

METAIS EM SOLOS URBANOS: AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO EM SOLOS ADJACENTES À MARGINAL DO RIO PINHEIROS

Georges M. Nammoura Neto, Ana M. G. Figueiredo, Andreza P. Ribeiro, Natália C. Silva, Regina B. Ticianelli, Sonia P. Camargo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN - CNEN/SP
Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
anamaria@ipen.br

RESUMO

Metais pesados são utilizados como traçadores de poluição ambiental provinda de fontes antrópicas em diversas regiões urbanas e também são considerados elementos tóxicos para a saúde humana, tendo em vista que esses ambientes estão crescendo em todo o mundo devido ao alto índice populacional. A Marginal do Rio Pinheiros é uma importante via de transporte automotivo da região metropolitana de São Paulo, ligando o interior do país com o Porto de Santos, esta localizada na região sul da metrópole que possui atualmente 11 milhões de pessoas sendo a quinta cidade mais populosa do mundo. As amostras foram coletadas em sete pontos com aproximadamente 3 km de distância entre si com uma profundidade de 5cm e preparadas em laboratório. Junto com as amostras também foram analisados 3 padrões de referência BEN (IWG-GIT), GS-N (IWG-GIT) e Soil-7 (IAEA) para controle de qualidade dos resultados. Através da análise por ativação com nêutrons (INAA) podemos determinar as concentrações desses metais pesados, em especial o Zinco e o Bário que nesse estudo tiveram suas concentrações elevadas ultrapassando os limites de intervenção, conforme estipulado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), podendo estar ligada às emissões veiculares e o uso de pesticidas e herbicidas ao longo de sua extensão. Sendo considerado um risco a saúde humana indiretamente através da ressuspensão da poeira desse solo contaminado.

1. INTRODUÇÃO

A poluição do ambiente urbano vem se tornando um problema em quase todas as metrópoles, tendo em vista o crescimento da população. Estima-se que até 2050 cerca de 70% da população mundial esteja vivendo em cidades (ONU, 2007). Junto com o ar e água, o solo vem sendo degradado de forma muito rápida em decorrência do crescimento econômico, populacional, industrial insustentável e sem planejamento. Com isso, o aumento da poluição por metais no meio ambiente devido a ações antrópicas, como emissões veiculares, resíduos industriais, deposição atmosférica e outras atividades são evidentes. Os metais são utilizados em muitos estudos como traçadores de poluição ambiental. Estes elementos podem ser provenientes de fontes naturais ou antrópicas, e um dos desafios dos estudos atuais é saber como distinguir essas duas origens. Sabe-se, porem que solos com origem em rochas básicas mais ricas em metais apresentam maiores teores desses elementos, quando comparados com aqueles formados sobre granitos, gnaisse, arenitos e siltitos (Oliveira, 1996). A concentração de matéria orgânica e teores de argila também influenciam na concentração de metais pesados em solos.

Os solos urbanos têm características particulares que os diferenciam dos solos de ambientes naturais, uma característica comprovada é a alta concentração de metais. Devido à alteração do meio ambiente (por emissões veiculares e atividades industriais), podendo exceder a capacidade desses solos de reter metais.

Áreas dentro de uma cidade onde os solos estão em contato com a atmosfera como avenidas, jardins públicos e parques estão expostos a significativos níveis de poluição. A poeira de solos contaminados pode ter efeitos tóxicos se inalada ou ingeridas por seres humanos, em particular as crianças que são mais susceptíveis a esse tipo de contaminação, em decorrência de seus hábitos. A ingestão de solo tem sido reconhecida como a mais importante fonte de contaminação por chumbo (Manta *et al.*, 2002; Ljung *et al.*, 2006).

2. METODOLOGIA ANALÍTICA

2.1 Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA)

Esta técnica baseia-se na irradiação do material em estudo com nêutrons em um reator nuclear, onde esses nêutrons irão ser capturados pelos núcleos dos átomos presentes na amostra, deixando o instável e dando origem a isótopos radioativos dos elementos presentes (Figura 1). Estes radionuclídeos são identificados pela energia liberada (raios gama), onde denomina-se “pronto” aqueles que são liberados no momento da irradiação e “atrasado” ou simplesmente raios gama, aqueles que são liberados em decorrência do decaimento do radionuclídeo e são acompanhadas de partículas beta. Cada elemento irradiado origina um radioisótopo com um tempo de decaimento próprio, podendo levar de segundos até anos. Graças a isso, podemos determinar os elementos presentes na amostra e a concentração do radioisótopo na amostra é proporcional à intensidade da radiação gama emitida. Nas determinações quantitativas, geralmente é usado o método comparativo. Amostra e padrão são irradiados, em conjunto, nas mesmas condições, em um determinado fluxo de nêutrons.

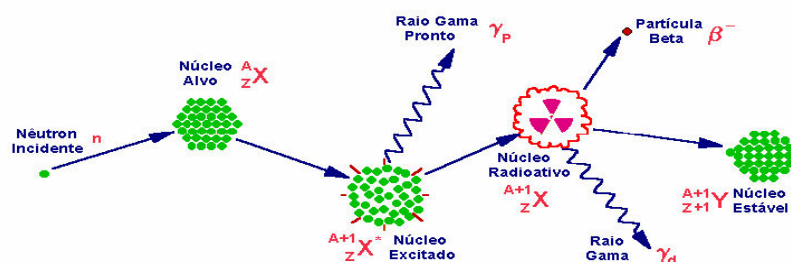


Figura 1: interação do nêutron com o núcleo alvo.

Quando a amostra é irradiada a atividade induzida, que pode ser medida em um detector, é expressa através da equação geral da análise por ativação (DE SOETE *et al.*, 1972):

$$A = \frac{z \phi \sigma N_{av} m f \left(1 - e^{-0,693 t_i / t_{1/2}} \right)}{M} \quad (1)$$

A - atividade medida, em contagens por segundo (cps)

z - eficiência do detector

N_{av} - número de Avogrado ($6,02 \cdot 10^{23}$)

σ - secção de choque de ativação isotópica

ϕ - fluxo de nêutrons, em $n \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

m - massa do elemento alvo

f - abundância do nuclídeo alvo

M - massa atômica do elemento irradiado

t_i - tempo de irradiação

$t_{1/2}$ - meia-vida do radioisótopo formado

A concentração dos elementos em uma amostra pode ser calculada pela equação 1, desde que os parâmetros como: secção de choque, fluxo de nêutrons, tempo de irradiação e meia-vida dos radioisótopos formados, sejam precisamente conhecidos. A concentração da amostra é calculada comparando-se a atividade do elemento na amostra à atividade do elemento no padrão (de concentração conhecida). Para isso temos que relacionar a equação 1 obtida para o padrão de referencia e para amostra, resultando em:

$$\frac{A_a}{A_p} = \frac{m_a}{m_p} \quad \text{ou} \quad m_a = \frac{A_a m_p}{A_p} \quad (2)$$

Em termos de concentração, tem-se:

$$C_a^i = \frac{(A_a^i \cdot m_p \cdot C_p^i) e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_p^i \cdot m_a} \quad (3)$$

onde:

C_a^i : Concentração do elemento i na amostra

C_p^i : Concentração do elemento i no padrão

A_p^i : Atividade do elemento i na amostra

A_p^i : Atividade do elemento i no padrão

m_a e m_p : massas da amostra e padrão

λ : constante de decaimento do radioisótopo

t_a : tempo de resfriamento da amostra

t_p : tempo de resfriamento do padrão

3. OBJETIVO

Esse estudo teve como objetivo a caracterização química dos solos superficiais (0 a 5cm de profundidade) da Marginal do Rio Pinheiros na região metropolitana de São Paulo, determinando elementos de interesse ambiental como As, Ba, Cr, Sb e Zn em amostras coletadas ao longo de sua extensão. Este trabalho faz parte um projeto mais amplo (Projeto FAPESP nº 06/59221-2) que tem por finalidade determinar as concentrações de metais, metalóides e os elementos do grupo da platina (EGP) em amostras de solos coletadas nas principais vias de acesso da região metropolitana de São Paulo.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL OU METODOLOGIA.

4.1 Amostragem

Em cada ponto foram coletadas amostras (constituídas de sub-amostras) superficiais de solo (0-5cm de profundidade) contendo 4 vértices (A,B,C e D), em uma área aproximada de 1 m², a cada 3 km de distância, totalizando 28 amostras em 7 pontos de coleta. Utilizaram-se tubos de polietileno para evitar qualquer tipo de contaminação. Não houve um padrão na escolha do lado das avenidas para a amostragem do solo, também não foi levado em consideração o vento característico da região. Por outro lado, tentou-se amostrar o solo a uma distância bastante próxima às pistas, em geral de 15 - 115cm de distância.

4.2 Procedimento Analítico

As amostras foram colocadas na estufa a 40°C em béqueres. Após a secagem, foi efetuada a peneiração em peneiras de plástico, sendo separada a fração < 2mm e posteriormente moídas utilizando-se um moinho de ágata. Após o tratamento descrito, foram determinados os teores totais dos elementos As, Ba, Cr, Sb e Zn por meio da técnica de INAA. Para tanto 100 miligramas de amostra, foram pesados em envelopes de polietileno, previamente limpos (com solução de ácido nítrico diluído), e posteriormente selados a quente. Também foram utilizados como padrões os materiais geológicos de referência BEN (IWG-GIT), GS-N (IWG-GIT) e Soil-7 (IAEA), para controle da qualidade dos resultados. Cerca de 100mg desses materiais foram pesados e preparados da mesma forma que a amostra. Amostras e padrões foram irradiados por 8 horas, no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, em um fluxo de nêutrons térmicos de $1 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. As medidas da atividade induzida foram realizadas utilizando-se um detector de Ge hiperpuro GM20190 e um analisador multicanal Canberra S-100, com resolução (FWHM) do sistema de 1.90 keV para o pico de raios gama de 1332 keV do ⁶⁰Co. Duas séries de contagem foram realizadas após a irradiação; a primeira após 5 a 7 dias e a segunda, após 15 a 20 dias de decaimento. Os espectros de raios gama foram processados utilizando-se o programa VISPECT, que calcula as energias e as áreas dos picos dos espectros gerados. Foram feitas também análises granulométricas pelo Instituto Agrônomo - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Solos e Recursos Ambientais - Laboratório de Física do Solo (IAC-Campinas). A técnica utilizada permite classificar a textura do solo analisado através de um densímetro que calcula as dimensões dos fragmentos do solo bem como sua densidade, a fim de obter maiores dados para interpretação dos resultados obtidos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das Amostras de Solos da Área de Estudo

A análise granulométrica é uma importante ferramenta para que se possam correlacionar a concentração de metais com a tipologia do solo.

Solo de característica argilosa tem a capacidade de reter mais metais do que o arenoso, devido à granulometria menor e com isso uma maior área de superfície. Assim, conforme a literatura os metais têm maior afinidade a ligar-se em frações mais finas dos solos (Förstner e Salomons, 1980). De acordo com o estudo feito pela prefeitura de São Paulo (Atlas Ambiental, 2009), o solo da cidade de São Paulo possui característica arenosa, argilosa e conglomerados com espessura métrica. Com relação às amostras da Marginal do Rio Pinheiros, as análises granulométricas realizadas no IAC-Campinas apresentaram, na maioria dos pontos características argilosas e arenosas, exceto o ponto 4 que apresentou solo predominantemente arenoso e no ponto 7 onde apresentou nos vértices C e D um solo muito argiloso (Tabela 1).

Tabela 1: frações granulométricas (%) para as amostras de solo da Marginal do Rio Pinheiros.

	Argila, % < 0,002 mm	Silte, % 0,053 - 0,002 mm	Areia Total, % 2,00 - 0,053 mm	
MPP1 - A	22,5	23,5	54,0	Franco-argiloarenosa
MPP1 - B	22,5	22,7	54,8	Franco-argiloarenosa
MPP1 - C	25,0	19,0	56,0	Franco-argiloarenosa
MPP2 - A	15,0	19,5	65,5	Franco-arenosa
MPP2 - B	10,0	25,6	64,4	Franco-arenosa
MPP2 - C	10,0	22,9	67,1	Franco-arenosa
MPP3 - A	12,5	14,1	73,4	Franco-arenosa
MPP3 - B	25,0	24,6	50,4	Franco-argiloarenosa
MPP3 - C	15,0	15,4	69,6	Franco-arenosa
MPP4 - A	5,0	8,3	86,7	Areia-franca
MPP4 - B	5,0	10,6	84,4	Areia-franca
MPP4 - C	7,5	11,0	81,6	Areia-franca
MPP5 - A	15,0	20,4	64,6	Franco-arenosa
MPP5 - B	30,0	24,5	45,5	Franco-argiloarenosa
MPP5 - C	25,0	15,4	59,6	Franco-argiloarenosa
MPP6 - A	17,5	20,1	62,4	Franco-arenosa
MPP6 - B	37,5	16,3	46,2	Argiloarenosa
MPP6 - C	17,5	16,1	66,4	Franco-arenosa
MPP7 - A	12,5	20,9	66,6	Franco-arenosa
MPP7 - B	10,0	16,8	73,2	Franco-arenosa
MPP7 - C	45,0	18,7	36,3	Argila
MPP7 - D	65,0	17,9	17,1	Muito Argilosa

5.2 Concentrações Totais Obtidas por AAN

As concentrações médias, bem como a faixa de concentrações obtidas para os 6 elementos (As, Ba, Co, Cr, Sb e Zn) em cada ponto de coleta estudado, são apresentados na Tabela 2.

A CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) por decisão da sua diretoria, definiu valores orientadores para os metais pesados em solos no estado de São Paulo, os quais são apresentadas na forma de um relatório que deve ser revisado a cada 4 (quatro) anos. Assim os valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo, são classificados como:

- 1 Valor de Intervenção – é a concentração de determinada substância na qual pode risco potenciais, diretos e indiretos a saúde humana. Para isso foram considerados cenários genéricos de exposição:
 - AGR – valor utilizado para avaliação de risco a saúde humana para áreas agrícolas.
 - RES - valor utilizado para avaliação de risco a saúde humana para áreas residenciais.
 - IND - valor utilizado para avaliação de risco a saúde humana para áreas industriais.
- 2 PREV – concentração de determinada substância na qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo. Este valor indica a qualidade do solo capaz de sustentar suas funções primárias (CETESB, 2005).

Tabela 2: Concentrações médias e faixas de concentrações (mg kg⁻¹) obtidas para os elementos estudados nas amostras da Marginal do Rio Pinheiros.

	Ponto 1		Ponto 2			Ponto 3			Ponto 4		
	Concentração	Faixa	Concentração	Faixa	Concentração	Faixa	Concentração	Faixa	Concentração	Faixa	
	Média		Média		Média		Média		Média		
As	5,20 ± 0,50	4,40 - 5,60	3,35 ± 0,50	2,90 - 4,10	4,20 ± 0,40	3,90 - 4,80	9,00 ± 4,80	3,20 - 13,50			
Ba	534,00 ± 85,00	456,00 - 635,00	474,50 ± 18,00	460,00 - 500,00	393,00 ± 64,00	320,00 - 450,00	619,00 ± 82,00	500,00 - 690,00			
Co	12,00 ± 2,30	8,70 - 13,70	7,80 ± 0,70	6,90 - 8,50	6,40 ± 0,70	5,80 - 7,40	6,70 ± 1,20	5,00 - 7,40			
Cr	88,00 ± 9,50	77,00 - 100,00	76,00 ± 12,50	60,00 - 90,00	68,00 ± 7,30	60,00 - 75,00	80,00 ± 11,00	63,00 - 87,00			
Sb	2,00 ± 0,35	1,70 - 2,21	2,70 ± 0,40	2,30 - 3,20	2,70 ± 0,55	2,30 - 3,50	4,25 ± 0,50	4,00 - 5,00			
Zn	315,00 ± 40,00	280,00 - 370,00	618,00 ± 220,00	340,00 - 890,00	310,00 ± 95,00	208,00 - 400,00	925,00 ± 225,00	800,00 - 1260,00			

	Ponto 5		Ponto 6			Ponto 7		
	Concentração	Faixa	Concentração	Faixa	Concentração	Faixa	Concentração	Faixa
	Média		Média		Média		Média	
As	18,40 ± 6,40	13,30 - 27,70	12,00 ± 2,45	8,50 - 14,00	21,30 ± 18,00	2,60 - 40,10		
Ba	400,00 ± 133,00	240,00 - 540,00	352,00 ± 114,00	230,00 - 500,00	443,00 ± 300,00	55,00 - 780,00		
Co	5,30 ± 0,80	4,10 - 6,0	5,30 ± 1,25	3,90 - 6,50	5,70 ± 2,25	2,90 - 7,50		
Cr	107,00 ± 34,50	70,00 - 144,00	92,00 ± 20,00	67,00 - 115,00	104,00 ± 36,00	71,00 - 155,00		
Sb	3,20 ± 1,00	2,60 - 4,70	1,60 ± 0,30	1,30 - 2,10	2,90 ± 0,70	2,20 - 3,60		
Zn	510,00 ± 137,00	330,00 - 620,00	315,00 ± 106,00	210,00 - 430,00	275,00 ± 140,00	150,00 - 480,00		

Nas Figuras 2 a 7 pode-se observar a distribuição das concentrações dos elementos ao longo da área estudada. Os teores dos elementos também foram comparados com os valores orientadores recomendados pela CETESB.

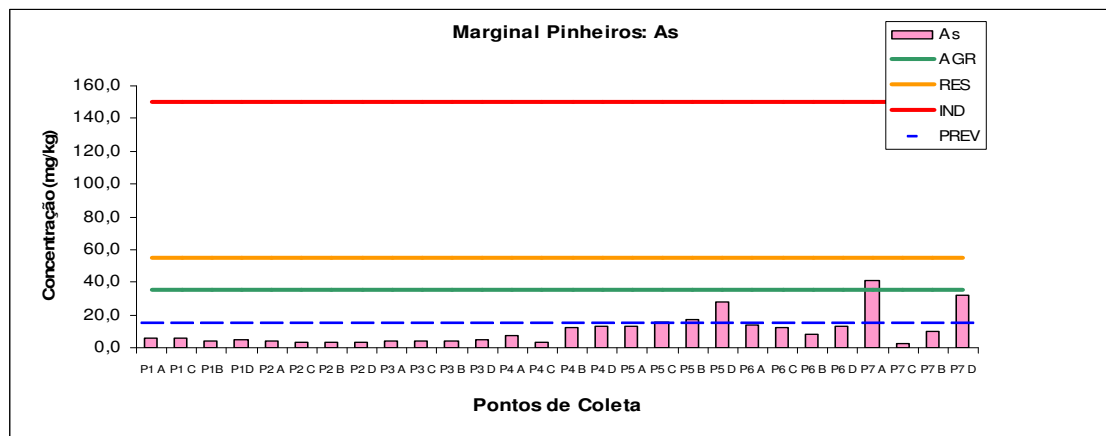


Figura 2: Concentração do elemento arsênio na Marginal do Rio Pinheiros.

Os resultados obtidos para o arsênio (Figura 2) mostram uma pequena elevação na concentração a partir do ponto 4, com alguns pontos ultrapassando o valor de prevenção (PREV). Isso se deve a possível utilização de pesticidas nessa área, já que conforme a literatura, o arsênio de origem antrópica tem relação com a mineração (os rejeitos da mineração são jogados nos rios, contaminando a água e plantações), produção de cimento, uso de pesticidas (arseniato de chumbo), herbicidas (arsenito de sódio), conservantes de madeira, geração de eletricidade pela queima de carvão e refinaria de petróleo, indústrias de vidros e cristais (EHC 224, 2001). Com relação ao elemento bário (Figura 3), suas concentrações ficaram muito acima dos valores de prevenção recomendados pela CETESB, ultrapassando em quase todos os pontos o nível de intervenção residencial (RES), o que pode indicar sua origem antrópica.

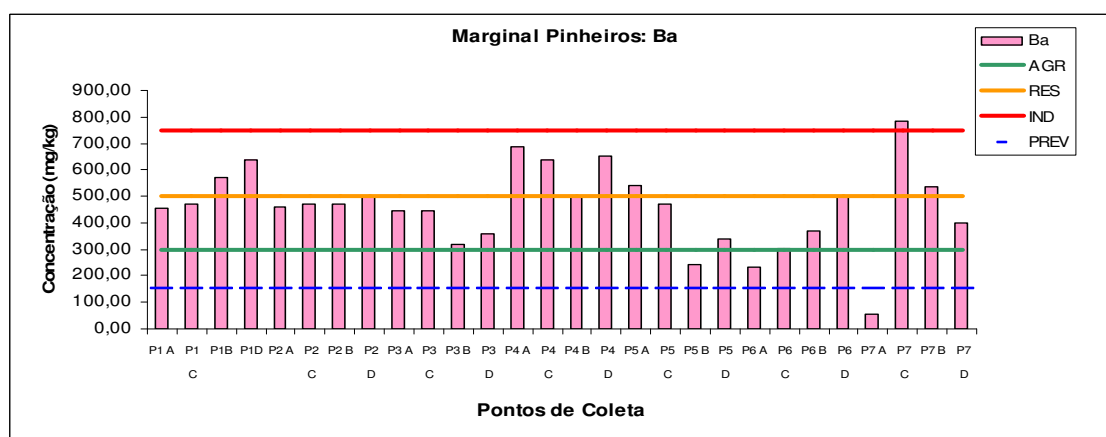


Figura 3: Concentração do elemento bário na Marginal do Rio Pinheiros.

Da mesma forma que o arsênio, este metal também é utilizado como pesticida (veneno para ratos). Além disso, o bário tem várias aplicações na indústria, que variam de cerâmicas até lubrificantes, principalmente em velas de ignição nos motores de combustão interna, baterias de automóveis (sulfato de bário precipitado) e em outros tipos de armazenamento de energia, em lâmpadas fluorescentes, na produção de vidros, tijolos (EHC 107, 1990). Portanto, as altas concentrações observadas (Figura 3) sugerem que a principal fonte de bário nos solos da Marginal do Rio Pinheiros é de origem antrópica.

Os resultados obtidos para os elementos cobalto, cromo e antimônio (Figuras 4, 5 e 6 respectivamente) mostraram estar em conformidade com os valores orientadores da CETESB, ou seja, as concentrações observadas ficaram abaixo dos valores de prevenção para a maioria das amostras analisadas no caso do cromo, e para todas as amostras analisadas no caso do cobalto e antimônio.

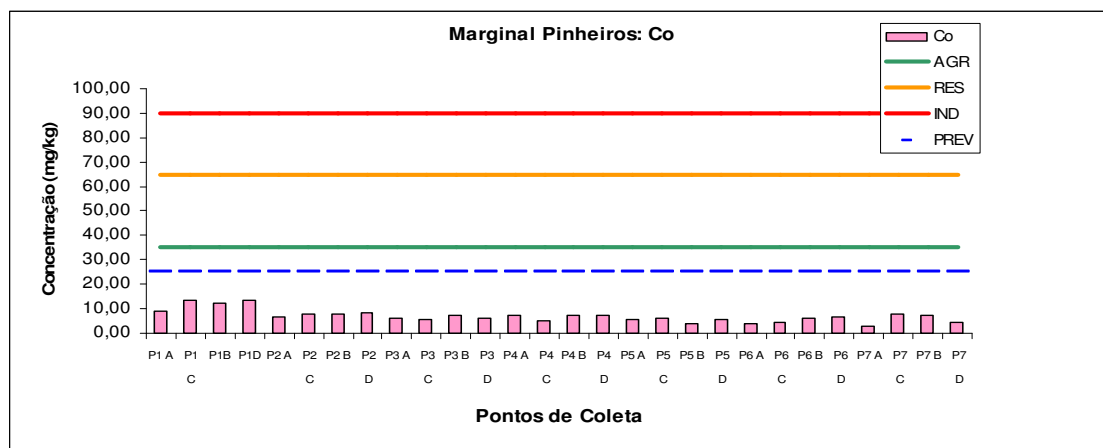


Figura 4: Concentração do elemento cobalto na Marginal do Rio Pinheiros.

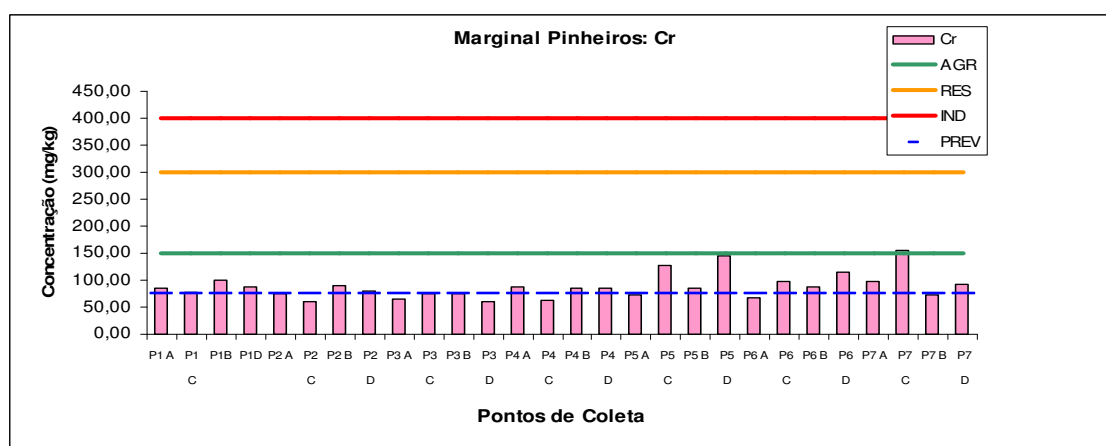


Figura 5: Concentração do elemento cromo na Marginal do Rio Pinheiros.

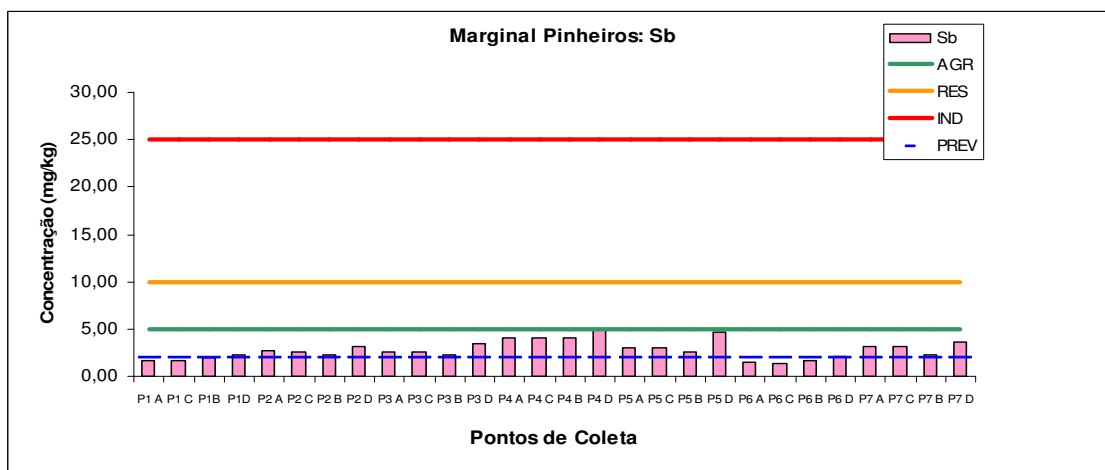


Figura 6: Concentração do elemento antimônio na Marginal do Rio Pinheiros.

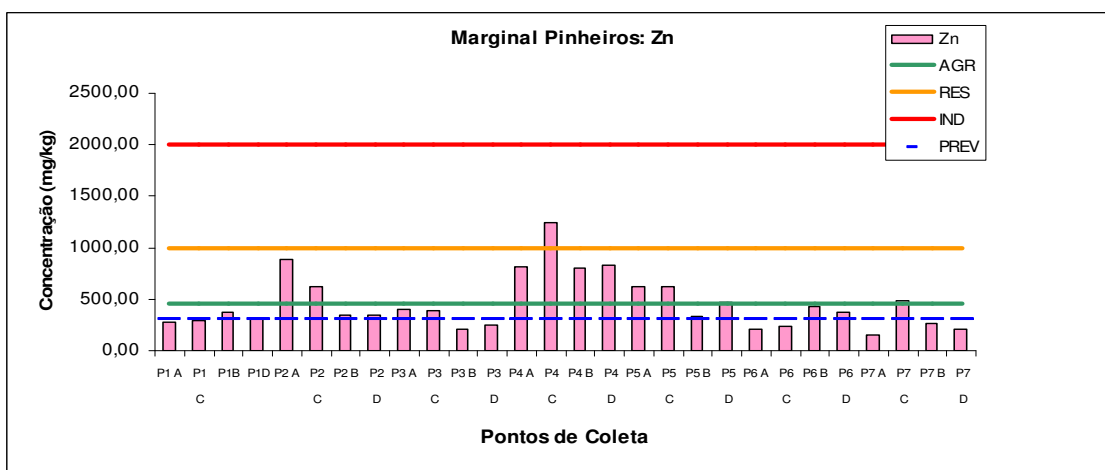


Figura 7: Concentração do elemento zinco na Marginal do Rio Pinheiros.

A concentração do zinco, esteve acima do nível de intervenção residencial no ponto 2 e entre os pontos 4 e 5, conforme mostra a Figura 7. Esse metal também é utilizado na indústria de fertilizantes e pesticidas. Além disso, estudos feitos com solos coletados nas adjacências de avenidas e rodovias de tráfego intenso, sugerem que tanto o zinco como o bário são metais provenientes das emissões veiculares (Morcelli,2002; Souza,2003).

Considerando a comparação dos teores dos elementos estudados com os valores orientadores da CETESB, o estudo realizado indicou os elementos bário e zinco como aqueles que apresentam risco para a saúde humana nas áreas residenciais (CETESB, 2005). Foram gerados gráficos de caixa (Figura 8 e 9), com o intuito de visualizar se as mais altas concentrações obtidas para estes metais foram observadas nas amostras coletadas a 15cm de distancia da pista, e dessa forma poder associá-los às emissões veiculares.

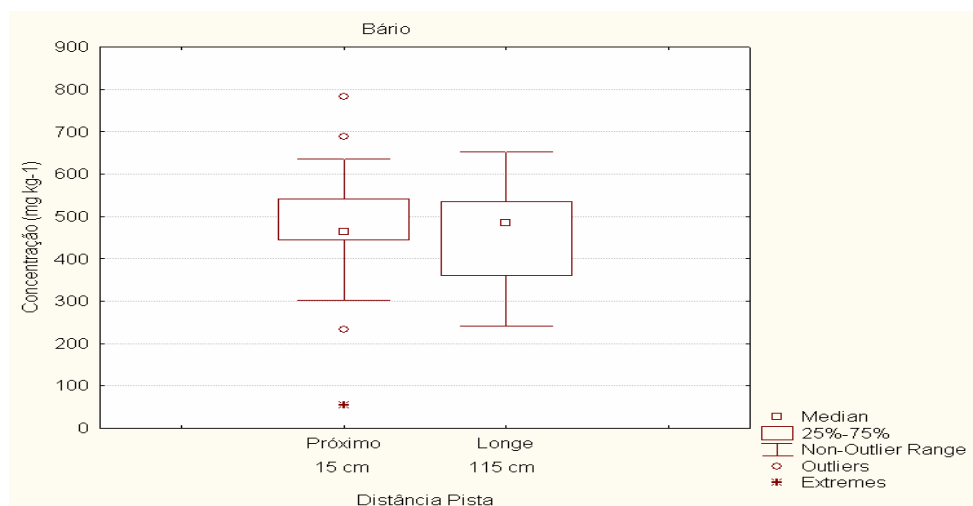


Figura 8: Gráfico de caixa para as concentrações de bário (mg kg^{-1}) nas amostras de solo da Marginal do Rio Pinheiros.

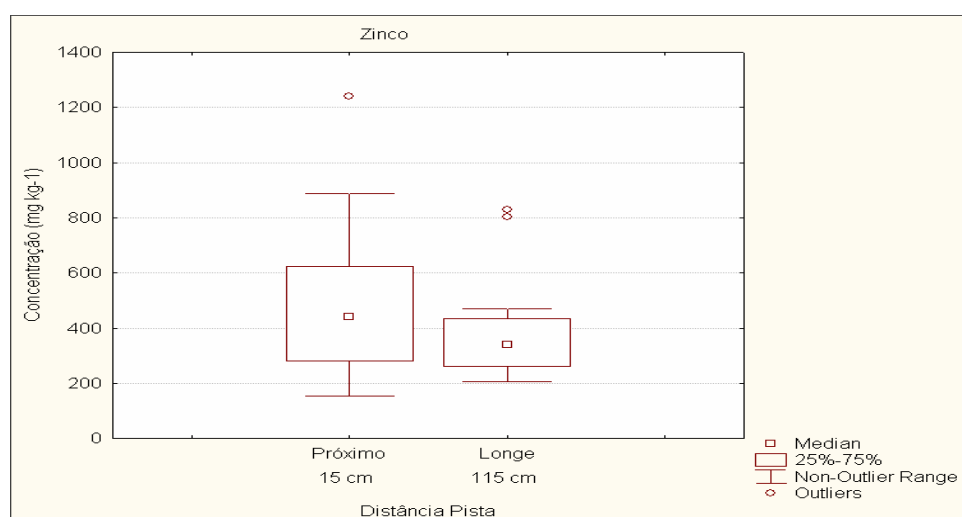


Figura 9: Gráfico de caixa para as concentrações de zinco (mg kg^{-1}) nas amostras de solo da Marginal do Rio Pinheiros.

De acordo com a Figura 8, o bário parece não ter sua principal origem associada às emissões veiculares, uma vez que este elemento apresenta faixas de concentração na mesma ordem de grandeza para as duas distâncias de coleta (15 e 115 cm da pista). Conforme mencionado, o bário é considerado um “elemento relacionado ao tráfego veicular”, no entanto de acordo com Silva (2007), alguns combustíveis como o diesel apresentam baixas concentrações de bário (na forma de BaSO_4), utilizado para reduzir a geração de fumaça. Souza (2003) afirma que o bário é adicionado aos componentes do motor, como por exemplo, nos catalisadores combustíveis. Por outro lado, este metal é bastante utilizado em fertilizantes e pesticidas (EHC 107, 1990). Assim, não se pode sugerir qual a principal fonte antrópica do metal na Marginal do Rio Pinheiros. Não se deve descartar também sua origem natural, pois as altas concentrações podem ser oriundas do intemperismo de rochas constituintes da litologia local.

Com relação ao zinco, o gráfico de caixa (Figura 9) sugere que a principal fonte antrópica realmente se deve as emissões veiculares, uma vez que as mais altas concentrações do metal foram observadas nas amostras coletadas a uma distancia muito próxima a pista (15 cm).

6. CONCLUSÃO

Os resultados sugerem que a concentração de Zinco no solo adjacente a Marginal do Rio Pinheiros é de origem antrópica, ultrapassando os limites de intervenção recomendadas pela CETESB, podendo assim, ser um risco a saúde humana indiretamente através da ressuspensão da poeira desse solo contaminado, já que esses locais são de difícil acesso para pessoas em decorrência do alto fluxo de automotivo. O Bário também apresentou valores que ultrapassam os valores de intervenção industrial, porém não se pode afirmar que sua origem seja somente antrópica.

Com relação ao bário, parte desse problema pode ser devido ao fluxo de caminhões que passam por dentro metrópole com destino ao Porto de Santos, ocasionando congestionamentos e assim aumentando o tempo de exaustão desses elementos na atmosfera gerando material particulado que se depositou nos solos. E também devido à ineficiência do transporte em massa na metrópole, fazendo com que o número de automóveis circulando na cidade aumente consideravelmente, causando assim o aumento da poluição do ar. Outra possibilidade é o uso de rodenticidas ao longo da extensão da Marginal do Rio Pinheiros, tendo em vista que o rio sofre despejo de esgotos e lixo, ocasionando um aumento no numero de roedores que vivem nas margens do rio. Com relação ao zinco, sua elevada concentração pode estar também vinculada ao uso de herbicidas e pesticidas em decorrência do Projeto Pomar para preparação do solo antes das plantações das árvores. Um indício que pode reforçar a possível utilização de rodenticidas e herbicidas no local onde esse trabalho foi realizado é a concentração de arsênio do ponto 4 ao 7, onde sua concentração foi maior em comparação ao resto do perfil, já que esse metal é encontrado nestes produtos, porém a ANVISA proíbe o uso de arsênio e seus sais em rodenticidas através da resolução RDC Nº 326, de 9 de Novembro de 2005.

A técnica de AAN mostrou-se, mais uma vez, adequada para estudos ambientais, possibilitando a determinação de elementos potencialmente tóxicos em amostras de solos da cidade de São Paulo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CETESB: Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo, 2005, http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf (2009).
2. De Soete, D.; Gigbels, R.; Hoste, J.. Nêutron Activation Analysis. *London: Wiley-Interscience*, 1972.
3. WHO: Environmental Health Criteria 107: Barium, 1990, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc107.htm> (2009).

4. WHO: Environmental Health Criteria 221: Zinc, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc221.htm> (2009).
5. Föstner, U., Salomons, W. Trace metals analysis on polluted sediments. Part I: Assessments of source and intensities. *Environ. Technol. Lett*, **volume 1**: 495p-505p (1980).
6. Ljung K., Selinus O., Otabbong E. Metals in soils of children's urban environments in the small northern European city of Uppsala. *Sci Total Environ*, **volume 366**: 749p-759p (2006).
7. Morcelli C.P.R., Figueiredo A.M.G., Sarkis J.E.S., Enzweiler J., Kakazu M., Sigolo J.B. PGEs and other traffic-related elements in roadsides soils from São Paulo, Brazil. *Sci Total Environ*, **volume 345**: 81p-91p (2005).
8. ONU: World Urbanization Prospects, The 2007 Revision, http://www.un.org/esa/population/publications/wup2007/2007WUP_Highlights_web.pdf (2009).
9. OLIVEIRA, T.S: *Metais pesados como indicadores de materiais de origem de solos*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa (1996).
10. Silva, M. F., *Emissão de metais por veículos automotores e seus efeitos à saúde pública*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública da Universidade de São Paulo (2007).
11. Souza, R. M. *Determinação de elementos refratários em óleo lubrificante usado e em óleo combustível por ICP OES após emulsificação da amostra*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio (2003).