várias perspectivas. Os resultados das concentrações dos metais no solo mostraram que com exceção do Zn, todos os metais estudados apresentaram teores maiores que os estipulados como limite na literatura. A Praça Paris e o Campo de Snatana foram os pontos de amostragem que mais se destacaram quanto aos valores elevados de metais pesados, enquanto as amostras coletadas nas Florestas da Tijuca apresentaram as menores concentrações.

Ao analisar o fator de contaminação, foi possível perceber que há uma elevado índice de contaminação por Cd e Pb nos pontos estudados. O fator de mobilidade mostrou que há uma tendência de distribuição dos metais entre as frações estudadas, seguindo a seguinte ordem, $Cd > Zn > Pb > Ni > Cu > Cr$. O grau de mobilidade também evidenciou que ocorre uma forte ligação entre a presença dos metais no solo com as atividades antrópicas que ocorrem na região.

O fator de bioacumulação mostrou que as minhocas tendem a bioacumular os metais por diferentes vias e com distintos teores, podendo ser influenciada pelas características do seu organismo, bem como os processos que ocorrem no solo, como o aumento ou diminuição do pH, o teor de matéria orgânica e a própria mobilidade dos metais no solo. Sendo assim, O mecanismo de armazenamento dos metais pesados nos organismos como as minhocas, devem ser mais estudados para avaliar o potencial de transferência destes elementos entre o meio e os organismos, bem como a avaliação do potencial risco dos solos contaminados.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFIAS

Adeleken, B. and Abegunde, K. (2011). Heavy metal contamination of soil and ground water at automobile mechanic village in Ibadan, Nigeria. *International Journal of the Physical Sciences*; **6**: 1045-1058.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR]. (2005). Toxicological profile for nickel. Atlanta, GA: US Department of Health and Human Services. Acedido a 18 de Março, 2013 de ATSDR em <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf>. 397p.

Alloway, B.J., (2010). Heavy Metals in Soils – Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. New York: Springer. pp. 11-493

Alvarenga, P. (2007). Manual de apoio para as aulas teóricas de poluição e descontaminação de solos. Escola Superior Agrária de Beja. Beja.

Alvarenga, P., Palma, P., Gonçalves, A.P., Fernandes, R.M., de Varennes, A., Vallini, G., Duarte, E., Cunha-Queda, A.C. (2009). Organic residues as immobilizing agents in aided phytostabilization: (II) effects on soil biochemical and ecotoxicological characteristics. *Chemosphere* 74: 1301-1308.

Batista Neto, J.A., Smith, B.J., Mcallister, J.J., 1999, Concentrações de Metais Pesados em Sedimentos de Escoamento Superficial Urbano: Implicações quanto a qualidade ambiental em Niterói – RJ – Brasil. *Anais da Academia de Ciências*, 71, 4 – II.

Blouin, M., Hodson, M.E., Delgado, E.A., Baker, G., Brussaard, L., Butt, K.R., Dai, J., Dendooven, L., Peres, G., Tondoh, J.E., Cluzeau, D., Brun, J.-J., 2013. A review of earthworm impact on soil function and ecosystem services. *European Journal of Soil Science* 64, 161 - 182.

Bottinelli, N., Henry-des-Tureaux, T., Hallaire, V., Mathieu, J., Benard, Y., Duc Tran, T., Jouquet, P., 2010. Earthworms accelerate soil porosity turnover under watering conditions. *Geoderma* 156, 43 - 47.

Callender, E. (2005). Heavy metals in the Environment – Historical trends. In: Lollar, B.S. (ed.), *Environmental Geochemistry, Treatise on Geochemistry, Vol. 9*, Elsevier-Pergamon, Oxford: 67-105.

Castellanos, L. R. & J. C. A. Hernandez. 2007. Earthworm biomarkers of pesticide contamination: Current status and perspectives. *Journal of Pesticide Science*. 32: 360-371.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 1999 b. Canadian Environmental Quality Guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, Manitoba.

Cicchella, D., De Vivo, B., Lima, A., Albanese, S., Mc Gill, R.A.R., Parrish, R.R., 2008. Heavy metal pollution and Pb isotopes in urban soils of Napoli, Italy. *Geochem. Explor. Environ. Anal.* 8, 103–112.

CONAMA. *Conselho Nacional do Meio Ambiente*. Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009.

Costa, R.G.R., Silva, C, G. T., Cohen, S. C. (2013) The origin of chaos – the mobility crisis in Rio de Janeiro and the threat to urban health. *Cad. Metrop.*, São Paulo, v. 15, n. 30, pp. 411-431.

Curry, J. P., 2004. Factors affecting the abundance of earthworms in soils.. In: C. A. Edwards (Ed.). *Earthworm ecology*. 2nd Ed. CRC Press, Boca Raton. Pp. 91-113.

Dai, J., Becquer, T., Rouiller, J.H., Reversat, G., Reversat, F.B., Nahmani, J., Lavelle, P., 2004. Heavy metal accumulation by two earthworm species and its relationship to total and DTPA-extractable metals in soils. *Soil Biology & Biochemistry* 36, 91 - 98.

De Carvalho Aguiar, V. M., Abuchacra, P.F.F., Neto, J.A.B., de Oliveira, A.S. 2018. Environmental assessment concerning trace metals and ecological risks at Guanabara Bay, RJ, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190:448.

de Paula, F. C. F.; Lacerda, L. D.; Marins, R. V.; Aguiar, J. E.; Ovalle, A. R. C.; Falcão Filho, C. A. T.. (2010). Natural and anthropogenic emissions of metals and nutrients to the lower Contas river basin, Bahia state, Brazil. *Quím. Nova*, São Paulo, vol.33 no.1.

Essington, M.E., 2004. *Soil and Water Chemistry. An Integrative Approach*. CRC Press, Boca Raton, Florida.

Gusiatin Z.M and Klimiuk E. (2012), Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin, *Chemosphere*, 86, 383-391.

Hilgenkamp, K. (2006). *Environmental health: ecological perspective*. Toronto, Canada: Jones and Bartlett Publishers. Pp 83.

- Hobbelen, P.H.F., Koolhaas, J.E., van Gestel, C.A.M., 2006. Bioaccumulation of heavy metals in the earthworms *Lumbricus rubellus* and *Aporrectodea caliginosa* in relation to total and available metal concentrations in field soils. *Environmental Pollution* 144, 639 - 646.
- Jaradat, M. and Momani, A. (1999). Contamination of roadside soil, plants and air with heavy metals in Jordan, a comparison study. *Turk journal of Chemistry*; 23: 209-220.
- Kamitani, T., Kaneko, N., 2007. Species-specific heavy metal accumulation patterns of earthworms on a floodplain in Japan. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 66, 82 e 91.
- Kennette, D., W. Hendershot, A. Tomlin, and S. Sauvé. 2002. Uptake of trace metals by the earthworm *Lumbricus terrestris* L. in urban contaminated soil. *Appl. Soil Ecol.* 19:191-198.
- Lanno, R.P., 2003. *Contaminated Soils: From Soil-Chemical Interactions to Ecosystem Management*. SETAC, Pensacola, Florida.
- Lew, K. (2008). *Understanding the elements of the periodic table: zinc*. New York, USA: Rosen Publishing Group. Pp 3-14.
- Li, X.D., Poon, C.S., Liu, P.S., 2001. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Appl. Geochem.* 16, 1361–1368.
- Malizia, D., Giuliano, A., Ortaggi, G., Casotti, A., 2012. Common plants as alternative analytical tools to monitor heavy metals in soil. *Chem. Center J.* 6 (2), S6.
- McIntyre, N.E., 2000. Ecology of urban arthropods: a review and a call to action. *Annals of the Entomological Society of America* 93, 825 - 835.
- Nannoni, F., Protano, G., *Chemical and biological methods to evaluate the availability of heavy metals in soils of the Siena urban area (Italy)*, 2016. *Science of The Total Environment*, Volume 568, Pages 1-10.
- Nannoni, F., 2008. *Comportamento di elementi in traccia nel suolo e loro trasferimento agli Anellidi Lumbricidae: 3 casi studio*. Ph.D. Thesis, University of Siena, 439 pp. Italian.
- Nannoni, F., Protano, G., Riccobono, F., 2011. Uptake and bioaccumulation of heavy elements by two earthworm species from a smelter contaminated area in northern Kosovo. *Soil Biology & Biochemistry* 43, 2359 – 2367.
- Nannoni, F., Rossi, S., Protano, G., 2014. Soil properties and metal accumulation by earthworms in the Siena urban area (Italy). *Appl. Soil Ecol.* 77, 9 –17.
- Nascimento, C.W.A.; Fontes, R.L.F.; Neves, J.C.L.; Melício, A.C.D.F. 2002. Dessorção, extração e fracionamento de manganês em latossolos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.26, p.589-597.

- Passos, E. A., Alves, J. C., Santos, I. S., Alves, J. P. H., Garcia, C. A. B., & Costa, A. C. S. (2010). Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Microchemical Journal*, 96, 50–57.
- Peijnenburg, W., Baerselman, R., de Groot, A.C., Jager, T., Posthuma, L., VanVeen, R.P.M., 1999. Relating environmental availability to bioavailability: soil-type-dependent metal accumulation in the oligochaete *Eisenia andrei*. *Eco-tox. Environ. Safe.* 44, 294–310.
- Perämäki, P. Itämies, Karttunen V. Lajunen L.H.J. & Pulliainen. 1992. Influence of pH on the accumulation of cadmium and lead in earthworms (*Aporrectodea caliginosa*) under controlled conditions. *Annales Zoologici Fennici. Helsinki*, v. 29, p. 105-111.
- Pietramellara, G., Ascher, J., Ceccherini, M.T., Renella, G., 2002. Soil as a biological system. *Annals of Microbiology* 52, 119e131.
- Ribeiro, R., Martini, M. C., Carlesso, W. M., Stülp, S., Ethur, E. M., Hoehne, L. 2015. Avaliação do fator de bioacumulação de cádmio em minhocas no processo de vermicompostagem. *Revista Jovens Pesquisadores, Santa Cruz do Sul*, v. 5, n. 1, p. 40-49.
- Santorufó, L., Van Gestel, C. A.M., Rocco, A., Maisto, G., 2012. Soil invertebrates as bioindicators of urban soil quality. *Environmental Pollution* 161, 57 – 63.
- Silva, M.C.R. (2003). Impacto Ambiental da Actividade Agrícola e Industrial na Várzea de Loures: Hidrosfera e Pedosfera. Dissertação para a obtenção do grau de Doutor em Geologia, na especialidade de Geoquímica. Universidade de Lisboa, Lisboa, 338 pp.
- Sivakumar, S., 2015. Effects of metals on earthworm life cycles: a review. *Environ. Monit. Assess.* 187, 530.
- Soares, R.; Santos, M. C. B.; Maddock, J. E. L.; Machado, W. T. V.; Bertolino, L. C.; Campos, D. V. B.; Freire, A. S.; Santelli, R. E., 2017, Evaluation of the Geochemical Behavior and Environmental Risk of Metals in an Area Impacted by Industrial Waste in Queimados (RJ). *Rev. Virtual Quim.*, 2017, 9 (5), 2151-2176.
- Yang, Z., Lu, W., Long, Y., Bao, X., Yang, Q., 2011. Assessment of heavy metals contamination in urban topsoil from Changchun City, China. *J. Geochem. Explor.* 108,27–38.
- Yang, Z., Lu, W., Long, Y., Bao, X., Yang, Q., 2011. Assessment of heavy metals contamination in urban topsoil from Changchun City, China. *J. Geochem. Explor.* 108,27–38.
- Xu, Y., Wu, Y., Han, J., Li, P., 2017. The current status of heavy metal in lake sediments from China: pollution and ecological risk assessment. *Ecol. Evol.* 7, 5454–5466.
- Wieczorek, J.; Wieczorek, T. and Bieniaszewski, T. (2004). Cd and lead content in cereal grains and soil from cropland adjacent to roadways. *Polish Journal of Environmental Studies*; 14: 535-540.

Wang, K., Qiao, Y., Zhang, H., Yue, S., Li, H., Ji, X., Liu, L., 2018, Bioaccumulation of heavy metals in earthworms from field contaminated soil in a subtropical area of China, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 148, 876–883.

Wong CSC, Li XD, Thornton I. 2006. Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environ Pollut*;142:1-16

Vijver, M. G., J. P. M. Vink, C. J. H. Miermans & C. A. M. van Gestel. 2003. Oral sealing using glue: a new method to distinguish between intestinal and dermal uptake of metals in earthworms. *Soil Biology and Biochemistry*. 35: 125-132.

USEPA, 2007. United States Environmental Protection Agency – USEPA Microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils, and oils. EPA 3051a. 30p.

Suthar, S., Singh, S., Dhawan, S., 2008. Earthworms as bioindicator of metals (Zn, Fe, Mn, Cu, Pb and Cd) in soils: is metal bioaccumulation affected by their ecological category? *Ecological Engineering* 32, 99e107.

Sparks, D.L., 2003. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego, California.
Spadotto, C. A., M. A. F. Gomes, L. C. Luchini & M. M. Andréa. (2004). *Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações*. Embrapa Meio Ambiente, Documentos No. 42. Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna.

CAPÍTULO 3

CONTAMINAÇÃO DOS SOLOS DOS PARQUES E JARDINS PÚBLICOS DO MUNICÍPIO DO RIO DE JANEIRO E O RISCO PARA A SAÚDE HUMANA

1 - INTRODUÇÃO

Os metais pesados são naturalmente encontrados nos solos (Hu e Cheng, 2014). Estes elementos são introduzidos através de processos como o intemperismo dos materiais de origem, mas também podem ser introduzidos na composição dos solos através do resultado de diversas atividades humanas, entre elas a mineração, construção e indústrias que liberam fluxos residuais carregados de metais pesados (Chen et. al., 2015).

A contaminação dos ambientes por metais pesados e seus efeitos principalmente sobre a qualidade do solo que está fortemente ligada as práticas agrícola, doméstica e industrial. Este assunto tem ganhado grande repercussão e têm sido amplamente estudado por muitos pesquisadores (Xiao et al., 2014; Bahloul et al., 2018; Xie et al., 2016). Estas pesquisas também tem evidenciado que os riscos para a saúde humana estão fortemente associados ao conteúdo do metal pesado nos solos, e são particularmente preocupante (Saha e Zaman, 2013).

Bullock e Gregory (2009) relata que o solo urbano é fortemente influenciado por atividades antropogênicas, pois além das fontes de metais citadas acima, ele também recebe grandes proporções de emissões de metais residuais comerciais e das atividades domésticas. Os solos urbanos podem acumular continuamente poluentes inorgânicos de fontes locais ou difusas (Luo et al., 2012).

Os níveis de metais pesados encontrados em solos urbanos vem sendo cada vez mais alarmantes. Segundo Gautier Landrot (2012) as concentrações de metais no solo da cidade de Wilmington, em New Castle County, nos Estados Unidos, como Cr, excederam em muito os níveis de background desse metal (Sparks, et. al., 2003). De acordo com Chen et. al., (2010) o crescimento das grandes metrópoles, aumentou o número de alto estradas e avenidas, com isto

os solos a beira dessas rodovias estão se tornando um importante depósito de poluição, que facilmente entram em contato com os pedestres e moradores locais.

Segundo Chen et. al., (2010) os estudos realizados em diversas estradas das grandes metrópoles, encontram níveis de Pb, Cu, Zn, Cd e Ni significativos, principalmente em solos onde existiam semáforos próximos. Em seu estudo Ren et. al., (2006) revela que embora a gasolina contendo chumbo não seja mais usada em Pequim desde 1997, os solos continuam apresentando elevados teores deste elemento, evidenciando assim que os solos poderiam atuar como um reservatório para a poluição de chumbo ao longo dos anos.

De acordo com Miretzky et. al., (2011) dentro da estrutura dos solos os metais podem se acumular em diferentes frações ou fases geoquímicas. Sendo assim, pode-se constatar a presença de metais com maior disponibilidade para o ambiente na fase trocável e associada aos carbonatos, ou mais estáveis, de menor mobilidade ligada às frações óxido-hidróxido de Fe-Mn, a fase oxidável ou ligada a matéria orgânica e a fração residual, em que o metal não está potencialmente disponível para o ambiente em condições naturais (Rao et al., 2008; Violante et al., 2010).

A mobilidade e disponibilidade dos metais no solo está fortemente associado ao equilíbrio dinâmico estabelecido entre as diferentes frações geoquímicas, que por sua vez, são controladas principalmente por processos bioquímicos, além de serem influenciadas por parâmetros como o pH, quantidade e tipo de colóides (orgânicos ou inorgânicos), tempo de contato do metal com a fase sólida (Costa et al., 2011; Favas et al., 2012).

Devido as características tóxicas, persistentes e irreversíveis de alguns metais, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) elaborou uma lista de poluentes que requerem um controle prioritário. Dentre estes metais estão presentes Cd, Cr, As, Hg, Pb, Cu, Zn e Ni (Rodrigues et al., 2013).

Segundo Sawut et. al., (2018) atualmente, a questão sobre a contaminação dos ambientes urbanos por metais pesados começou a chamar a atenção de muitos cientistas. Promovendo assim, além dos estudo dos metais pesados, a contaminação do solo, a realização de avaliações de risco e a identificação de fontes de poluição. O objetivo deste trabalho foi avaliar as concentrações, a distribuição e os índices de poluição dos metais Cd, Cr Cu, Ni, Pb e Zn, bem como o risco à saúde humana promovido pelo contato com estes elementos em diferentes parques e jardins da cidade do Rio de Janeiro, Brasil.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Locais de estudo e procedimentos de amostragem

Amostras de solo foram coletadas em 20 pontos diferentes da cidade do Rio de Janeiro (figura 19), porém em alguns destes pontos ocorreram sub-amostragens para ter uma melhor avaliação do local devido ao seu tamanho. Dentre os pontos de coletas, foram realizadas amostragens nas áreas verde-urbanas, localizados em parques verdes dentro da região metropolitana, com o intuito de obter amostras de solos menos impactados para comparação com as demais áreas.

A amostragem ocorreu entre os meses de Janeiro e Fevereiro de 2016. Este período do ano é marcado por chuvas abundantes no estado do Rio de Janeiro, porém o ano citado acima foi atípico, uma vez foi marcado por um verão com baixos índices pluviiais, apresentando uma média total de chuvas de 118 mm e temperatura média de 26,8° C no mês de Janeiro e uma média total de chuvas de 115 mm e temperatura média de 26,5° C no mês de Fevereiro, segundo dados apresentados no site no INPE.

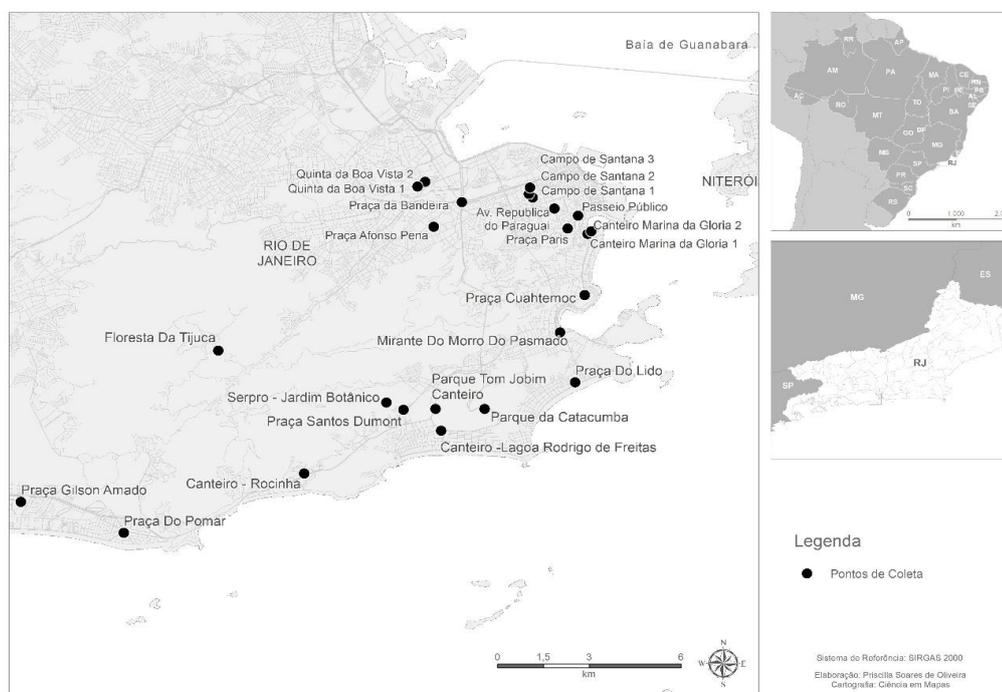


Figura 19: Área de amostragem – Município do Rio de Janeiro.

2.2 - Coleta do solo

Este estudo seguiu a metodologia utilizada por Li et al., (2009), onde as amostras de solo foram coletadas em locais selecionados de forma a fornecer uma melhor caracterização dos parâmetros estudados. A camada superior de grama foi removida, e o solo da camada superficial (0-20 cm) foi coletado. Posteriormente, as amostras foram transferidas para sacos plásticos e armazenadas à temperatura ambiente para manuseio em laboratório.

2.3 - Determinação do metal total

Para a determinação da pseudo – concentração total dos metais Cd, Cr, Cu, Pb, Zn e Ni, primeiramente as amostras foram congeladas e liofilizadas para retirada total de água presente na estrutura do solo, sendo posteriormente peneiradas em uma malha de 0,063 mm.

O pseudo – total foi extraído a partir da avaliação de 1 g de sedimento acrescido de uma mistura de HNO₃ e HCL em sistema de digestão por micro-ondas (Microwave 3000, Perkin com o auxílio de Elmer), usando EPA 3051a como utilizado no método de referência (USEPA 2007). As amostras digeridas foram determinadas a partir de um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) com um analista AA 800 Perkin Elmer. Para verificar a validade do método aplicado foi utilizado o padrão BCR 701.

2.4 - Índices de poluição

Segundo Ihedioha et. al., (2017) os índices de poluição são ferramentas extremamente importantes para processamento, análise e transmissão de dados ambientais principalmente para gerentes, técnicos e o poder público (Caeiro et al. 2005). Para este estudo foram utilizados os seguintes índices: índice de geoacumulação, índice de poluição integrada, fator de risco ecológico e avaliação do risco para a saúde humana.

2.5 - Índice de Geoacumulação (Igeo)

Müller (1969) propôs o índice de geoacumulação para sedimentos, porém, este índice também pode ser utilizado para solos. Ele é representado pela equação:

$$I_{geo} = \log_2\left(\frac{C_i}{1,5B_i}\right)$$

onde C_i é a concentração medida do elemento i na superfície do solo, e B_i é a concentração do elemento i na crosta terrestre ou em sedimentos da era pré-industrial, sendo possível adotar para este último parâmetro a concentração do elemento i em solos naturais locais. O fator 1.5 é usado devido a possíveis variações nos valores para um determinado metal no ambiente, bem como pequenas influências antropogênicas. O índice de geoacumulação (I_{geo}) foi distinguido em sete classes por Müller (Buccolieri et al. 2006), como mostra a tabela 10.

Igeo Valores	Igeo Classe	Qualidade dos Sedimentos
> 5	6	Extremamente contaminados
4 - 5	5	Fortemente para extremamente contaminado
3 - 4	4	Fortemente contaminados
2 - 3	3	Moderadamente para fortemente contaminados
1 - 2	2	Moderadamente contaminado
0 - 1	1	Não contaminado para moderadamente contaminado
< 0	0	Não contaminados

Tabela 10: O grau de poluição do metal em termos de sete classes de enriquecimento

Fonte: Adaptado de Müller (1969)

Este índice foi utilizado em trabalhos como os de Banat et al., (2005), em estudos sobre metais pesados em solos urbanos da Jordânia e no estudo de Wolkersdorfer (2017) sobre o enriquecimento e geoacumulação de Pb, Zn, As, Cd e Cr em solos perto da mina de ouro da África do Sul.

2.6 - Índice de poluição integrada (IPI)

O IPI é definido como o valor médio do índice de poluição (IP) de um elemento. Para realizar o cálculo do PI de cada elemento foi definido a razão entre a concentração de

metais presentes nas amostras e a concentração do background do metal correspondente como a seguinte formulação (Chen et. al., 2005; Wei et. al., 2009; Wei & Yang, 2010):

$$PI_i = \frac{C_i}{B_i}$$

onde C_i é a concentração do elemento no ambiente, e B_i é o valor de background do metal correspondente. Os valores para o IPI estão na tabela 11.

Valores de IPI	Qualidade dos Sedimentos
$IPI \leq 1$	Nível baixo de poluição
$1 < IPI \leq 2$	Nível moderado de poluição
$2 < IPI \leq 5$	Nível alto de poluição
$IPI > 5$	Nível extremamente alto de poluição

Tabela 11: Classificação do IPI. Fonte: Wei & Yang, (2010).

2.7 - Fator de risco ecológico

Segundo Fiori et. al., (2013) o Índice de Risco Ecológico Potencial foi definido por Håkanson, em 1980. Este índice a princípio era utilizado como ferramenta de diagnóstico de poluição da água, no entanto alguns estudos sobre poluição em solos também o vêm empregando o índice para compor suas análises, como é o caso do estudo realizado por Ihedioha et. al., (2017). O Fator de Risco Ecológico Potencial expressa quantitativamente o potencial risco ecológico de um determinado contaminante (Hakanson 1980) e é dado como:

$$Er^i = T_r^i \cdot C_f^i$$

onde T_r^i é o fator de resposta tóxica de uma dada substância e C_f^i é o fator de contaminação que foi avaliado a partir da equação CF. De acordo com Hakanson (1980) as terminologias usadas para descrever o fator de risco são: $Er^i < 40$, baixo risco ecológico potencial; $40 \leq Er^i < 80$, risco ecológico potencial moderado; $80 \leq Er^i < 160$, risco ecológico potencial considerável; $160 \leq Er^i < 320$, alto risco ecológico potencial; e $Er^i \geq 320$, muito alto risco ecológico.

2.8 - Avaliação do risco para a saúde humana

Nas áreas urbanas os metais pesados são dispersos ao meio em maior quantidade. De acordo com Ahmed et. al., (2006) e Chen et.al., (2015) um indivíduo é exposto aos metais presentes no solo por meio de três vias: ingestão, inalação e contato dérmico. Neste estudo foram utilizados os cálculos dos riscos de exposição dos metais do solo para o público. Estes cálculos são baseado naqueles desenvolvidos pelo Departamento de Meio Ambiente dos Estados Unidos. Agência de Proteção à Avaliação de Riscos à Saúde (USEPA, 1986,1989, 2001).

Segundo Chen et. al., (2015) a dose diária média ou ingestão (ADD, mg / kg / dia) para substâncias não carcinogênicas através de cada uma das três vias de exposição ao solo pode ser dada usando as três equações seguintes proposta pela USEPA (1989, 1996), como citado acima.

$$ADI_{ing} = C_{soil} \times \frac{IngR \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad \text{Eq. 1}$$

$$ADI_{dermal} = C_{soil} \times \frac{SA \times AF \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad \text{Eq. 2}$$

$$ADI_{inh} = C_{soil} \times \frac{InhR \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT} \quad \text{Eq. 3}$$

Em seu estudo Ihedioha et. al., (2017) relata os parâmetros adotados para a realização das três equações acima, segundo (USEPA 2001), onde ADI_{inh} se refere ao índice de contaminação por inalação, ADI_{dermal} por contato dérmico e ADI_{ing} por ingestão. No estudo realizado por Du et. al., (2013) os fatores utilizados para o desenvolvimento dos cálculos dos fatores de risco também são expressos.

Para este estudo também foi calculado o potencial de risco para a saúde usando um quociente de risco (HQ) (Ihedioha et. al., 2017). O quociente de risco não-cancerígeno consiste em um nível de exposição conhecido como dose de referência (RfD), ou seja, uma taxa de ingestão diária estimada que não provoca efeitos adversos à saúde, segundo USEPA (2005a). A dose de referência é uma estimativa de uma dose diária de exposição à população

humana (Ihedioha et. al., 2017). Quociente de risco (HQ) é definido pela seguinte equação:

$$HQ = \frac{ADI}{RfD} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde ADI = dose média diária de metais pesados (mg / kg / dia) para as diferentes vias de exposição, RfD é a dose referência (mg / kg / dia). Para RfDinh = RfC x 20 m³ por dia / 70 kg - para adultos (USEPA 1994, 2005b), RfDinh = RfC x 10 m³ por dia / 15 kg - para crianças e RfC = concentração de referência (USEPA 1994, 2005b).

Quando o HQ for menor de 1 é considerado seguro e significativo como não-carcinogênico, mas quando o valor de HQ for acima de 1 pode ser uma grande preocupação para o potencial em associação com a exposição excessiva de humanos aos contaminantes (Enitan et. al., 2018).

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 - Concentração dos metais pesados no solo

Segundo Al-Yousuf et. al., (2000) os metais pesados são introduzidos ao meio através de diversas fontes, como a precipitação atmosférica, despejo de resíduos, vazamentos acidentais, escoamento efluentes industriais e domésticos, bem como pelo intemperismo geológico. Os resultados da medição da concentração de metais presentes no solo dos parques e jardins públicos do município do Rio de Janeiro estão presentes na tabela 13 abaixo. No presente estudo foi possível observar que os teores de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn variaram de $0 \pm 4,9 \text{ mg/kg}^{-1}$, $12,5 \pm 121,06 \text{ mg/kg}^{-1}$, $19,3 \pm 156,9 \text{ mg/kg}^{-1}$, $2,4 \pm 97,4 \text{ mg/kg}^{-1}$, $12,4 \pm 128,3 \text{ mg/kg}$ e $26,0 \pm 126,7 \text{ mg/kg}^{-1}$, respectivamente.

	Metais Pesados					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Máximo	4,9	121,06	156,90	97,40	128,3	126,70
Mínimo	0,00	12,50	19,30	2,40	12,40	26,00
Média	1,90	66,02	90,17	41,29	62,98	82,33
Mediana	1,34	68,9	82,95	31,90	53,1	90,73
Desv. Padrão	1,50	30,13	37,09	28,75	38,13	27,51

Tabela 13: Concentrações dos metais pesados (mg/kg^{-1}).

Ao comparar os resultados das concentrações de metais pesados encontradas neste estudo com padrões de limites sugeridos na literatura (tabela 14), pode-se constatar que em geral quase todos os pontos de amostragem excederam os níveis de Cd sugerido, com exceção do Mirante do Pasmado $0 \text{ mg}/\text{kg}^{-1}$ e Quinta da Boa Vista $0,21 \text{ mg}/\text{kg}^{-1}$. As concentrações de Cr também excederam os limites sugeridos nos seguintes pontos, Praça Paris, Praça Passeio Público, Marina da Glória 1, Praça do Lido e Praça Tom Jobim, ($121,06 \text{ mg}/\text{kg}^{-1}$, $120,65 \text{ mg}/\text{kg}^{-1}$, $102,05 \text{ mg}/\text{kg}^{-1}$, $89,45 \text{ mg}/\text{kg}^{-1}$ e $85,98 \text{ mg}/\text{kg}^{-1}$, respectivamente).

Os níveis de Cu, Ni e Pb também se apresentaram de forma elevada e em grande parte das amostras estavam acima do limite determinado. Altos teores de Cu foram observados nas amostras da Praça do Passeio Público, $156,9 \text{ mg}/\text{kg}^{-1}$, Praça Paris $128,55 \text{ mg}/\text{kg}^{-1}$, no jardim próximo a entrada da Rocinha, $130,08 \text{ mg}/\text{kg}^{-1}$ e na Praça da Bandeira, ambos com teor de $131,8 \text{ mg}/\text{kg}^{-1}$. Os níveis elevados de Ni foram observados no Campo de Santana que oscilou de $78,9 \pm 85,3 \text{ mg}/\text{kg}^{-1}$ e no jardim próximo a entrada da Rocinha, $97,4 \text{ mg}/\text{kg}^{-1}$.

Conama (2009)						
Metal	Referência (VRQ)	Prevenção (VP)	Investigação (VI)			Background
			Agrícola	Residencial	Industrial	Martim 1970
Cádmio	-	1,3	3	8	20	0,2
Cromo	-	75	150	300	400	71
Cobre	-	60	200	400	600	32
Níquel	-	30	70	100	130	49
Chumbo	-	72	180	300	900	16
Zinco	-	300	450	1000	2000	127

Tabela 14: Valores orientados para solos (mg/kg^{-1}) – Fonte: Adaptado Conama 2009 e Martim (1970).

VRQ – Valor de referência de qualidade natural do solo.

VP – Valor de prevenção (valor limite).

VI – Concentração de uma substância no solo ou acima representando risco a saúde humana.

Quanto as concentrações de Pb, estas se mostraram elevadas na Praça da Bandeira, 128,3 mg/kg⁻¹, no Campo de Santana oscilando de 118,1 ± 120,25 mg/kg⁻¹ e Praça Santos Dumont, 117,2 mg/kg⁻¹. As concentrações de Zn se mostraram abaixo dos limites de intervenção sugerido na literatura. Suas maiores concentrações foram observadas no Campo de Santana, oscilando de 101,65 ± 126,7 mg/kg⁻¹, na Praça Paris 111,8 mg/kg⁻¹ e na Praça da Bandeira 109,0 mg/kg⁻¹. As menores concentrações dos metais foram observadas principalmente nas amostras do jardim do Serpro e jardim da Floresta da Tijuca, ambos localizado em área verde do município do Rio de Janeiro. Como parte do trabalho, diferentes índices geoquímicos foram calculados para classificar a contaminação do solo.

Na literatura foi possível observar que em um estudo realizado por Du et. al., 2013 nos parques urbanos da cidade de Beijing na China, as concentrações apresentaram médias de Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb nas amostras que variaram de 69,33 mg/kg⁻¹, 25,97 mg/kg⁻¹, 72,13 mg/kg⁻¹, 219,20mg/kg⁻¹, 0,64 mg/kg⁻¹ e 201,82 mg/kg⁻¹, respectivamente. Em outro estudo realizado na Cidade do México, Morton-Bermea et. al., (2009), encontrou teores de metais como Cr, Cu, Ni, Pb e Zn que oscilaram de 50 ± 265 mg/kg⁻¹, 15 ± 398 mg/kg⁻¹, 20 ± 146 mg/kg⁻¹, 5 ± 452 mg/kg⁻¹ e 36 ± 1641 mg/kg⁻¹, respectivamente.

Segundo os autores citados acima os elevados teores de metais pesados encontrados nas amostras possuem uma forte ligação com as atividades antrópicas desenvolvidas ao entorno das áreas de amostragem. No Brasil, Mihome et.al., (2018) realizou análises em amostras de solos urbanos próximos ao lixão da cidade de Iguatu, Ceará. Neste este os autores não encontraram os elementos cádmio e níquel em nenhuma amostra, enquanto os teores de Cr oscilaram de 0 ± 27,2 mg/kg⁻¹, Cu 0 ± 182,6 mg/kg⁻¹, Pb 5 ± 392,7 mg/kg⁻¹ e Zn 0 ± 402,2 mg/kg⁻¹. Os autores associam a presença dos metais nas amostras a decomposição dos resíduos sólidos contidos no lixão.

3.2 - Níveis de contaminação por metais pesados

Os níveis de contaminação por metais pesados nas amostras foram avaliados usando o índice de geoacumulação (Igeo), introduzido por Muller (1969) e o índice de poluição integrada (IPI). Os presentes índices são utilizados para avaliar a contaminação por metais pesados em áreas urbanas (Wei & Yang,2010). No presente estudo de um modo em geral foi possível observar que Cd, Pb e Cu apresentaram os maiores índices de Igeo na maioria dos pontos, enquanto os demais elementos apresentaram baixos índices (figura 20).

Os metais pesados Cd e Pb apresentaram índices de geoacumulação que classificaram os pontos de coleta como moderadamente a fortemente contaminados, como foi o caso das amostras coletadas no Campo de Santana, Passeio Público, os jardins da Lagoa Rodrigo de Freitas, Praça Paris e Praça da Bandeira. Os elementos Ni, Cr e Zn apresentaram valores de Igeo que permitiram classificar as amostras como não contaminadas a moderadamente contaminadas, como observamos no gráfico abaixo (figura 2). As concentrações e os valores Igeo encontrados nas amostras indicam que ocorre uma contaminação por metais pesados nos ambientes estudados, ainda que em pequenas porcentagens (Wei & Yang, 2010).

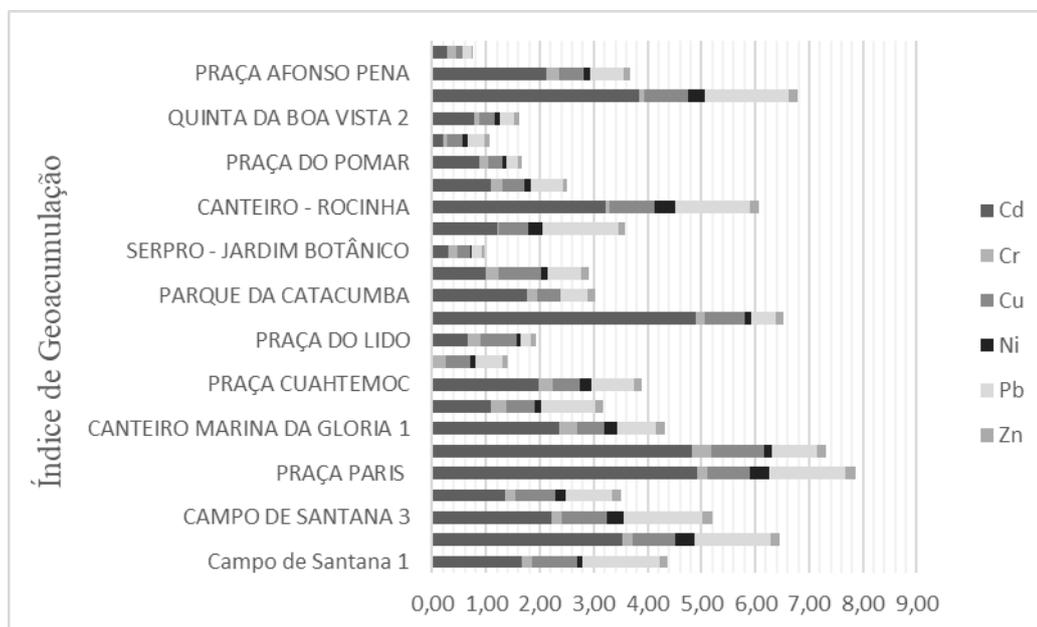


Figura 20: Índice de Geoacumulação.

Os IPIs encontrados nas amostras analisadas oscilaram de 0,65 a 9,63. O gráfico abaixo representa a variação de IPI para cada metal pesado (figura 21). A avaliação dos dados mostraram que os IPIs das amostras de Cd, Cu e Pb foram superiores a 1, sugerindo

que estes solos estão poluído por emissão antropogênica (Wei et. al., 2009). Podendo receber a classificação de nível moderado a nível alto de poluição. Os níveis de IPI dos metais Cr, Ni e Zn ficaram abaixo de 1, significando baixos níveis de poluição na área amostral.

Segundo Wei & Yang (2010) as atividades humanas exercem uma elevada pressão sobre o meio ambiente. Nas áreas urbanas, as fontes de metais pesados são bem diversificadas, porém em grande maioria ocorre através das emissões de tráfego e atividades industriais, enquanto as fontes de metais em solos agrícolas podem ser derivadas principalmente de minas, lodo de esgoto, pesticidas e fertilizantes.

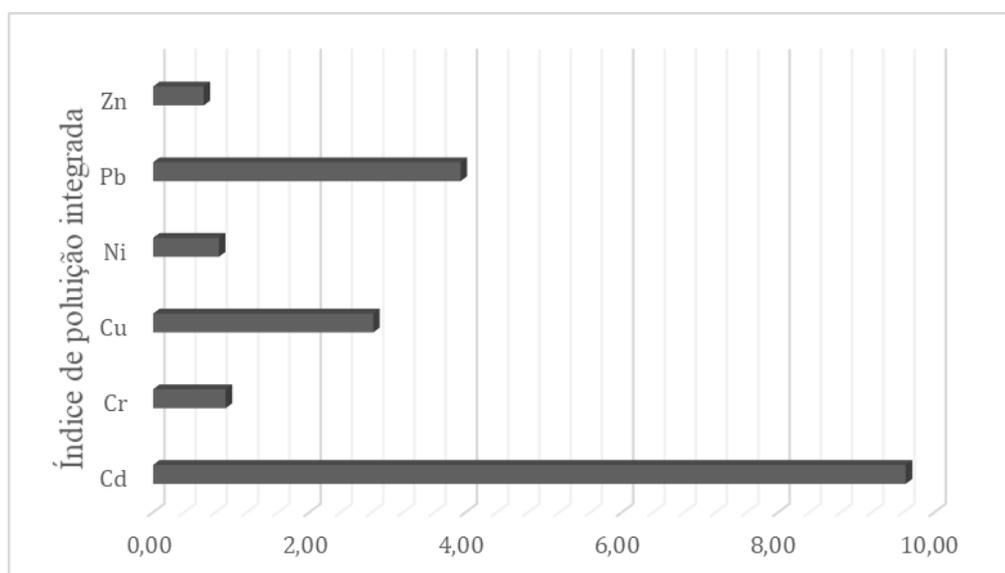


Figura 21: Índice de poluição integrada.

Na presente área de estudo é observado um forte fluxo de carros que podem fornecer estes metais para o ambiente através do desgaste de peças ou pelo escapamento dos automóveis, promovendo uma acumulação a longo prazo de metais (Wei et. al., 2009). Pode-se ressaltar que muitos destes pontos de amostragem recebem processos de manutenção com produtos como pesticidas, fertilizantes e tintas que possuem alguns dos metais estudados em sua composição.

Outro fator que contribui para a dispersão dos metais pesados em ambientes urbanos é o escoamento superficial. Este escoamento percorre grandes gradientes de acordo com o formato das cidades, principalmente no que tange sua topografia e gradientes de inclinação (Turer et. al., 2001; Duzgoren-Aydin et al., 2006). As partículas finas são transportadas ao

longo do caminho, contribuindo assim para o enriquecimento do escoamento superficial por metais pesados. Este processo acaba por realocar os contaminantes para superfícies do solo. Segundo Khashman (2004), Jiries et. al., (2001) e Du et. al., (2013) em meio urbano as fontes de Cu e Zn principalmente para as poeiras encontradas nas beiras das estradas, são provenientes da abrasão de pneus, a corrosão de partes metálicas de carros, lubrificantes e emissões industriais e de incineradores.

Para expressar quantitativamente o potencial risco ecológico de um dado contaminante foi utilizado o fator de risco ecológico. Ao analisar os dados foi possível observar que com exceção do Cd, todos os outros elementos apresentaram uma fator de risco baixo, ficando abaixo de 40. O elemento Cd foi classificado como moderado a considerável em alguns pontos como Campo de Santana, Praça Paris, Praça da Bandeira, Praça Afonso Pena e Praça Gilson Amado, como mostra o gráfico (figura 22).

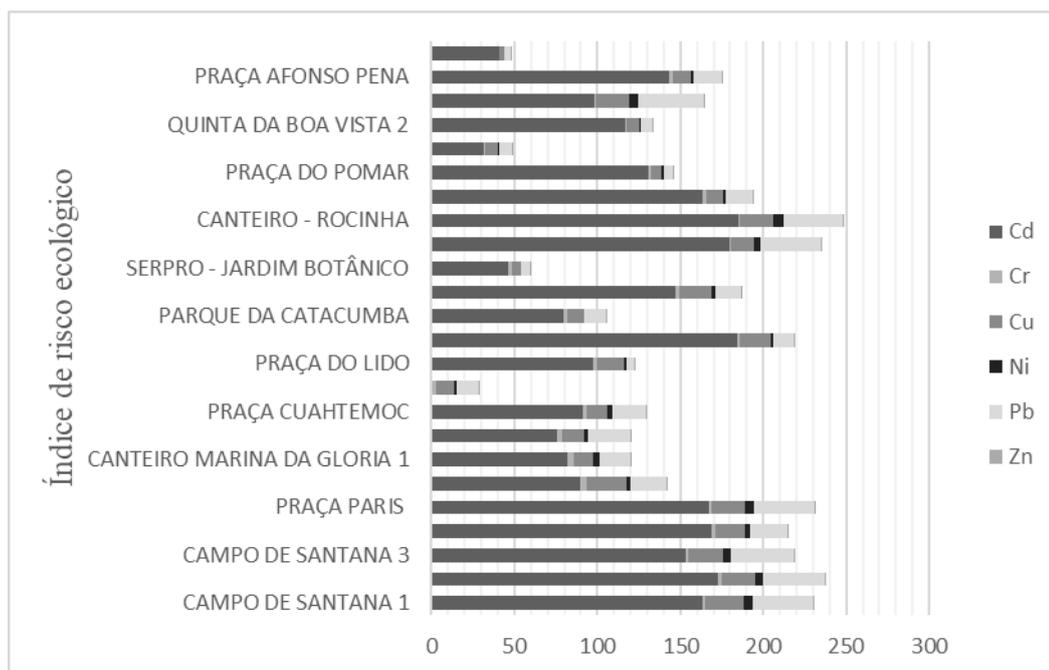


Figura 22: Fator de risco ecológico.

No estudo realizado por Sawut et.al., (2018) na cidade de Urumqi, em Xinjiang, China, foi possível analisar os índices de poluição de metais como As, Zn, Cd, Cr, Hg e Pb. Para este índice os autores observaram que houve um nível de poluição das suas amostras considerado de moderado a extremamente poluído por Hg, Cd e Pb. Neste mesmo estudo foi possível observar a seguinte tendência com relação ao risco ecológico $Hg > Cd > As > Pb > Cr$

> Zn, sendo assim os autores puderam constatar que há uma maior contaminação do solo quanto aos níveis de Hg e Cd.

3.3 - Riscos para a saúde humana

Para determinar os níveis de risco para a saúde humana foi usado neste estudo o modelo usado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, de modo a verificar as dose diária média (ADD) (mg / kg / dia) de um poluente via ingestão, contato dérmico e inalação (Du et. al., 2013). Os valores de ADD calculados neste estudo foram expressos na Tabela 15.

		<i>ADD_{ing} mg/kg^{-d}</i>		<i>ADD_{inh} mg/kg^{-d}</i>		<i>ADD_{derm} mg/kg^{-d}</i>	
		Crianças	Adultos	Crianças	Adultos	Crianças	Adultos
Cd	min.	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	máx..	3,00E-02	6,45E-04	1,03E-05	1,78E-02	2,82E-02	3,36E-03
	méd.	1,21E-02	2,54E-04	4,07E-05	6,98E-02	1,10E-02	1,32E-03
Cr	min.	7,70E-03	1,65E-05	2,64E-05	4,53E-06	7,19E-02	8,58E-03
	máx..	7,42E-03	1,59E-06	2,55E-06	4,39E-07	6,97E-03	8,31E-04
	méd.	4,00E-03	8,69E-05	1,39E-06	2,39E-07	3,80E-03	4,53E-04
Cu	mín.	1,20E-02	2,54E-05	4,07E-05	6,99E-06	1,11E-03	1,32E-04
	máx.	9,61E-03	2,07E-06	3,31E-06	5,69E-07	9,03E-03	1,08E-05
	méd.	5,51E-02	1,19E-06	1,90E-05	3,27E-07	5,19E-03	6,19E-04
Ni	min.	1,52E-04	3,16E-04	5,06E-04	8,70E-05	1,38E-02	1,65E-03
	máx.	6,00E-05	1,28E-06	2,06E-06	3,53E-07	5,61E-03	6,69E-04
	méd.	2,53E-05	5,43E-06	8,71E-05	1,50E-07	2,38E-03	2,83E-04
Pb	min.	7,60E-02	1,63E-05	2,62E-05	4,49E-03	7,14E-02	8,51E-03
	máx.	7,90E-01	1,69E-06	2,71E-06	4,65E-02	7,38E-03	8,81E-04
	méd.	3,90E-01	8,29E-05	1,33E-06	2,28E-02	6,32E-03	4,32E-04
Zn	min.	1,61E-03	3,42E-05	5,49E-05	9,42E-06	1,50E-03	1,78E-04
	máx.	7,82E-02	1,67E-06	2,67E-06	4,59E-07	7,29E-03	8,70E-04
	méd.	5,01E-03	1,08E-06	1,74E-06	2,98E-07	4,79E-03	5,65E-04

Tabela 15: Resultado das doses diárias em três modelos de exposição.

Após realizar o cálculo do DDA para as três vias de exposição foi calculado, um Quociente de Risco (HQ) baseado nos riscos tóxicos não-câncerígeno. Este cálculo ocorre através da divisão da dose diária por uma dose de referência específica (RfD) (USEPA, 1993). Segundo USEPA (1986) e Du et. al., (2013) os valores de RfD podem ser usados para indicar se há riscos adversos à saúde humana durante um tempo de vida.

Ainda de acordo com os autores, caso uma dose média diária (DDA) seja menor que a dose de referência indica-se que não há efeitos adversos para a saúde. Porém se os valores ADD forem superiores ao RfD, é provável que a exposição cause efeitos significativos para a saúde humana. Sendo assim, quando $HQ \leq 1$ indica ausência de efeitos à saúde e $HQ \geq 1$ indica prováveis efeitos à saúde USEPA (1986).

Os resultados do Quociente de Risco estão expressos na tabela 16, onde pode-se observar que os resultados dos HQs para as três vias de exposição foram inferiores a 1. Os valores de HQ para este estudo apresentaram a seguinte tendência, ingestão > contato dérmico > inalação para para os elementos Cd e Pb em crianças, indicando que a ingestão pode ser a principal via de metais pesados que prejudicaria a saúde humana nas áreas estudadas, enquanto o contato dérmico e a inalação são vias secundárias.

	HQing		HQinh		HQderm	
	Crianças	Adultos	Crianças	Adultos	Crianças	Adultos
Cd	8,34E-01	2,33E-02	1,36E-04	2,54E-01	7,67E-02	4,40E-03
Cr	2,67E-05	5,79E-05	4,63E-06	7,97E-07	1,27E-02	1,51E-03
Cu	3,38E-03	2,98E-05	6,33E-05	1,09E-06	4,73E-02	2,06E-03
Ni	1,27E-03	2,72E-04	2,90E-04	5,00E-07	7,93E-03	9,43E-04
Pb	5,79E-01	5,92E-04	4,43E-06	7,60E-02	2,11E-02	1,44E-03
Zn	1,67E-03	3,60E-06	5,80E-06	9,93E-04	1,60E-02	1,88E-03

Tabela 16: Médias dos Quocientes de Risco para três vias de exposição.

Ao analisar o gráfico do HQ para crianças (figura 23), foi possível observar também que elementos como Cr, Cu, Ni e Zn, apresentaram um destaque, ainda que pequeno, para a exposição pelo contato dérmico ao invés da ingestão. Quanto aos HQs para adultos (figura 24) pode-se notar que com exceção do Cd e Pb, os demais elementos expressaram baixíssimos níveis de exposição para as três vias. Os elementos Cd e Pb apresentaram uma maior expressão por via de inalação para adultos.

Após a análise do quociente de risco, foi realizado o cálculo do índice de risco conforme a equação 5 abaixo. Segundo Du et. al., (2013) e USEPA (2001), o HI é igual à soma de HQ e significa o risco total não-carcinogênico para um determinado elemento. Se o valor de $HI \leq 1$, não há risco significativo, porém se $HI > 1$, significa que há uma grande chance de efeitos não carcinogênicos, e a probabilidade se eleva de acordo com o aumento do valor de HI.

$$HI = \sum_{i=1}^3 HQ \quad \text{Eq.5}$$

Para o presente estudo os valores de HI de um modo geral, se mostraram baixo de 1, mostrando que o índice de risco para a saúde humana ainda é baixo. No entanto foi observado que os elementos Cd e Pb, apresentaram HI mais elevados e próximos a 1 para crianças, 0,81 e 0,60 respectivamente. Quanto aos índices de risco para os adultos, este variou de 0,00 a 0,28 mostrando que o risco para a saúde dos adultos nas áreas estudas é praticamente inexistente.

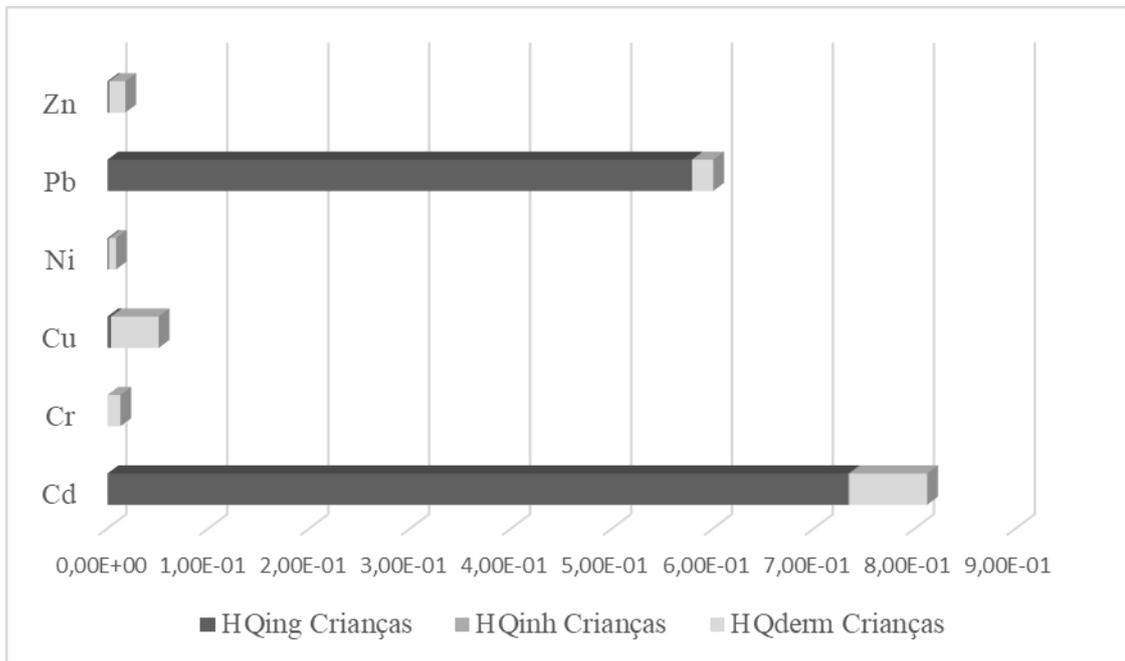


Figura 23: Gráfico do Quociente de Risco para três vias de exposição para crianças.

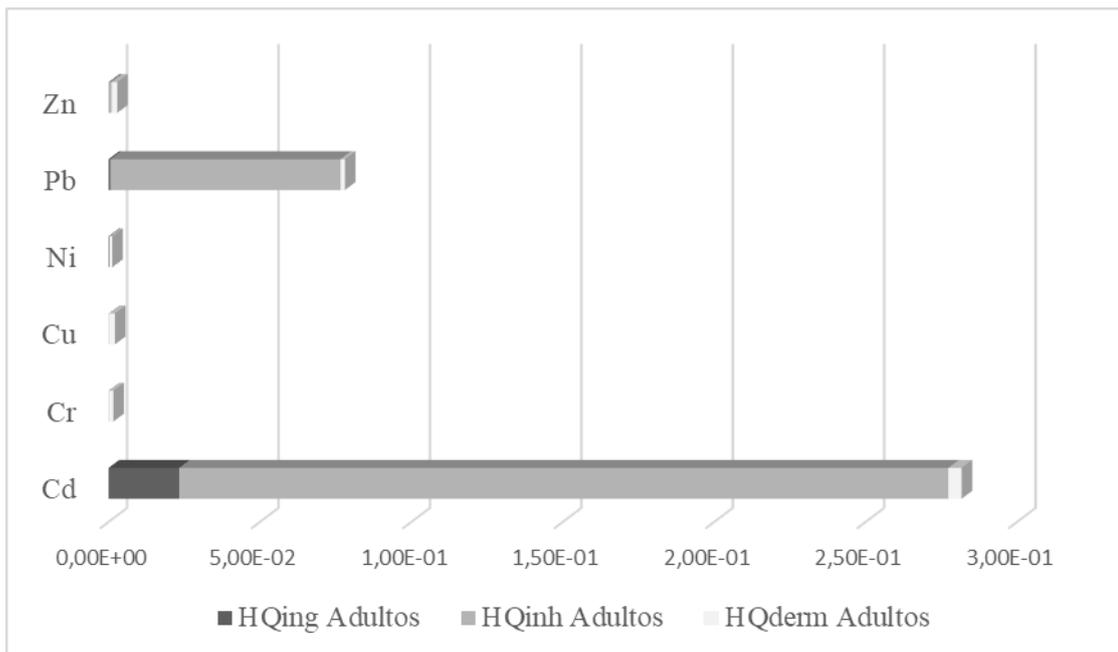


Figura 24: Gráfico do Quociente de Risco para três vias de exposição para adultos.

De acordo com Fei et. al., (2018) e Yuan et. al., (2016) as concentrações de Cd presentes no ambiente, mesmo que ligeiramente elevadas, podem ser inseridas através da cadeia alimentar podendo eventualmente causar efeitos adversos à saúde, como indutores de carcinogenicidade. No entanto a exposição crônica a Cd pode ter efeitos, como câncer de pulmão, lesões proliferativas prostáticas, fraturas ósseas, disfunção renal e hipertensão (Ome Shim, 2007).

No que diz a respeito do elemento Pb, a exposição em altos níveis causam inúmeros efeitos adversos à saúde sobre o sistema nervoso (Kamal et al., 2016), além do Pb poder causar diabetes mellitus, prejudicar o desenvolvimento cognitivo e causar distúrbios cardíacos (Sanchez-Soria et. al.,2014). Quanto as concentrações dos outros metais estudados, Chen et. al., (2015) e Putila e Guo (2011) advertem que não há um valor definitivamente baixo a qual os metais pesados não causariam câncer, portanto não deve ser negligenciado este fato, mesmo que metais pesados apresentem baixas concentrações nos solos pode ser um contribuinte do câncer.

Tepanosyan et. al., (2017) realizou um estudo sobre metais pesados nos solos urbanos de Yerevan, Armênia. Os valores mostraram que o HQcrianças de Hg, As, Ba e V foram menores que 1, enquanto Hqcrianças > 1 foi observado para os valores de Pb, Ni, Cu, Zn, Mo,

Cr, Co e Mn. O risco não carcinogênico para adultos ($HQ_{ad} > 1$) foi observado apenas em 0,12% do território da cidade e incluiu quatro locais de amostragem. Outro estudo na cidade de Dongguan, China, realizado por Liu et. al., (2016) observou valores de metais nas três vias de exposição que excedem o limite de segurança, especialmente para a exposição via ingestão de partículas de solo, que tem o maior valor de HQ e sugere que pode haver um potencial risco para a saúde associado à exposição dos residentes locais de Dongguan.

Sawut et.al., (2018) realizou uma pesquisa na área urbana de Urumqi, China, analisando solos destinados a cultivo. Neste estudo os dados mostraram que não havia risco não carcinogênico para adultos com base no HI de várias bases de vegetais, ou seja, todos os valores de HI foram < 1 . No entanto, o risco não carcinogênico para crianças apresentaram os valores de HI para todas as áreas > 1 , indicando um maior risco potencial não carcinogênico para as crianças. De modo geral os resultados dos estudos mencionados acima foram maiores do que os observados nesta pesquisa, porém a tendência de maior risco para a saúde das crianças e principalmente por via de ingestão, corroboram com os resultados encontrados no presente estudo.

Identificação de fontes de risco

Os resultados da análise de correlação de Pearson foram apresentados na tabela 17. Estes resultados revelaram a existência de algumas correlações significativas entre os seis metais pesados analisados presentes nos solos. Os coeficientes de correlação entre os elementos estudados, mostraram uma forte correlação entre Cd e Pb (0,81), Zn e Cu (0,84), Pb e Ni (0,83), Pb e Cu (0,72) e Ni e Cr (0,72). Os demais elementos apresentaram uma correlação que variou de baixa a moderada.

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Cd	1,00	0,21	0,64	0,30	0,81	0,52
Cr		1,00	0,30	0,72	0,30	0,35
Cu			1,00	0,64	0,72	0,84
Ni				1,00	0,83	0,73
Pb					1,00	0,56
Zn						1,00

Tabela 17: Matrizes de correlação de Pearson dos metais pesados.

Os fatores de correlação mostram que há uma mistura de fontes que foram especificamente derivadas de atividades humanas e fontes naturais (Sawut et. al.,2018). O nível de significância, também revelou que esses elementos provavelmente se originaram de algumas fontes comuns, estando ligado ao fato do ritmo acelerado da urbanização, e ao crescente número de indústrias no entorno das cidades, acabam por atrair um aumento das atividades humanas, além do aumento da população local. Sendo assim, essas atividades tendem a produzir facilmente poluentes carregados de metais pesados (Wang et al., 2008).

Pesquisas anteriores comprovam que elementos como, Cd, Cu, Ni,, Cr, Pb e Zn presentes nos solos, originam-se principalmente de atividades antrópicas (Wu et.al., 2010; Luo et.al., 2012). Por tanto, poderíamos concluir que existe uma forte relação entre as fontes da maioria dos elementos tóxicos neste estudo com as atividades antrópicas desenvolvidas ao entorno das áreas pesquisadas (Liu et.al., 2016), como mencionadas em outros tópicos.

4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente estudo foram avaliados as concentrações, os fatores de poluição e avaliação do risco à saúde humana por exposição a metais pesados em solos de parques e jardins públicos de algumas áreas da região metropolitana do Rio de Janeiro. Através das análises realizadas foi possível observar que as concentrações médias de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos são $1,93 \text{ mg/kg}^{-1}$, $66,02 \text{ mg/kg}^{-1}$, $90,17 \text{ mg/kg}^{-1}$, $41,29 \text{ mg/kg}^{-1}$, $62,98 \text{ mg/kg}^{-1}$ e $82,33 \text{ mg/kg}^{-1}$, respectivamente.

Com exceção das amostras do Mirante do Pasmado e da Quinta da Boa Vista, as concentrações de Cd excederam os níveis de background em todos os outros pontos. As áreas de amostragem como Praça do Passeio Público, Jardim na entrada da Rocinha, Praça da Bandeira e Campo de Santana apresentaram níveis de Cr, Cu, Ni e Pb elevados, enquanto os níveis de Zn permaneceram abaixo do sugerido em todos os pontos.

Ao calcular o Igeo foi possível constatar que os elementos que mais se destacaram foram o Cd, Pb e Cu, caracterizando o ambiente como moderadamente a fortemente contaminados. O IPI revelou uma forte ligação entre a presença destes elementos no solo e as atividades antrópicas desenvolvidas no entorno. Quanto ao fator de risco ecológico, este apresentou valores baixos, exceto para o elemento Cd. Evidenciando assim uma maior preocupação com este elemento para o meio ambiente.

Quanto ao risco à saúde humana, constatou-se que as crianças estão mais propensas aos riscos não carcinogênicos que os adultos. A principal via de exposição dos elementos para as crianças foi a ingestão, enquanto para os adultos a inalação. Os elementos que mais se destacaram foram o Cd e o Pb. No entanto, mesmo que os baixos HQ dos outros elementos tenham sido baixos, não se pode negligenciar a presença destes elementos nas áreas estudadas e o futuro risco a saúde humana que estes elementos podem se tornar. Sendo assim, ao se estudar os níveis de metal pesado, a contaminação do solo, a avaliações de risco a saúde humana, bem como promover a identificação de fontes de poluição podem fornecer evidências para os departamentos públicos relevantes a desenvolverem abordagens para controlar a poluição em meios urbanos.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ahmed, F., Ishiga, H., 2006. Trace metal concentrations in street dusts of Dhaka city, Bangladesh. *Atmospheric Environment*. 40 :3835-3844.

Ahmed, F., Ishiga, H., 2006. Trace metal concentrations in street dusts of Dhaka city, Bangladesh, *Atmospheric Environment* 40 3835–3844.

AL-Khashman, O.A., 2004. Heavy metal distribution in dust, street dust and soils from the work place in Karak Industrial Estate, Jordan. *Atmos. Environ.* ;38:6803-6812.

Al-Yousuf, M. H., El- Shahawi; M. S. and Al-Ghais, S, M. (2000). Trace metals in liver, skin and muscle of *Lethrinus lentjan* fish species in relation to body length and sex. *The Science of The Total Environment*. 256. 87-94.

Bahloul, M., Baati, H., Amdouni, R., Azri, C., 2018. Assessment of heavy metals contamination and their potential toxicity in the surface sediments of Sfax solar Saltern, Tunisia. *Environ. Earth Sci.* 77 (1), 27.

Banat, K. M., Howari, F. M., & Al-Hamada, A. A. 2005. Heavy metals in urban soils of Central Jordan: Should we worry about their environmental risks? *Environmental Research*, 97, 258–273.

Banu, Z., Crowdhury, M. S. A., Hossain, M. D., & Nakagami, K., 2013. Contamination and ecological risk assessment of heavy metal in the sediment of Turag river, Bangladesh. An index analyses approach. *Journal of Water Resource Protection*, 5, 239–248.

Buccolieri, A., Buccolieri, G., Cardellicchio, N., et al., 2006. Heavy Metals in Marine Sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Marine Chemistry*, 99, 227–235.

Bullock, P., Gregory, P.J., 2009. Soils: a neglected resource in urban areas. In: Bullock, P., Gregory, P.J. (Eds.), *Soils in the Urban Environment*. Blackwell Publishing Ltd., Oxford, pp. 1–4.

Caeiro, S., Costa, M. H., & Ramos, T. B. 2005. Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: an index analysis approach. *Ecological Indicators*, 5, 151–169.

Chen, F., Huaqin, L.I., Chen, Y., 2005. Zircon SHRIMP U-Pb dating and its geological significance of mineralization in Tuwu—Yandong porphyry copper mine, east Tianshan Mountain. *Acta Geol. Sin.* 79, 256–261.

Chen, H., Teng, Y., Lu, S., Wang, Y., Wang, J., 2015. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Science of the Total Environment* 512–513, 143–153.

Chen, K., Liao, Q. L., Ma, Z. W., Jin, Y., Hua, M., Bi, J., 2015. Association of soil arsenic and nickel exposure with cancer mortality rates, a town-scale ecological study in Suzhou, China. *Environmental Science and Pollution. Research International*, 22(7), 5395–5404.

Chen, T., Zheng, Y., Lei, M., Huang, Z., Wu, H., Chen, H., Fan, K., Yu, K., Wu, X., Tian, Q., 2005. Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China, *Chemosphere* 60.

Chen, X., Xia, X., Zhao, Y., Zhang, P., 2010b. Heavy metal concentrations in roadside soils and correlation with urban traffic in Beijing, China. *J. Hazard. Mater.* 181, 640–646.

Cheng, H., Li, M., Zhao, C., Li, K., Peng, M., Qin, A., Cheng, X., 2014. Overview of trace metals in the urban soil of 31 metropolises in China. *Journal of Geochemical Exploration* 139, 31–52.

Du, Y., Gao, B., Zhou, H., Jia, X., Hao, H., Yin, S., 2013. Health risk assessment of heavy metals in road dusts in urban parks of Beijing, China, *Procedia Environmental Sciences*, vol 18, p 299 – 309.

Duzgoren-Aydin, N.S., Li, X.D., Wong, S.C., 2004. Lead contamination and isotope signatures in the urban environment of Hong Kong. *Environment International* 30, 209–217.

Duzgoren-Aydin, N.S., Li, X.D., Wong, S.C., 2004. Lead Contamination and Isotope Signatures, In *The Urban Environment Of Hong Kong*. *Environ Internat* 30: 209–217.

Enitan, I. T., Enitan, A. M., Odiyo, J. O., Alhassan, M. M. Human Health Risk Assessment of Trace Metals in Surface Water Due to Leachate from the Municipal Dumpsite by Pollution

Index: A Case Study from Ndawuse River, Abuja, Nigeria. Research Article. Open Chem. 16: 214–227.

Favas, P. J. C.; Pratas, J.; Gomes, M. E. P.; Cala, V. 2011. Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: Environmental implications. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 111, p. 160–171.

Fei, X., Lou, Z., Christakos, G., Ren, Z., Liu, Q., Xiaonan L., 2018. The association between heavy metal soil pollution and stomach cancer: a case study in Hangzhou City, China. *Environ Geochem Health*, 40:2481–2490.

Ferreira-Baptista, L., & De Miguel, E. 2005. Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: A tropical urban environment. *Atmospheric Environment*, 38, 4501–4512.

Fiori, C. S., Rodrigues, A. P. C., Santelli, R. E., Cordeiro, R. C., Carvalheira, R. G., Araújo, P. C., Castilhos, Z. C., Bidone, E. D., 2013. *Geochimica Brasiliensis* 27(1): 24-36.

Gusiatin, Z. M.; Klimiuk, E. 2012. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin. **Chemosphere**, v. 86, p. 383-391.

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

Ihedioha, J. N., Ukoha, P. O., Ekere N. R., 2017. Ecological and human health risk assessment of heavy metal contamination in soil of a municipal solid waste dump in Uyo, Nigeria. *Environ Geochem Health*, 39, 497–515.

Jiries, A., Hussein, H.H., Halaseh, Z., 2001. The quality of water and sediments of street runoff in Amman, Jordan. *Hydrol. Process.* 15:815-824.

Kabala, C.; Singh, B. R. 2001. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. **Journal of Environmental Quality**, v. 30, p. 485-492.

Kamal, A.K.I., Islam, M.R., Hassan, M., et al., 2016. Bioaccumulation of trace metals in selected plants within Amin Bazar Landfill Site, Dhaka, Bangladesh. *Environ. Process.* 3 (1), 1–16.

Lacatusu, R., 2000. Appraising levels of soil contamination and pollution with heavy metals. In: Heinike, H. J., Eckselman, W., Thomasson, A. J., Jones, R.J.A., Montanarella, L. & Buckeley B.(eds.). *Land information systems for planning the sustainable use of land*

resources. European Soil Bureau Research Report No. 4. (pp. 393–402). Luxembourg: Office of Official Publication of the European Communities.

Landrot, G., Tappero, R., Webb, S. M., Sparks, D. L., 2012. Arsenic and chromium speciation in an urban contaminated soil. *Chemosphere* 88, 1196–1201.

Li, F., Fan, Z., Xiao, P., Oh, K., Ma, X., Hou, W., 2009. Contamination, chemical speciation and vertical distribution of heavy metals in soils of an old and large industrial zone in Northeast China. *Environ. Geol.* 57, 1815–1823.

Liu, C., Lu, L., Huang, T., Huang, Y., Ding, L., Zhao, W., 2016. The Distribution and Health Risk Assessment of Metals in Soils in the Vicinity of Industrial Sites in Dongguan, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. V. 13, p - 832.

Luo, X.-s, Yu, S., Zhu, Y.-g, Li, X., 2012. Trace metal contamination in urban soils of China. *Sci. Total Environ.* 421–422, 17–30.

Mahanta, M. J.; Bhattacharyya, K. G. 2011. Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India. **Environ. Monit. Assess**, v. 173, p.221-240.

Milhorne, M. A. L., Holanda, J. W. B., Araújo Neto, J. R., Nascimento, R. F., 2018. Diagnóstico da Contaminação do Solo por Metais Tóxicos Provenientes de Resíduos Sólidos Urbanos e a Influência da Matéria Orgânica. *Revista Virtual Química*, vol 10, no. 1.

Miretzky, P.; Avendaño, M. R.; Muñoz, C.; Carrillo-Chavez, A. 2011. Use of partition and redistribution indexes for heavy metal soil distribution after contamination with a multielement solution. *J. Soils Sediments*, v. 11, p. 619–627.

Morton-Bermea, O., Alvarez-Hernandez, E., Hernández, G., Romero, F., Lozano-Santacruz, R., Beramendi-Orosco, L., (2009). Assessment of heavy metal pollution in urban topsoils from the metropolitan area of Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration*. 101. 218-224.

Mukwaturi, M., Lin, C., 2015. Mobilization of heavy metals from urban contaminated soils under water inundation conditions. *Journal of Hazardous Materials* 285, 445–452.

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

Om, A.S., Shim, J.Y., 2007. Effect of daidzein, a soy isoflavone, on bone metabolism in Cd-treated ovariectomized rats. *Acta Biochim. Pol.* 54 (3), 641–646.

Putila, J. J., & Guo, N. L., 2011. Association of arsenic exposure with lung cancer incidence rates in the United States. *PLoS ONE*, 6(10), e 25886.

Ren, H.M., Wang, J.D., Zhang, X.L., 2006. Assessment of soil lead exposure in children in Shenyang, China, *Environ. Pollut.* 144, 327–335.

Rodrigues, S.M., Cruz, N., Coelho, C., et al., 2013. Risk assessment for Cd, Cu, Pb and Zn in urban soils: chemical availability as the central concept. *Environ. Pollut.* 183, 234–242.

Saha, N., Zaman, M.R., 2013. Evaluation of possible health risks of heavy metals by consumption of foodstuffs available in the central market of Rajshahi City, Bangladesh. *Environ. Monit. Assess.* 185 (5), 3867–3878.

Sanchez-Soria, P., Broka, D., Quach, S., 2014. Fetal exposure to arsenic results in hyperglycemia, hypercholesterolemia, and nonalcoholic fatty liver disease in adult mice. *J. Toxicol. Health* 1 (1), 1.

Sawut, R., Kasim, N., Maihemuti, B., Hu, L., Abliz, A., Abdujappar, A., Kurban, M. 2018. Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in the vegetable bases of northwest China, *Science of the Total Environment* 642, 864–878.

Sparks, D.L., 2003. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego, CA.
Sreeram, K.J., Ramasami, T., 2003. Sustaining tanning process through conservation, recovery, and better utilization of chromium. *Resour. Conserv. Recy.* 38 (3), 185–212.

Tepanosyan, G., Sahakyan, L., Belyaeva, O., Maghakyan, N., Saghatelian, A., 2017. Human health risk assessment and riskiest heavy metal origin identification in urban soils of Yerevan, Armenia. *Chemosphere* 184, 1230 – 1240.

Turer, D., Maynard, J.B., Sansalone, J.J., 2001. Heavy metal contamination in soils of urban highways: comparison between runoff and soil concentrations at Cincinnati, Ohio. *Water, Air, and Soil Pollution* 132, 293-314.

Turer, D., Maynard, J.B., Sansalone, J.J., 2001. Heavy Metal Contamination In Soils Of Urban Highways: Comparison Between Runoff And Soil Concentration At Cincinnati, Ohio. *Wat Air Soil Pol* 132: 293–314.

USEPA, 1986. *Guidelines for the Health Risk Assessment of Chemical Mixtures [R]*. US Environmental Protection Agency, Washington, DC ([EPA/630/R-98/002]).

USEPA. (2005a). Region 6, Human Health Risk Assessment Protocol, Chapter 7: Characterizing Risk and Hazard, Multimedia Planning and Permitting Division. Office of Solid Waste, Center for Combustion Science and Engineering.

USEPA. (2007). United States Environmental Protection Agency – USEPA Microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils, and oils. EPA 3051a. p. 30.

USEPA. 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund, Vol. I: Human Health Evaluation Manual. EPA/540/1-89/002. Office of Solid Waste and Emergency Response.

USEPA. 1994. Methods for derivation of inhalation reference concentrations and application of inhalation dosimetry. Environmental Criteria and Assessment, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina. EPA/600/8-90/066F.

USEPA. 1996. Soil screening guidance: Technical background document. EPA/540/R-95/128. Office of Solid Waste and Emergency Response.

USEPA. 2001. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfunda. Sites. OSWER 9355.4-24. Office of Solid Waste and Emergency Response.

Wang, D.G., Yang, M., Jia, H.L., et al., 2008. Levels, distributions and profiles of polychlorinated biphenyls in surface soils of Dalian, China. *Chemosphere* 73 (1).

Wei B. & Yang L., 2010. A Review of Heavy Metal Contaminations in Urban Soils. Urban Road Dust and Agricultural Soils of China. *Microchem. J.*, 94, 99-107.

Wei, B., Jiang, F., Li, X., 2009. Spatial distribution and contamination assessment of heavy metals in urban road dusts from Urumqi, NW China. *Microchem. J.* 93 (2), 147–152.

Wei, B., Yang, L., 2010. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal* 94, 99-107.

Wolkersdorfer, C., Sartz, L., Sillanpää, M., Häkkinen, A. 2017. Enrichment and Geoaccumulation of Pb, Zn, As, Cd and Cr in soils near New Union Gold Mine, Limpopo Province of South Africa. *Mine Water and Circular Economy*. Lappeenranta, Finland.

Wu, S., Xia, X.H., Lin, C.Y., Chen, X., Zhou, C.H., 2010. Levels of arsenic and heavy metals in the rural soils of Beijing and their changes over the last two decades (1985–2008). *J. Hazard. Mater.*, 179, 860–868.

Xiao, X., Xie, D., Jiupai, N.I., 2014. Coupling state of agricultural eco-economic system under emission mitigation and sink enhancement of non-point source pollution—a case study of Zhong County in the Three Gorges Reservoir Region. *Chin. J. EcoAgric.* 22 (1), 111–119.

Xie, Z., Jiang, Y., Zhang, H., et al., 2016. Assessing heavy metal contamination and ecological risk in Poyang Lake area, China. *Environ. Earth Sci.* 75 (7), 549.

Yuan, W., Yang, N., & Li, X., 2016. Advances in understanding how heavy metal pollution triggers gastric cancer. *BioMed Research International*, 7825432.