



Elementos traço (ETs) em solos contíguos às rodovias BR 277 e BR 376 entre Curitiba e Ponta Grossa – PR

Sonia Zanello⁽²⁾; Vander de Freitas Melo⁽³⁾; Noemi Nagata⁽⁴⁾; Elisandra Martins⁽⁵⁾; Edione Fatima Canzi⁽⁶⁾; Maurício Poletti Papi⁽⁷⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo;

⁽²⁾ Doutoranda do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da Universidade Federal do Paraná; Curitiba, PR; zanello@utfpr.edu.br; ⁽³⁾ Professor Associado do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da Universidade Federal do Paraná; ⁽⁴⁾ Professora Adjunta do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná; ^{(5),(6),(7)} Doutorandos do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

RESUMO: Elementos-traço (ETs) podem servir de indicadores para avaliar a contaminação por atividades antrópicas em solos ao longo de rodovias. Desta forma objetivou-se avaliar a presença de ETs (As, Cd, Cr, Cu, Sb, Ni, Pb) em solos contíguos as rodovias BR 277 e BR 376, entre Curitiba e Ponta Grossa no Estado do Paraná. Foram coletadas amostras compostas de solos nas margens (até 6 m) nas profundidades de: 0 - 10 cm e 20 - 40 cm, em 20 sítios selecionados ao longo das rodovias em duas épocas (inverno e primavera) nas seguintes situações de máxima expectativa de aporte de ETs: próximo as calhas coletoras e mananciais; pedágios; postos de combustível; postos da polícia rodoviária federal e associação com agricultura. Foram consideradas as seguintes fontes de poluentes minerais: poluição por águas de escoamento superficial das rodovias, poluição por material particulado e gases emitidos pelos veículos a motor. Amostras de solos de referência com o mínimo de influência antrópica em área de mata foram coletadas em cinco sítios diferentes de acordo com o compartimento geológico representativo de cada situação. Os ETs foram determinados após digestão ácida parcial das amostras de solos em forno de micro-ondas (U.S. EPA 3051A) por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente - ICP-OES. Os resultados revelaram alterações na textura, pH, aumento das concentrações de P e de ETs nos solos próximos as rodovias comprovando a influência de atividades antrópicas nestes locais.

Termos de indexação: tráfego rodoviário, características dos solos, contaminação do solo.

INTRODUÇÃO

A construção de estradas de rodagem, sua manutenção e as emissões do tráfego de veículos automotores são alguns dos fatores que provocam inúmeras perturbações nos solos (Neher et al., 2013). Este assunto tem sido alvo de investigação intensa por pesquisadores e órgãos ambientais de muitos países a mais de quatro décadas (Carrero et

al., 2013; Werkenthin et al., 2014). No Brasil, estes estudos são incipientes.

Embora ocorram naturalmente nos solos, os ETs são os principais poluentes minerais resultantes do tráfego rodoviário cuja fonte principal são os gases de escape dos veículos, desgaste de pneus e de freios, elementos de atrito dos sistemas de frenagem e embreagem, derramamento de óleo e partículas da pavimentação de estradas (Zhang et al., 2013; Gill et al., 2014; Werkenthin et al., 2014). Quando presentes em altas concentrações os ET oferecem perigos para a saúde, afetando adversamente os sistemas nervoso, cardiovascular, renal e reprodutivo (WHO, 2000). Desta forma, objetivou-se estudar a poluição dos solos por ETs em pontos contíguos às rodovias entre as cidades de Curitiba e Ponta Grossa no Estado do Paraná.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem dos solos

Considerando-se as estações de inverno úmido em agosto e primavera seca de 2013, foram coletadas, a uma distância de 1 a 6 m das rodovias, quatro amostras simples de solo nas profundidades de 0 a 10 cm e 20 a 40 cm, resultando em uma amostra composta de 1000 g para cada ponto de coleta ao longo da rodovia BR 277 e BR 376. Em alguns pontos com pouco acúmulo de sedimentos e em solos rasos não foi possível coletar amostra de solo em subsuperfície. Para estimativa dos teores naturais de ETs foi feita uma única coleta de 14 amostras de solos como referência em diferentes profundidades sob vegetação nativa (livre ou com mínimo de interferência antrópica) para todas as litologias identificadas ao longo do trecho Curitiba - Ponta Grossa (**Quadro 1**). Para cada campanha de campo, inverno e primavera, foram coletadas 34 amostras de solo nos mesmos locais (20 pontos estratégicos ao longo das rodovias denominados: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 24).

Caracterização dos solos

Para a caracterização química de rotina (fertilidade) das amostras de TFSA foram utilizados



os métodos descritos em Embrapa (1997): pH (em H₂O); acidez potencial (H⁰+ Al³⁺) (Acetato de Ca 0,5 mol L⁻¹ pH 7,0); Al³⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ com KCl 1 mol L⁻¹; K⁺ e Na⁺ com H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e HCl 0,025 mol L⁻¹ (Mehlich-1). O C-total foi analisado por combustão via seca, com auxílio do aparelho VARIO EL III – Elementar.

Análise de elementos traço

Para a determinação dos teores semi-totais de ETs, triplicatas de amostras da TFSA foram digeridas em forno de microondas CEM - MArS, colocando-se 0,3 g da amostra, previamente seca a 60 °C por 24 h, na presença de 9 mL de HNO₃ e 3 mL de HCl concentrados em pré-digestão por 15 horas de acordo com o método EPA SW-846-3051A (USEPA 3051A, 2011). Os teores de ETs foram determinados no Espectrômetro Óptico de Emissão com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP – OES) da marca Varian, modelo 720-ES. O limite de detecção (LD) do aparelho e o limite de quantificação (LQ) foram determinados com base na média de três curvas feitas com o padrão multielementar SPECSOL - padrão ICP para cada elemento-traço. A precisão do método analítico foi expressa em função de triplicatas para todas as amostras. Os limites de detecção e quantificação (LD e LQ) foram calculados usando as seguintes equações: LD = (3 x DP)/S e LQ = (10 x DP)/S; onde DP é o desvio padrão do intercepto e S é a inclinação da curva analítica. Os resultados obtidos a partir deste conjunto de métodos analíticos foram configurados em uma matriz multidimensional submetida à análise de componentes principais (ACP) após o pré-processamento dos dados por autoescalamento. Este procedimento possibilita diminuir as diferenças de magnitude entre as variáveis (Geladi et al., 1989). A ACP foi realizada no “software” MATLAB 9.0 utilizando o pacote “PLS Toolbox 3.0”. Para a apresentação dos resultados optou-se pelo ordenamento das amostras (“Scores”) e das variáveis (“Loadings”) no mesmo gráfico da ACP.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização Geral dos Solos

De maneira geral, as frações grosseiras prevalecem sobre a fração argila nos solos da rodovia do trecho estudado, principalmente nas áreas de domínios dos arenitos das Formações Furnas e Campo do Tenente, o que revela uma fragilidade deste ambiente em relação a retenção de nutrientes, água e poluentes como os ETs. As alterações mais significativas na textura dos solos em relação aos solos de referência foram nos pontos: 1 (0 – 10 cm e 20 – 40 cm) com decréscimo

de argila de 57 % em média. O ponto 1 é local de saída da cidade de Curitiba para o interior do estado e para outros estados, com intenso fluxo de veículos e obras de manutenção na lateral da pista, podem ter contribuído para essas variações; 17 (0 – 10 cm e 20 - 40 cm) houve incremento nos teores de argila de 36% em média, que pode estar associado a erosão e ao transporte preferencial dessa fração coloidal da área agrícola a montante; 18 (0 – 10 cm) e 23 (0 – 10 cm e 20 - 40 cm) com decréscimo de 87,1% de argila. A intensa remobilização de solo para construir um posto policial (ponto 18) e a erosão preferencial de partículas finas em área de concentração de água pluvial às margens da rodovia (ponto 23) devem ser as causas para o enriquecimento relativo de areia nessas posições.

Não houve variação significativa nas características químicas dos solos nas duas estações do ano. Os valores de pH dos solos variaram de 5,5 a 7,1 no inverno e de 5,2 a 7,1 na primavera para os solos próximo às rodovias, enquanto que para os solos de referência (R) a variação foi de 4,1 a 7,0 respectivamente. O aumento do valor de pH dos solos próximos as rodovias faz surgir cargas negativas nos colóides do solo com cargas pH dependentes, ou seja, aumentando a CTC (capacidade de troca de cátions) e conseqüentemente o poder de retenção de moléculas polares e eletropositivas.

Os teores de Ca²⁺ e Mg²⁺ foram consistentemente superiores na camada superficial em relação a camada de 20 a 40 cm em todos os pontos onde foi possível a amostragem em profundidade, nas duas campanhas de amostragem. Isto se deve a base da estrada ser rica em Ca e Mg e a fragmentação e desprendimento desse material pode enriquecer preferencialmente a camada mais superficial dos solos nesses nutrientes. Outras fontes potenciais de Ca²⁺ e Mg²⁺ são as obras de manutenção e formação de poeiras ricas em material particulado (Neher, 2013; Werkenthin et al., 2014). Portanto comprova-se a ação antrópica de 0 - 10 cm nos solos de beira de estrada.

Os teores máximos de P ocorreram no inverno nos pontos específicos: 2 (0 – 10 cm) (tráfego intenso e muito próximo de caminhões) - 414 mg kg⁻¹; 9 e 11 (0 – 10 cm) (canaletas com sedimentos anóxicos) - 322 e 511 mg kg⁻¹, respectivamente; 16 (0 – 10 cm) (solo argiloso na entrada de Ponta Grossa) - 281 mg kg⁻¹; 23 (0 – 10 e 20 – 40 cm) (solo argiloso em área de intensa captação de água pluvial) - 252 e 453 mg kg⁻¹, respectivamente. Teores de P acima de 15 mg kg⁻¹ para solos arenosos e acima de 6 mg kg⁻¹ para solos argilosos já são considerados adequados para a produção agrícola.



Elementos traço nos Solos

De modo geral, os ETs cujos teores ficaram acima dos valores de referência de qualidade para solos (Cetesb, 2014), foram o As e o Sb.

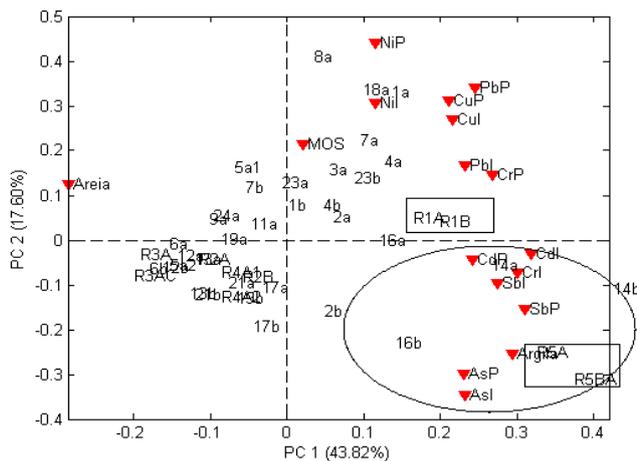


Figura 1 – Gráfico bi-plot (scores e loadings) das componentes principais (PC1 e PC2) obtidos a partir das concentrações de ETs, areia e argila em relação às amostras de referência – R e de beira de estrada. A letra maiúscula “I” ao lado de cada metal refere-se a coleta de estação de inverno e a letra “P” a de Primavera. As letras minúsculas a e b referem-se as profundidades 0 – 10 cm e 20 – 40 cm, respectivamente.

No gráfico bi-plot da ACP (**Figura 1**), a PC1 (representa 43,82% da variância dos dados) separa as amostras de textura mais grosseira (apresentando scores negativos na PC1) das amostras de textura mais argilosa (apresentando scores positivos na PC1). A PC1 agrupa ainda, as amostras que possuem as maiores concentrações de ETs com os solos de textura mais argilosa. Para valores positivos de PC1 e PC2 (somadas representam 61,42% da variância dos dados) evidencia-se uma correlação entre o aumento da concentração de Cu e Pb principalmente em locais de desaceleração como pedágio (ponto 7), postos policiais (ponto 8 e 18) e declive na pista (ponto 4 e 23). Werkenthin et al. (2014), em sua revisão sobre ET e tráfego rodoviário na Europa, também reportaram correlações positivas entre Cu e Pb, por emissões relacionadas com atividades de desaceleração. Os retângulos destacados em valores positivos de scores na PC1 indicam os solos de referência que podem estar sofrendo ação antrópica devido a presença de ETs (influenciadas pelos valores positivos de loadings dos metais na PC1), além da sua característica mais argilosa quando comparadas às outras amostras de referência. Na elipse estão agrupados As, Cd, Cr e

Sb, cujas concentrações elevadas estão associadas principalmente com o ponto 14 (canteiro de posto de combustível que recebe poluentes por deposição atmosférica de emissões veiculares) e o ponto 16 (portal de entrada da cidade de Ponta Grossa). Com destaque para o Sb cuja concentração em todas as amostras ao longo das rodovias foi maior que o valor de referência de qualidade para solos ($<0,5 \text{ mg kg}^{-1}$) (Cetesb, 2014), e o único que excedeu o valor de intervenção agrícola de 5 mg kg^{-1} no ponto 14 com concentrações de 3,2 e $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de 0-10 cm e 20-40 cm, respectivamente. Valores estes obtidos no inverno, estação que apresentou as maiores concentrações deste ET. Na cidade de Buenos Aires, Argentina, foram encontrados teores similares de Sb nos solos ($0,29\text{-}8,81 \text{ mg kg}^{-1}$) em locais afetados por uma elevada densidade de tráfego (Fujiwara et al., 2011). Carrero et al. (2013), enfatizaram que o Sb recentemente presente na composição de pastilhas de freio, é um elemento traço potencialmente tóxico e considerado poluente “emergente” que tem sido muito menos estudado em comparação com outros elementos tóxicos, como As, Cr, Pb, Cu e Ni. De modo geral, além do ponto 14, os pontos com maior influência dos ETs e suas fontes foram: ponto 1, saída da cidade de Curitiba (por escoamento superficial da rodovia); ponto 2, canteiro do contorno para entrada na BR-277 (deposição atmosférica principalmente pela emissão de gases de escapamento veicular); pontos 8 e 18, postos policiais (principalmente pelo sucateamento dos veículos apreendidos); ponto 7, pedágio (escoamento superficial da rodovia e deposição atmosférica); pontos 4 e 23 (declives na rodovia - escoamento superficial da rodovia). As mais baixas concentrações de ETs no ponto 6, 9, 11, 12, 13 podem estar relacionadas com a textura predominantemente franco-arenosa de menor capacidade de retenção nestes locais.

CONCLUSÕES

A qualidade dos solos adjacentes às rodovias estudadas é alterada por obras de construção e manutenção destas e pelo tráfego de veículos.

O incremento constante de ETs pelo tráfego rodoviário está contaminando os solos ao longo das rodovias e colocando em risco a qualidade destes.

REFERÊNCIAS

CARRERO, J.A et al. Diagnosing the traffic impact on roadside soils through a multianalytical data analysis of the concentration profiles of traffic-related elements. *Science of the Total Environment* 458-460: 427-434, 2013.



CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, CETESB, 2014.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de métodos de análise de solo. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212 p.

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

FUJIWARA, F.; REBAGLIATI, R. J.; MARRERO, J. et al. Antimony as a traffic-related element in size-fractionated road dust samples collected in Buenos Aires. *Microchemical Journal*. 97: 62–67, 2011.

GELADI, P. et al. Principal component analysis on multivariate images. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 5, n. 3, p. 209-220, 1989.

GILL, W.; RING, P.; HIGGINS, N.M.P. & JOHNSTON, P.M. Accumulation of heavy metals in a constructed wetland treating road runoff Laurence. *Ecological Engineering*. 70:133–139, 2014.

MINEROPAR - Minerais do Paraná. Atlas geológico do estado do Paraná. Curitiba, 2004.

NEHER, D.; ASMUSSEN, D. & LOVELL, S.T. Roads in northern hardwood forests affect adjacent plant communities and soil chemistry in proportion to the maintained roadside area. *Science of the Total Environment*, 449:320-327, 2013.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Method 3051A – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Washington, DC, Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em 09 nov. 2011.

WERKENTHIN, M.; KLUGE, B. & WESSOLEK, G. Metals in European roadside soils and soil solution - A review. *Environmental Pollution*, 189: 98-110, 2014.

WHO - World Health Organization Regional Publications, European Series, No. 91. Air quality guidelines for Europe. 2 ed. 2000.

ZHANG, J.; YANG, J.; WANG, R. et al. Effects of pollution sources and soil properties on distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and risk assessment. *Science of the Total Environment*, 463-464:1-10, 2013.

Quadro 1 – Características dos Solos de Referência

Classificação do solo de Referência ⁽²⁾	Denominação do solo de referência	Horizontes	Prof. cm	Coordenadas	Geologia ⁽¹⁾	Pontos de Coleta Sob o Mesmo Domínio Litológico
CAMBISSOLO HÁPLICO	R1	A B C	0 – 10 20 – 40 40 – 60+	25°25'38.72"S 49°23'21.65"O	Complexo Atuba: Gnaisses/granitos migmatitos	P1, P2, P3, P4
CAMBISSOLO HÁPLICO	R2	A B C	0 – 10 20 - 40 40 – 60+	25°27'19.00"S 49°37'35.67"O	Formação Camarinha: Siltitos e Conglomerados	P5
NEOSSOLO LITÓLICO	R3	A AC	0 – 10 20 – 40+	25°28'23.91"S 49°38'22.55"O	Formação Furnas: Arenito	P6, P7, P9, P13, P21
NEOSSOLO LITÓLICO	R4	A1 A2 AC	0 – 10 20 – 40 40 – 60+	25°28'15.75"S 49°43'23.97"O	Formação Campo do Tenente: Arenito	P8, P11, P12, P17, P19, P24
LATOSSOLO VERMELHO	R5	A BA B	0 – 10 20 – 40 40 – 60+	25°10'16.70"S 50° 6'38.73"O	Formação Ponta Grossa: Folhelho	P14, P16, P18, P23

NOTAS:

(1) MINEROPAR, 2004

(2) EMBRAPA, 2013