



CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DA POEIRA DE RUA E DE SOLOS ADJACENTES E SUAS IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS NO CAMPUS DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Jade B. Oliveira¹ (IC) e Christine L. M. Bourotte¹

1 - Universidade de São Paulo – USP, Cidade Universitária, São Paulo – SP, jade.oliveira@usp.br

Resumo: Estudos de geoquímica urbana visam compreender melhor o ambiente onde a maioria da população vive, e neste intuito, a presente pesquisa deu enfoque a cidade de São Paulo. Foram coletadas amostras de poeira de rua e solos superficiais no *campus* Butantã da Universidade de São Paulo. Análises granulométricas, mineralógicas (DRX), microscópicas (MEV) e químicas (ICP-MS) foram realizadas para caracterizar os materiais amostrados. Os resultados mostraram um predomínio de quartzo, feldspato e micas. Os elementos traço estão mais concentrados nas frações finas da poeira de rua. Nas portarias principais do *campus* com maior proximidade de grandes avenidas as concentrações tendem a ser mais elevadas. Os elementos Pt e Pd estão 11,5 e 8 vezes mais concentrados na poeira de rua do que nos solos. O La é mais enriquecido na poeira de rua ($EF \approx 6$). Na poeira de rua foram identificados micropartículas e esferas de vidro, fragmentos metálicos e aglomerados carbonosos provindas dos desgastes de peças de veículos, pneus, tintas, desgaste da via entre outros.

Palavras-chave: poeira de rua, solos superficiais, elementos traço, ambiente urbano.

Street dust and adjacent topsoils geochemistry and environmental implications in campus of the São Paulo University

Abstract: Street dust (SD) and topsoil (TS) from USP were analyzed by ICP-MS, SEM and XRD. Metals concentrations are higher in fine SD than in TS. PGE and lanthanides were discussed and anthropic contribution were distinguished.

Keywords: street dust, topsoils, trace elements, urban environment.

Introdução

As cidades abrigam mais de 50% da população mundial (WorldBank 2017) e por isso exigem infraestruturas complexas para abastecer, manter a circulação e dar qualidade de vida para os seus habitantes. Consequentemente em ambientes urbanos, materiais estranhos aos ciclos biogeoquímicos naturais podem ser introduzidos. Estudos ao redor do mundo estão caracterizando os diferentes vetores de transferência de substâncias em ambientes urbanos para compreender e avaliar os ciclos biogeoquímicos envolvidos e os impactos das aglomerações urbanas no ambiente e na saúde pública. Os resultados mostram um aumento nas concentrações dos elementos traço no ambiente urbano onde se acumulam e circulam entre diferentes compartimentos ambientais, tais como solos superficiais, poeiras de rua, águas de escoamento superficial, chuvas, particulado atmosférico, rios e lagos (Demetriades e Birke 2015).

Na década de 90, os estudos de metais traço em ambientes urbanos se multiplicaram devido ao uso de gasolina com altos teores de chumbo, o que resultou em mudanças nas políticas de qualidade do combustível ao redor do mundo (Thornton 1990). Mais recentemente o uso de catalisadores em veículos automotores, tendo a função de oxidar os gases liberados da combustão incompleta do combustível, estão introduzindo no ambiente elementos do grupo da platina (Jarvis, Parry e Piper 2001). A introdução de metais emergentes (La, Ta, Nb, Ce etc.) também está sendo objeto de estudo devido ao seu uso crescente em componentes eletrônicos porém são ainda escassos e os processos

de transferência pouco compreendidos (Varrica, et al. 2003).

Os estudos geoquímicos urbanos estão se aprimorando e gerando resultados importantes para compreensão do ambiente da cidade. Em 2016, foi realizado o primeiro encontro do grupo de geoquímica urbana (*Urban Geochemistry Working Group*), que além de sintetizar os estudos que vem sendo feitos ao redor do mundo propôs as metas de reconhecer as variáveis de tempo e espaço que regem a presença de substâncias e contaminantes em ambientes urbanos, distinguir e quantificar os vetores de transferência, fontes e destino e finalmente integrar os estudos no contexto global das mudanças climáticas (Chambers et al., 2016)

A cidade de São Paulo está entre as 10 cidades mais populosas do mundo e possui poucos estudos quanto ao assunto. A atual pesquisa faz parte de um projeto mais abrangente que buscará compreender os ciclos geoquímicos da megalópole.

Experimental

Com o objetivo de analisar a poeira de rua e os solos superficiais adjacentes na cidade de São Paulo, o estudo foi iniciado na área do campus Butantã da Universidade de São Paulo considerando sua proximidade com avenidas de grande circulação, como as avenidas Escola Politécnica, Corifeu de Azevedo Marques e Marginal Pinheiro e que cerca de 40 mil veículos circulam diariamente nas vias do campus (Prefeitura do Campus 2016).

O trabalho consistiu na coleta de 11 amostras de poeiras de rua e 25 amostras de solos superficiais (0-10 cm) buscando abranger a maior área e diversidade da Cidade Universitária.

As amostras passaram por análises granulométricas no Laboratório de Sedimentologia IGc-USP, com separação em agitador mecânico para a fração areia e com decantação fracionada em coluna de água estacionária para as frações silte e argila.

A Difração de Raios-X foi realizada com amostras das frações finas e total (*bulk*) com difratômetro Bruker Modelo D8 Advance Da Vinci e *software* TOPAS 4.1 no IGc-USP.

A caracterização química foi realizada em ICP-MS no laboratório particular (ACME Analytical Laboratories) para as frações totais dos solos e totais e finas para a poeira rua. Foram quantificados 55 elementos traço, entre eles Ag, As, Au, Bi, Co, Cd, Cu, Ca, Fe, Mo, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Sr, Th, U, V, Zn, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W, Sc, Tl, S, Hg, Se, Te, Ga, Cs, Ge, Hf, Nb, Rb, Sn, Ta, Zr, Y, Ce, In, Re, Be, Li, Pd e Pt.

As amostras de poeira de rua foram observadas em lupa para registro fotográfico e preparadas através do recobrimento por ouro para a caracterização microscópica por microscopia eletrônica de varredura (LEO440I). Os dados obtidos foram analisados pelo *software* INCA 300, no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do IGc-USP.

Resultados e Discussão

Granulometria e Mineralogia

A caracterização granulométrica das amostras de poeira de rua mostrou um predomínio da fração areia (>70% em peso) e um percentual menor para a fração silte e argila (5% em média). Já os solos adjacentes apresentaram maior quantidade de material fino, com aproximadamente 50% em peso de silte e argila (Fig.1).

Os principais minerais formadores de rochas, como quartzo, feldspatos e micas foram identificados nas amostras pelas análises de DRX bem como minerais secundários como carbonatos, argilominerais e óxidos de ferro, somente presentes em alguns pontos de coleta de poeira de rua.

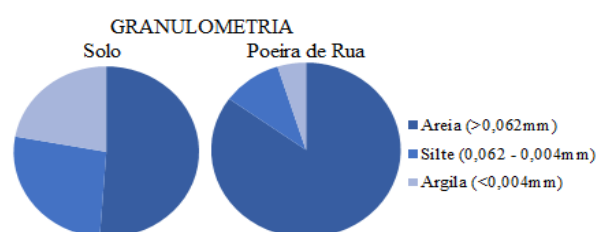


Figura 1: Proporções médias de areia (>0,062mm), silte (0,062-0,004mm) e argila (<0,004) para solo e poeira de rua.

Composição Química

As amostras de solo e poeira de rua em suas frações finas e total (*bulk*) mostraram concentrações distintas entre os elementos traço quantificados. Na poeira de rua as concentrações são mais elevadas do que nos solos para todos os elementos analisados, com concentrações entre 2 a 9 vezes superiores com relação aos finos, e de 1 a 10 vezes com os solos. Os elementos Ba, Cr e Hg são excessões cujos valores são aproximadamente 16 e 35 vezes mais elevados nos solos em relação a fração fina e *bulk*, respectivamente. Da mesma forma, a fração fina apresenta concentrações médias 1,5 a 3 vezes maiores do que na fração total para a maioria dos elementos traço quantificados, com exceção do Cu.

Os valores de concentração dos elementos traço quantificados na poeira de rua (fração fina e *bulk*) e nos solos foram comparados com os índices de qualidade de solos estabelecidos pela CETESB (2017)

Para a fração fina da poeira de rua, alguns elementos (Cd (em um ponto de coleta), Cu, Zn, Ag, Ni e Pb) apresentaram concentrações médias, acima dos valores de referência. Na fração *bulk*

as concentrações de Cu e Zn, Pb, Ag e Cd estão acima dos valores de referência. Nos solos superficiais, as concentrações de Pb, Zn, Ag, Cd e Hg e ultrapassam os valores de referência. As maiores concentrações de elementos traço foram observadas próximo as entradas principais do *campus*, adjacentes às grandes avenidas e vias de tráfego ao redor da Cidade Universitária

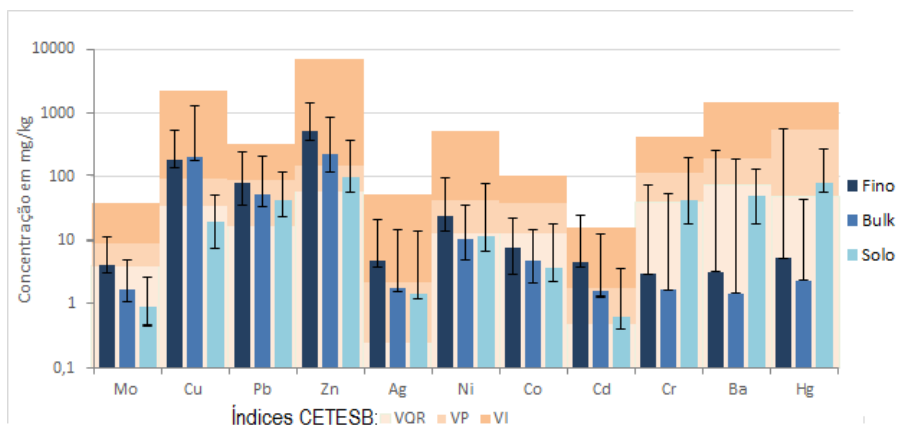


Figura 2: Concentrações médias dos elementos traço, com barras de erro indicando valor máximo e mínimo atingido entre amostras (cores em azul). Valores limites de qualidade da CETESB (2017) para solos residenciais (cores em laranja) VI – Valor de Intervenção, VP – Valor de Prevenção, VQR – Valor de Referência de Qualidade.

Considerando os elementos do grupo da platina, as concentrações obtidas foram comparadas à dois estudos realizados na cidade de São Paulo em anos anteriores. Ambos demonstraram uma relação direta entre maiores concentrações e maior proximidade com as vias de tráfego. A diferença temporal entre os estudos revela um aumento significativo dos valores de concentração de elementos do grupo da platina, no qual o estudo de 2011 apresentou valores que chegaram a ser 7 vezes maiores do que o de 2004 para o paládio e até 12 vezes para a platina. O estudo atual

apresentou concentrações menores de Pt e Pd para o solo superficial, que estão de acordo com o esperado, uma vez que a Cidade Universitária possui tráfego menor do que as vias de coleta dos estudos anteriores, e reforça a introdução desses elementos no ambiente por processos antrópicos associados ao uso de catalisadores de veículos. Da mesma forma, os valores obtidos na poeira de rua foram semelhantes ou maiores do que aqueles obtidos nos estudos anteriores, reforçando a contribuição veicular.

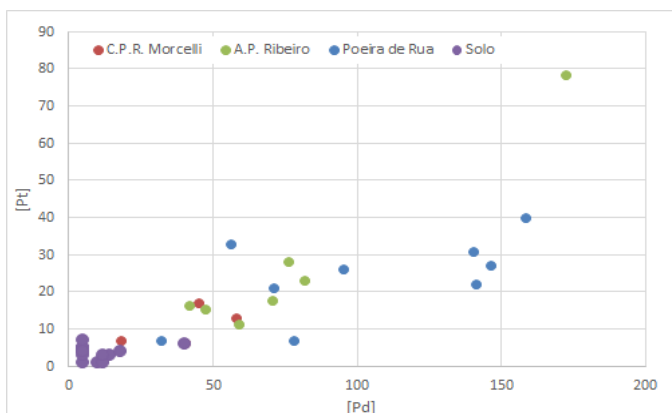


Figura 3: Variação das concentrações de Pd e Pt em ug/kg considerando os resultados obtidos no presente estudo e nos estudos de Ribeiro (2009) e Morcelli (2004) nos solos e poeira de rua (*bulk*).

As concentrações dos elementos La, Tl, Ga, Y, Ce e Nb foram quantificadas e para avaliar seu fator de enriquecimento foram normalizados de acordo com a concentração de Sc na crosta terrestre definida por Wedephol (1995). Os resultados estão apresentados na Fig 4, e mostram que os elementos La e Ce estão enriquecidos na poeira de rua, para as duas frações, enquanto que somente o Ce está enriquecido para o solo.

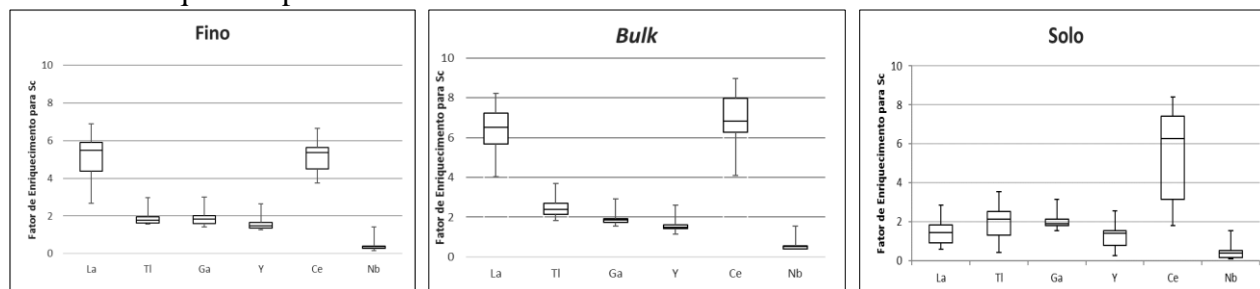


Figura 4: Dispersões de fatores de enriquecimento para fino e bulk da poeira de rua e solo. Fator calculado a partir de valores de concentração dos elementos La, Tl, Ga, Y, Ce, Nb na crosta terrestre e usando o Sc como valor de referência.

O cério (Ce) é um elemento constituinte da monazita, mineral comum de ser encontrado no gnaiss do embasamento da Cidade Universitária e também em outros materiais transportados até as vias de tráfego (britas e materiais de construção). O enriquecimento consequentemente pode ser natural do local, entretanto o lantânio (La), em geral associado com o cério em sistemas naturais, está enriquecido somente na poeira de rua, e devido à sua dissociação representa uma entrada antrópica no sistema. Ce e La são usados na composição de catalisadores (Silva, Viana e Mohallem 2009).

Morfologia das Partículas

As partículas de poeira de rua analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura foram classificadas de acordo com sua proveniência. Minerais primários provenientes dos solos próximos ou dos materiais naturais (brita, areia, por exemplo) usados na construção das vias de tráfego apresentam-se em grãos arredondados e de baixa angulosidade, e na forma de fragmentos cristalinos mais angulosos (Fig. 5E). Agregados carbonosos que contêm diversas partículas distintas no seu interior são provenientes do asfalto da rua e da borracha dos pneus (Fig. 5F). Partículas metálicas com diversas morfologias também foram encontradas: partículas angulosas com associação de

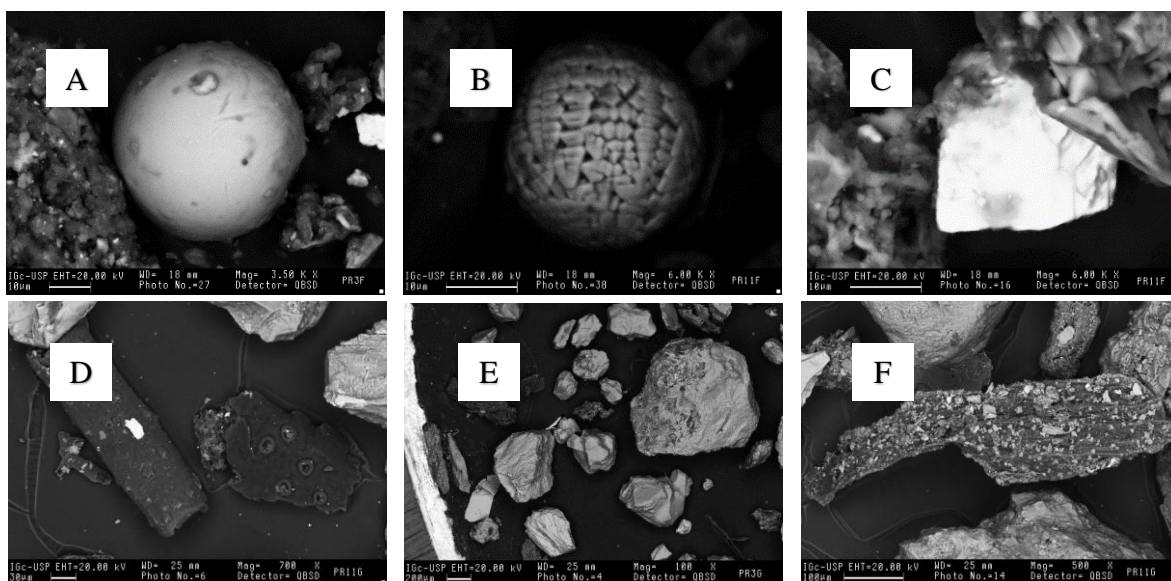


Figura 5: Imagens de MEV e EDS. (A) Microesfera de composição vítrea. (B) Microesfera metálica. (C) Partícula metálica com metais emergentes (Nb, Ta, U). (D) Partículas biogênicas. (E) Minerais primários provenientes dos solos adjacente. (F) Aglomerado carbonoso com partículas variadas.

ferro, estanho, níquel, chumbo, cobre, metais emergentes e microesferas texturizadas de ferro de granulometria fina a muito fina (Fig 5B e 5C). Partículas biogênicas também foram identificadas (Fig. 5D). Foram também encontradas algumas esferas de composição vítrea oriundas provavelmente dos materiais utilizados e misturados a tinta de sinalização viária (Fig 5A).

Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo demonstram a contribuição de fontes veiculares para a entrada e transferência de metais traço na poeira de rua e solos superficiais em ambientes urbanos, que por sua vez podem ter implicações na geoquímica da atmosfera e hidrosfera. Para melhor entender a complexidade do ambiente em regiões urbanas, novos estudos estão sendo realizados em outras áreas da cidade de São Paulo.

Referências Bibliográficas

- Chambers, Lisa, et al. "Developing the scientific framework for urban geochemistry." *Elsevier*, 2016: 1-20.
- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Valores orientadores para solo e água subterrânea*. 19 de março de 2017. <http://solo.cetesb.sp.gov.br/solo/valores-orientadores-para-solo-e-agua-subterranea/>.
- Demetriades, Alecos, e Manfred Birke. *Urban Geochemical Mapping Manual*. 1. Bruxelas: EuroGeoSurveys, 2015.
- Jarvis, Kym, Susan Parry, e Jacquin Piper. "Temporal and Spatial Studies of autocatalyst-Derived Platinum, Rhodium, and Palladium and Selected Vehicle-Derived Trace Elements in the Environment." *Environ Scienci and Technology*, 2001: 1031-1036.
- Morcelli, C.P.R., A. M. Figueiredo, J. E. S. Sarkis, M. Kakazu, J. Enzweiler, e J.B. Sigolo. "PGEs and other traffic related elements in roadside soils from São Paulo, Brazil." *Sci Total Environ*, 2004: 81-91.
- Prefeitura do Campus. *Página Mobilidade no Campus*. <http://www.puspc.usp.br/?p=4149>, 4 de Janeiro de 2016.
- Ribeiro, Andreza Portella. "Spatial Distribution of trace elements in topsoil adjacent to main avenues of São Paulo city, Brazil." *International Nucleas Atlantic Conference - INAC 2009*, 2009.
- Silva, R.A, M.M. Viana, e N.D.S. Mohallem. "Caracterização textural, morfológica e estrutural de catalisadores automotivos novos e usados." *Cerâmica*, 2009: 170-176.
- Thornton, Iain. "Soil contamination in urban areas." *Elsevier*, 1990: 121-140.
- Varrica, D., G. Dongarrà, G. Sabatino, e F. Monna. "Inorganic Geochemistry of roadway dust from the metropolitan area of Palermo, Italy. ." *Environmental Geology*, 2003: 222-230.
- Wedephol, Hans K. "The composition of the continental crust." *Elsevier Science*, 1995: 1217;1232.
- WorldBank. *Health Nutrition and Population Statistics: population estimation and projections*. 19 de Março de 2017. <http://databank.worldbank.org/data/reports.aspx?source=health-nutrition-and-population-statistics:-population-estimates-and-projections>.