

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Trabalho de Conclusão de Curso | Bacharelado em Química

Naiade Barros Gonçalves Marques

Determinação de elementos potencialmente tóxicos em solos de hortas urbanas de Santo André por Espectrometria de Massa Indutivamente acoplado ao Plasma

Santo André
JULHO – 2021

Naiade Barros Gonçalves Marques

Determinação de elementos potencialmente tóxicos em solos de hortas urbanas de Santo André por Espectrometria de Massa Indutivamente acoplado ao Plasma

Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Bacharelado em Química da UFABC para obtenção do título de Bacharel em Química.
Orientador: Heloisa França Maltez

Prof.^a. Orientador: Heloisa França Maltez

Aluna: Naiade Barros Gonçalves Marques

Determinação de elementos potencialmente tóxicos em solos de hortas urbanas de Santo André por Espectrometria de Massa Indutivamente acoplado ao Plasma

Naiade Barros Gonçalves Marques

Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Bacharelado em Química da UFABC para obtenção do título de Bacharel em Química.
Orientador: Heloisa França Maltez

Aprovada em 04 de agosto de 2021.

Comissão Examinadora:

Dr^a Elizabete Campos de Lima
Universidade Federal do ABC

Dr^o André Sarto Polo
Universidade Federal do ABC

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus; minha família, minha mãe Maria José Barros Marques, meu pai Luiz Antônio Pozo Peres e minhas irmãs Mikaele Barros Peres, Franciele Barros Peres e Emilli Barros Peres; às amigas Daniela Yumi e Ingrid Melchior; e em especial aos professores que me ajudaram neste trabalho: Camila Neves Lange, Bruno Batista Lemos e Heloisa França Maltez, e por fim agradeço também a ProEC/UFABC pela bolsa de projeto de extensão.

RESUMO

A agricultura em centros urbanos pode oferecer diversos benefícios à sociedade. Entretanto, a prática da agricultura urbana requer precauções, dado a falta de espaço adequado e a poluição do solo. A contaminação dos solos urbanos pode promover a presença de elementos potencialmente tóxicos (EPT) que afetem a qualidade dos alimentos cultivados e conseqüentemente oferecem riscos aos consumidores. No presente estudo, quantificaram-se as concentrações dos elementos potencialmente tóxicos: arsênio (As), bário (Ba), cádmio (Cd), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), chumbo (Pb), molibdênio (Mo), níquel (Ni), antimônio (Sb), selênio (Se) e zinco (Zn) em solos de hortas urbanas do município de Santo André por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Os valores obtidos foram comparados aos valores orientadores para solos estabelecidos pela CETESB que foram definidos em três categorias: valor de referência de qualidade (VRQ), valor de prevenção (VP) e valor de intervenção (VI). Os resultados apontaram que os solos das hortas urbanas estudadas apresentaram em sua maioria valores de EPT acima dos VRQ estabelecidos pela CETESB. Valores acima do VP foram observados para Zn, As, Se, Co, Pb, Cr e Cd e acima do VI agrícola para Ba. As áreas no entorno do Polo Petroquímico de Capuava foram as que apresentaram, de maneira geral, concentrações mais elevadas de EPT, especialmente para o Ba. Portanto é necessário um monitoramento adequado dos produtos cultivados em áreas urbanas, para garantir a segurança alimentar de nessas áreas, pois a presença de EPT nos alimentos pode oferecer riscos à saúde humana. Como colaboração foi preparado um guia de orientações sobre segurança alimentar com foco na horticultura urbana em folhas e legumes para horticultores de Santo André.

Palavras-Chaves: Agricultura em centros urbanos, hortas, contaminação do solo, elementos potencialmente tóxicos, Espectrometria de Massa Indutivamente acoplado ao Plasma.

ABSTRACT

Agriculture in urban centers can offer many benefits to society. However, the practice of urban agriculture requires precautions, because of the lack of adequate space available and ground pollution. Soil contamination can promote the presence of potentially toxic elements (PTE) that affect the quality of the cultivated food and, consequently, risks to consumers. In the present study, potentially toxic elements were quantified: arsenic (As), barium (Ba), cadmium (Cd), cobalt (Co), copper (Cu), chromium (Cr), lead (Pb), molybdenum (Mo), nickel (Ni), strontium (Sb), selenium (Se) and zinc (Zn) in soils from urban gardens at Santo André city by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The values obtained were compared to the guiding values for soils selected by CETESB, which were defined in three categories: quality reference value (VRQ), prevention value (VP) and intervention value (VI). The results pointed out that the soils of the urban gardens studied mostly EPT values above the VRQ transformed by CETESB. Values above the VP were observed for Zn, As, Se and Cd and above the agricultural VI for Ba. The areas surrounding the Capuava Petrochemical Pole were the ones that dissipate, in general, the highest levels of PTE, especially for Zn, As, Se, Co, Pb, Cr and Cd. Therefore, adequate monitoring of products grown in urban areas is necessary to ensure the food safety of products grown in these areas, as the presence of PTE in food can pose risks to human health. As a collaboration, a guide to food safety guidelines was prepared with a focus on urban horticulture in leaves and legumes for horticulturists in Santo André.

Keywords: Agriculture in urban centers, vegetable gardens, soil contamination, potentially toxic elements, Plasma Inductively Coupled Mass Spectrometry.

ABREVIATURAS

Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT)

Espectrometria de Massa Indutivamente Acoplado ao Plasma (ICP-MS).

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB)

Valor de referência de Qualidade (VRQ)

Valor de Prevenção (VP)

Valor de Intervenção (VI)

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa)

Secretaria Nacional de Segurança Alimentar e Nutricional (SESAN).

Distribuidora de energia elétrica da região metropolitana da capital (AES Eletropaulo)

Plasma Indutivamente Acoplado (ICP)

Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma (ICP-MS)

Espectrometria de massas atômicas (MS)

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
2. JUSTIFICATIVA	10
3. OBJETIVO GERAL	12
3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
4. MOTIVAÇÃO	12
5. MATERIAL E MÉTODOS	13
5.1. COLETA DE AMOSTRAS	13
5.2. REAGENTES E MATERIAIS	13
5.3. TRATAMENTO E PREPARO DE AMOSTRAS	14
5.4. INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA	16
5.5. CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO DOS DADOS.....	17
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	17
6.1. PARÂMETROS ANALÍTICOS DE MÉRITO	17
6.2. DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES TOTAIS	19
6.3. VALORES ORIENTADORES	22
7. CONCLUSÃO	27
8. REFERÊNCIAS	28
ANEXO A - Relatório Estabelecendo os Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo (DD nº 195-2005-E, de 23.11.2005)	34
ANEXO B - Orientações sobre segurança alimentar com foco na Horticultura Urbana, Código do projeto: PJ015-2020	35

1. INTRODUÇÃO

Mais da metade da população mundial vive em cidades e produzir seu próprio alimento nos grandes centros urbanos é um desafio, a falta de espaço adequado e a poluição do solo, são as principais barreiras ^[1]. Porém, atualmente a prática da agricultura urbana é uma atividade que ganha cada vez mais visibilidade. O cultivo de produtos agrícolas para autoconsumo ou comercialização nos centros urbanos através de hortas fixadas em áreas anteriormente ociosas tem sido um caminho recorrente.

A Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), caracteriza a agricultura urbana como uma modalidade de atividade agrícola atuante em três áreas fundamentais: bem-estar, meio ambiente e economia ^[2]. A agricultura urbana é uma importante fonte de produção de alimentos para a população, contribuindo para a segurança alimentar e nutricional dos habitantes das cidades, valorizando a produção e o consumo de alimentos da época, e ainda melhorar a qualidade de vida, visto que o cultivo é uma atividade física e lúdica ^{[1][2]}.

As hortas nos centros urbanos são consideradas uma prática sustentável, impactam diretamente no desenvolvimento das cidades, uma vez que, proporcionam melhor aproveitamento dos espaços e conservação dos recursos naturais dentro dos centros urbanos ^{[2][3]}. O trabalho agrícola, também é uma atividade importante no que se refere ao viés econômico das cidades. As hortas fortalecem a economia local por ser uma estratégia eficaz para geração de empregos e fomentar o empreendimento, além da localização dos produtos contribuir com a redução de despesas com deslocamentos e transporte dos produtos ^[1].

Em fevereiro de 2018 o ministério do desenvolvimento social instituiu o programa nacional de agricultura urbana e periurbana, PORTARIA Nº 467, sob a responsabilidade da SESAN (Secretaria Nacional de Segurança Alimentar e Nutricional). O plano é constituído por um conjunto de iniciativas com o objetivo de promover a agricultura urbana, na forma de produção agrícola sustentável, comunitária e/ou doméstica, a fim de sensibilizar as esferas estaduais e municipais para desenvolver políticas regionais e municipais ^[4].

Santo André, São Bernardo e Diadema são as cidades do Grande ABC que juntas, somam 95 hortas urbanas que funcionam através de projetos das respectivas prefeituras ^[5]. Os canteiros geralmente estão localizados em áreas ociosas, terrenos baldios ou quintais subaproveitados. Uma prática recorrente tem sido o plantio sob as linhas de eletricidade da AES Eletropaulo (Distribuidora de energia elétrica da região metropolitana da capital) ou sobre os gasodutos da Petroquímica ^[6].

As hortas urbanas proporcionam múltiplos benefícios, porém é fundamental que estes alimentos sejam seguros, isto é, a prática da agricultura urbana requer precauções [7] [8]. Dado que o uso dessas áreas para finalidade agrícola é recente, esses solos podem ter sofrido alterações como contaminações, por exemplo [9] [10]. Este histórico pode afetar a qualidade dos alimentos cultivados e conseqüentemente oferecer riscos aos consumidores, quando implantada sobre solos já utilizados para descartes de resíduos e/ ou efluentes domésticos, contaminações com produtos químicos e pesticidas, quando há criação de animais nas proximidades, uso de solos e/ ou água contaminados [9] [6].

Desta forma, a poluição do solo significa a presença de substâncias ou elementos potencialmente tóxicos em excesso, principalmente quando é proveniente da disposição inadequada de resíduos [6] [11]. A avaliação das concentrações de EPT nos solos é um importante indicativo em estudos ambientais de contaminação e de poluição, principalmente no estabelecimento de padrões de referência [10]. A CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, publicou o relatório que estabelece os valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo (DD nº 195-2005-E, de 23.11.2005) - **ANEXO A**. Os Valores Orientadores para solo e água subterrânea foram definidas por meio de critérios numéricos e dados existentes na literatura científica internacional em que foram definidos três valores orientadores para solo e água subterrânea: valor de referência de Qualidade (VRQ), Valor de Prevenção (VP) e Valor de Intervenção (VI).

- Valor de Referência de Qualidade – VRQ é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou de qualidade natural da água subterrânea.
- Valor de Prevenção – VP é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Para a manutenção da multifuncionalidade do solo deve-se considerar a proteção da biota do solo (receptores ecológicos), a proteção da água subterrânea (importante recurso hídrico) e a proteção à saúde humana (considerando-se as mesmas vias de exposição contempladas no cálculo da Planilha CETESB).
- Valor de Intervenção – VI é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. Para o solo, os valores de intervenção

foram derivados por meio da Planilha CETESB de Avaliação de Risco à Saúde Humana, versão maio de 2013, conforme estabelecido na Decisão de Diretoria no 103/2007/C/E de 22 de junho de 2007 (CETESB, 2007). O valor de intervenção é categorizado em três áreas: industrial, residencial e agrícola, para o estudo comparou-se os valores obtidos com os Valor de Intervenção agrícolas, dado que o solo é usado para produção alimentícia.

Portanto, o conhecimento do solo nas áreas urbanas e em seu entorno devem então ser vistos como uma importante ferramenta na tomada de decisões para o uso do solo, em especial quando a finalidade do uso é à produção agrícola [12]. É fundamental que o solo apresente propriedades físicas e químicas que garantam segurança alimentar e nutricional aos consumidores [13]. Assim, esta pesquisa visa identificar e quantificar os elementos potencialmente tóxicos em solos de hortas urbanas no município de Santo André por meio da técnica analítica Espectrometria de Massa Indutivamente Acoplado ao Plasma (ICP-MS).

Os métodos espectroscópicos atômicos são empregados na determinação qualitativa e quantitativa detectando quantidades de partes por milhão a partes por bilhão, além disso, são rápidos, e possuem alta seletividade quando comparados a outras técnicas analíticas [14] [15]. O princípio básico do ICP-MS é a diferenciação elementar com base na massa de átomos ionizados, por meio da medida da interação entre a radiação eletromagnética e os átomos ou as moléculas do analito, ou ainda a produção de radiação pelo analito [16].

O procedimento de espectroscopia atômica consiste em: volatilização da amostra, atomização, aplicação do método espectroscópico e detecção, IMAGEM 1. A solução da amostra é convertida em um jato gasoso pelo nebulizador, a amostragem pode ser contínua (pneumática) ou discreta, formando um aerossol de partículas secas. Seguindo para a etapa de atomização com plasma indutivamente acoplado (ICP) [14].

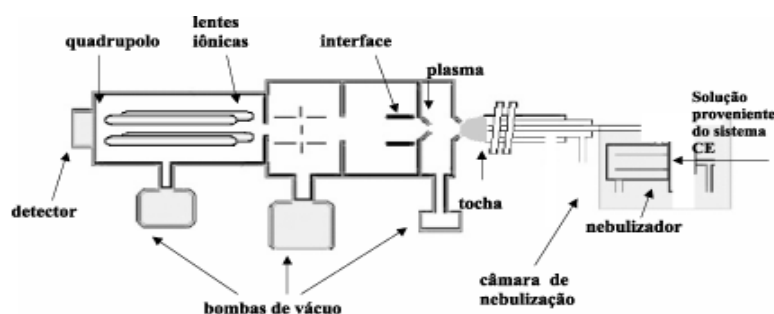


IMAGEM 1 - Esquematização dos componentes do ICP-MS [15]

Por definição, um plasma é uma mistura gasosa condutiva contendo uma concentração significativa de cátions e elétrons. É aplicada uma centelha (faísca) inicial que gera os primeiros íons de argônio e elétrons. Os elétrons ejetados são acelerados por um campo magnético formado por uma corrente alternada na bobina de cobre. Esses elétrons com alta energia, por colisão, estimulam a ionização de outros átomos como uma reação em cascata; proporcionando temperaturas altas como 10.000 K. A espectrometria de massas atômicas (MS), por sua vez, emprega um espectrômetro de massas para separar os íons de massas atômicas diferentes por um dispositivo chamado analisador de massas para produzir um espectro de massas ^{[14][16]}.

A separação dos íons se dá com base na razão massa-carga das espécies iônicas e a concentração dos íons resultantes é então determinada pela medida da corrente elétrica produzida quando esses íons atingem a superfície de um detector iônico. Os analisadores de massas mais populares para ICP-MS têm sido os quadrupolares. O analisador de massas quadrupolar consiste em quatro hastes cilíndricas que são filtros selecionadores, estes permitem que apenas íons com uma certa razão massa-carga (m/z) cheguem até o detector ^[14].

A técnica de ICP-MS adequa-se muito bem às análises multe elementares e às determinações como as de razões isotópicas ^[17]. A técnica apresenta uma ampla faixa dinâmica, detectando elementos traços, e produz espectros, cujo a concentração dos analitos são plotados. A determinação da concentração dos analitos pode ser realizada por meio da preparação de curvas de calibração empregando-se padrões internos e para compensar os desvios instrumentais, as instabilidades e os efeitos de matriz, pode ser utilizado parâmetros de mérito para verificar a confiabilidade das respostas analíticas.

2. JUSTIFICATIVA

No presente estudo foram avaliados EPTs em solos de hortas urbanas do município de Santo André. Esta cidade está situada no grande ABC paulista, região metropolitana do estado de São Paulo. O município de Santo André possui 174,38 km² de área territorial, dividido em duas zonas: a área urbana e a área de mananciais. A área urbana ocupa 38,1% da área enquanto 61,9% da área do município encontra-se em área de proteção ambiental ^{[18][19]}. Segue o mapa da cidade (IMAGEM 2).

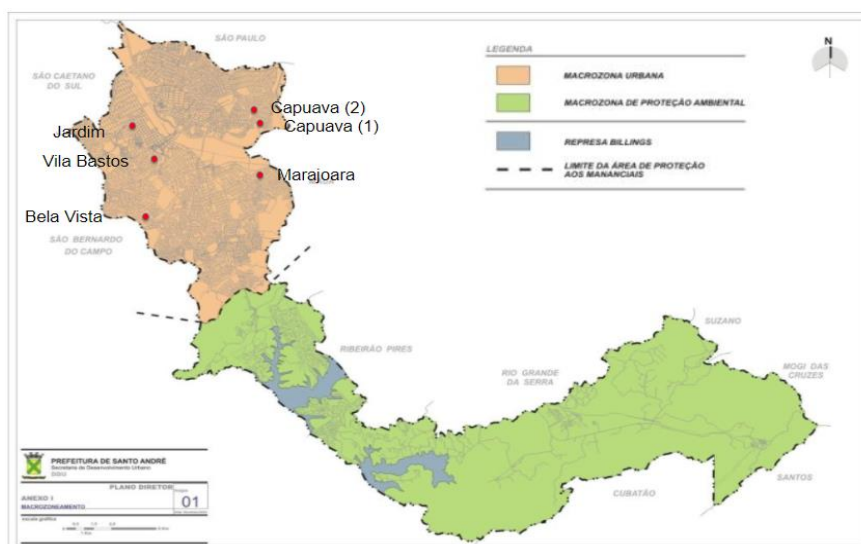


IMAGEM 2 - Localização das hortas analisadas posicionadas no mapa de Santo André ^[18]

O Grande ABC é conhecido nacionalmente pela imponência de seu parque industrial. Entre 1950 e 1980 os investimentos estatais e o capital estrangeiro promoveram um crescimento no setor automobilístico, químico e metalúrgico; e Santo André passou a abrigar várias indústrias ^[20] ^[21].

Ao mesmo tempo em que o crescimento econômico enriquecia a região, os problemas sociais também se avolumavam. A paisagem urbana atual de Santo André é resultado direto de fatores naturais, históricos e econômicos. Com um crescimento urbano descontrolado, a região viu parte de sua área ocupada por favelas e loteamentos irregulares, perdendo a sua vegetação tropical e comprometendo o meio ambiente ^[18].

Atualmente o estado de São Paulo passa por grandes alterações, com destaque para a chamada 'desindustrialização', as indústrias estão se transferindo para outros estados ou encerrando as suas operações, Santo André, em especial, perdeu várias indústrias ^[20]. Porém a poluição dos recursos hídricos, do ar e dos solos, permanece, assim como as históricas enchentes de verão ^[18]. À medida que as indústrias encerram suas atividades, áreas vazias surgiram no espaço geográfico e as hortas urbanas se instalam nestes terrenos que são ou foram expostos a diferentes possíveis fontes de contaminação urbana. A relação de amostras coletadas por local e as condições do entorno dos locais de coleta foram detalhados na TABELA 1.

TABELA 1 - Número de amostras coletadas por local e as condições do entorno dos locais de coleta

Local	Amostras	Condições do entorno
Capuava 1	8	Em frente ao polo petroquímico em região de baixo relevo
Capuava 2	9	Próximo ao polo petroquímico
Jardim Marajoara	15	Próximo a empresas de fundição
Bairro Jardim	22	Região próxima ao centro, mas bairro residencial
Vila Bastos	22	Região próxima ao centro com área comercial e residência
Bela Vista	17	Região mais afastada do polo petroquímico
Total	85	

3. OBJETIVO GERAL

O objetivo do estudo foi quantificar a concentração dos elementos potencialmente tóxicos: Arsênio, bário, cádmio, cobalto, cobre, cromo, chumbo, molibdênio, níquel, antimônio, selênio e zinco em solos de hortas urbanas do município de Santo André por Espectrometria de Massa Indutivamente acoplado ao Plasma (ICP-MS).

3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O objetivo específico foi comparar as concentrações obtidas com os valores orientadores para solos estabelecidos pela Companhia Ambiental do Estado de São e do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Com base nestas comparações, verificar a qualidade dos alimentos.

4. MOTIVAÇÃO

Este trabalho faz parte de um projeto de extensão que visa monitorar a qualidade de hortas urbanas da região de Santo André. Este material foi elaborado em virtude do projeto de extensão FoLHoSA (ANEXO B). O objetivo da equipe foi promover um diálogo entre a Universidade (UFABC) e os horticultores urbanos, no sentido de alertá-los para a possível presença de contaminantes inorgânicos e micro-organismos patogênicos no sol.

Além disso, foi produzido um guia com orientações sobre segurança alimentar com foco na horticultura urbana em folhas e legumes para horticultores. O guia foi elaborado com a finalidade de estimular e fomentar o desenvolvimento e aprimoramento da horticultura urbana, e, assim, aumentar os níveis de segurança alimentar na região. O guia contempla: conceitos, recomendações e orientações aos horticultores quanto às particularidades de cuidados de plantio em meio urbano e recomendações gerais de higiene e saúde.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. COLETA DE AMOSTRAS

A coleta de amostra foi feita em 6 hortas localizadas exclusivamente na área urbana, conforme pontuado no mapa (IMAGEM 3). A retirada do solo foi feita mantendo uma distância mínima de 10 metros entre os pontos. Vale destacar que as amostras foram coletadas de duas áreas, amostras de solo diretamente usada no plantio das hortaliças e amostras de solo da área das hortas, nos caminhos e arredores onde não há plantação, totalizando 85 amostragens. A camada superficial foi descartada, retirando seixos e gravetos, e o solo foi coletado de 0-20 cm de profundidade, utilizando trado manual de aço inoxidável, as amostras plásticas. Coletou-se aproximadamente 1,5 kg de solo em cada amostragem, isto é, o estudo reuniu foram homogêneas, e acondicionadas em sacos em torno de 130 kg de material.



IMAGEM 3: Fotos da Horta no bairro Marajoara

5.2. REAGENTES E MATERIAIS

Ao longo de todas as etapas foi usado apenas reagentes de alta pureza para diminuição do risco de contaminação. Para a extração e solubilização dos analitos de interesse foi usado ácido nítrico grau analítico (ácido nítrico 65%, Synth, São Paulo, Brasil). Os tubos digestores e vidrarias foram lavados com Extran® e banho ácido (15% v/v ácido nítrico) por 24 h ^[22]. Em seguida, todos

os materiais foram 5 vezes lavados com deionizada. A solução padrão multielemento contendo 1000 mg L^{-1} de cada elemento (Perkin Elmer, Norwalk, CT, EUA) e as soluções de estoque de padrões internos, 1000 mg L^{-1} de Y, Rh, Ir, Ge e Ho (Perkin Elmer, Norwalk, CT, EUA) também foram usados.

As amostras foram diluídas com água deionizada alta pureza (resistividade $18,2 \text{ MX cm}^{-1}$) obtido usando uma água Milli-Q sistema de purificação (Millipore RiOs-DITM, Bedford, MA, EUA). A preparação dos padrões, amostras e reagentes, usou-se micropipetas com capacidade de 10-100 μL , 100-1000 μL e 1-5 mL foram usados (Lambda Plus, Corning, NY, EUA), bem como falcon tubos de digestão de politetrafluoroetileno (PTFE) com capacidade de 15 e 50 mL. Frascos de polietileno de alta densidade foram usados para armazenar as soluções. Eles foram limpos por imersão em HNO_3 15% v / v 65% (Synth, São Paulo, Brasil) por 24 h, enxaguado cinco vezes com água de alta pureza e secado em uma capela de fluxo laminar^[22].

5.3. TRATAMENTO E PREPARO DE AMOSTRAS

O solo coletado foi submetido a métodos de tratamento de amostra para garantir a homogeneidade e representatividade, visto que a amostra utilizada para a análise deve ter um volume consideravelmente pequeno e deve conter todos os elementos presentes na amostra principal. O tratamento de amostra se deu em três partes:

- Secagem - A secagem foi feita na estufa (SX1.0 DTME, Sterilifer, São Paulo, Brasil), a 40°C até o peso da amostra ser constante.
- Quarteamento - O quarteamento é o processo de redução da amostra a pequenas porções representativas da amostra inicial. Sumarizado na IMAGEM 4, sendo o procedimento:

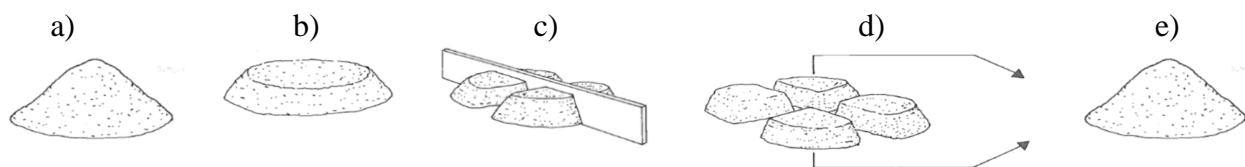


IMAGEM 4: Esquemática do quarteamento^[23]

- a. Homogeneizar o material em cima de um papel perfeitamente limpo e dispô-lo sob a forma de um cone;
- b. Fazer pressão no vértice do cone, para obter um cone achatado;
- c. Dividir o cone em quatro partes iguais;
- d. Coletar as frações opostas, misturando-as e homogeneizando;
- e. Recomeçar o processo até se reduzir a amostra ao peso desejado.

Cada amostragem foi submetida a pelo menos 3 ciclos de quarteamento, reduzindo de 1,5 kg para cerca de 150g por ponto. O solo excedente foi descartado.

- Peneiramento - O processo de peneiramento promove a distribuição uniforme das partículas e aumento da superfície de contato. Todas as amostras foram peneiradas em duas peneiras granulométricas em Aço Inox de abertura de malha em 1 mm e 0,150 mm. O material que ficou retido na primeira peneira foi descartado; e o material de granulometria menor foi peneirado novamente. Então, o material que ficou retido na segunda peneira também descartado e o material que passou através da peneira de granulometria 0,150 mm foi pesado e armazenado para a análise.

Ao término da etapa de tratamento de amostra, obteve-se uma fração de aproximadamente 50g de solo por ponto. No entanto, para a análise por ICP-MS, com sistema de introdução da amostra via nebulização, é mandatório que o analito esteja em solução aquosa. Sendo então necessário, para amostras de solo, adicionar uma etapa de abertura de amostra. O método de preparação da amostra aqui adotado é baseado em um trabalho anterior relatado por U.S. E.P.A. 3051^a [24]. Vale destacar que este método apresenta como vantagem o baixo custo e a disponibilidade de equipamentos no laboratório. Como desvantagem, não é adequado para analitos voláteis e está sujeito a erros por contaminação cruzada [23].

O objetivo da etapa de preparo da amostra é aplicar métodos analíticos que eliminem a matriz da amostra e retenham os analitos em uma solução. Os procedimentos de digestão envolvem, aplicação de aquecimento na amostra, que pode ser empregado de diferentes modos: fusão, combustão ou decomposição por via úmida; e a reação é conduzida em ácidos oxidantes [24]. O ácido é escolhido com base em suas propriedades: força, ponto de ebulição, pureza e capacidade de dissolução; tendo a função de oxidar a matéria orgânica e solubilização dos sais dos metais [16] [23].

Neste estudo foram pesadas aproximadamente 150 mg de amostras de solo e acondicionadas em tubo falcon, então, 10 mL de ácido nítrico grau analítico (nítrico ácido 65% v/v, Synth, São Paulo, Brasil) foi adicionado. A pré-digestão ocorreu por 48 h para que os analitos de interesse fossem extraídos e solubilizados. Posteriormente, as amostras foram submetidas a aquecimento via bloco digestor de grafite (EasyDigest, Analab, France) a 175 °C por 15 min. Após resfriamento em temperatura ambiente, as amostras foram diluídas com água deionizada com alta pureza em 500 vezes [24]. Finalmente, a concentração dos elementos foi determinada pelo ICP-MS realizando todos os experimentos em triplicata.

5.4. INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA

As concentrações dos elementos foram determinadas por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS Agilent 7900, Hachioji, Japão). O equipamento foi operado com argônio de alta pureza (99,999%, White Martins, Brasil) em sala limpa. Para a introdução de amostras, utilizou-se um nebulizador Mira Mist™ (Burgener Research Inc., Mississauga, Ontário, Canadá). O modo hélio (He) (5 mL min^{-1} para o modo He e 10 mL min^{-1} para o modo HEHe- High Energy Helium) foi usado como gás na célula de colisão para minimizar interferências espectrais para alguns elementos [25]. Tabela 2 apresenta os isótopos selecionados e as condições operacionais ICP-MS para validação do método.

TABELA 2 - Parâmetros de uso do ICP-MS

Isótopos monitorados	^{52}Cr , ^{63}Cu , ^{59}Co , ^{62}Ni , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{68}Zn , ^{75}As , ^{78}Se , ^{95}Mo , ^{112}Cd , ^{121}Sb , ^{137}Ba e ^{206}Pb
Padrão interno	^{74}Ge , ^{89}Y , ^{103}Rh , ^{165}Ho , and ^{193}Ir (10 mg L^{-1})
Potência de radiofrequência	1550 W.
Taxa de fluxo de argônio	15 L min^{-1}
Bomba de captação de amostra	0,4 rps
Célula de Colisão	Helium (purity >99.999 %) (5 mL min^{-1})
Taxa de fluxo do gás nebulizador	$1,03 \text{ L min}^{-1}$
Nebulizador	MiraMist™ (Teflon)
Câmara do nebulizador	Scott (double pass)
Tocha	2,5 mm
Profundidade da amostra da tocha	8 mm
Interface	platinum cones
Cone de amostragem	0,91 mm
Replicatas	3
Skimmer	0,45 mm

5.5. CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO DOS DADOS

Para a calibração foram considerados dois pré-requisitos: a ordem de grandeza da concentração esperada do analito e a faixa de trabalho do equipamento ^[26]. Sendo assim, todas as soluções de foram preparadas usando uma solução diluente contendo 0,4% (v/v) de HNO₃ ± 0,005% (v/v) de Triton X100. As soluções de calibração foram preparadas na faixa de 1–200 mg L⁻¹ com soluções estoque (10 mg L⁻¹) contendo todos os elementos, foram utilizadas (Perkin Elmer, USA) para Al, As, Ba, Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Se, Zn, Sn, Sb. Como padrões internos foram adicionados em linha em todas as análises ródio, germânio, ítrio, iridium e holmium 10 mg L⁻¹.

Para verificar a exatidão e precisão do método proposto, materiais de referência de solos (TILL-4 – certificado por Natural Resources Canada) foram usados como controle de qualidade das determinações. Assim como, brancos que também foram preparados da mesma maneira que as amostras, porém sem acrescentar o solo, com o objetivo de avaliar a exatidão do método.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. PARÂMETROS ANALÍTICOS DE MÉRITO

Uma vez fixadas as condições instrumentais de uso do ICP-MS, foi realizada a avaliação dos parâmetros analíticos com o objetivo de garantir a confiabilidade da resposta analítica das amostras de solo sob análise, como indicado na TABELA 3.

TABELA 3 - Parâmetros analíticos de mérito

Elemento	Equação	R ²	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Cr	$y = 0,9986x + 0,187$	R ² = 1	6,74E-04	1,35E-03
Cu	$y = 0,8018x + 15,783$	R ² = 0,9998	4,52E-02	4,52E-02
Co	$y = 0,9973x + 0,3743$	R ² = 1	1,45E-02	7,24E-06
Ni	$y = 0,9957x + 0,5883$	R ² = 1	4,52E-02	1,44E-01
Zn	$y = 0,7416x + 18,576$	R ² = 0,9997	5,18E-01	3,43E-01
As	$y = 0,9985x + 0,2099$	R ² = 1	4,30E-03	1,88E-03
Se	$y = 1,0002x - 0,0227$	R ² = 0,9999	9,96E-03	2,99E-02

Mo	$y = 2,4479x - 108,47$	$R^2 = 0,9903$	1,98E-03	5,54E-02
Cd	$y = 0,9932x + 1,6387$	$R^2 = 0,9993$	7,80E-03	2,78E-03
Sb	$y = 4E-02x + 0,0032$	$R^2 = 0,9903$	1,80E-03	3,37E-03
Ba	$y = 0,9954x + 0,6276$	$R^2 = 0,9998$	6,17E-02	9,61E-02
Pb	$y = 0,9972x + 0,378$	$R^2 = 1$	4,35E-03	1,52E-02

R²: coeficiente de correlação; LOD: limite instrumental de detecção; LOQ: limite instrumental de detecção

A linearidade é o parâmetro que descreve a capacidade do método fornece respostas analíticas dentro da faixa linear de trabalho diretamente proporcionais à concentração experimental da substância a ser determinada ^[14]. A faixa linear de trabalho pode ser expressa a partir da equação de reta da curva analítica, cujos coeficientes podem ser determinados a partir da análise por regressão linear. O coeficiente de correlação (R) mede a qualidade do ajustamento da linha de regressão, podendo variar de 0 a 1; neste caso vê-se que a maioria dos valores de R foram 1 ou próximos de 1, o que indica uma ótima exatidão das curvas utilizadas.

O limite instrumental de detecção (LOD) é definido como a menor concentração analítica que gera uma resposta capaz de ser distinguida com um fator de confiança superior ao desvio padrão do branco (sd), considerando a inclinação da curva de calibração (α) ^[14].

$$\text{Equação 1 - LOD} = 3 \text{ sd} / \alpha$$

O limite instrumental de quantificação (LOQ) é a mais baixa concentração de analito que pode ser determinada quantitativamente com um nível aceitável de precisão e foi calculado seguindo a equação 2 ^[27].

$$\text{Equação 2 - LOQ} = 10 \text{ sd} / \alpha$$

TABELA 4 - Concentração em mg/kg do material de referência certificado e experimental

Elementos	Material de Referência Certificado ^[37]	Material de Referência Experimental
	Conc.	Conc. DP
Cr	26	31,47 ± 0,09
Cu	12	7,10 ± 0,04
Co	6	16,48 ± 0,04
Ni	11	16,48 ± 0,04
Zn	57,6	69,42 ± 0,67
As	111	122,15 ± 1,20
Se	6,1	2,90 ± 0,12
Mo	22,5	17,94 ± 0,09
Cd	<0,3	0,38 ± 0,06
Sb	0,1	0,13 ± 0,01
Ba	75,1	94,88 ± 0,13
Pb	37	40,99 ± 1,46

Material de Referência = TILL-4; Conc.: concentração em mg/kg; DP: desvio padrão das amostras

Os valores das TABELAS 3 e 4 demonstram que houve uma boa correlação entre as concentrações obtidas e o sinal emitido, as concentrações encontradas estão acima do LOQ e ao comparar as concentrações encontradas experimentalmente com o material de referência certificado, se constata que a respostas analíticas foram similares. Sendo assim, pode-se afirmar que as amostras foram quantificadas com boa exatidão e precisão, sob as condições experimentais adotadas.

6.2. DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES TOTAIS

As concentrações totais obtidas podem-se verificar nas TABELAS 5 e TABELA 6. Agrupou-se separadamente os resultados do solo coletado no canteiro, diretamente usado no plantio na TABELA 5; e os solos coletados nos arredores dos canteiros, caminhos e nas imediações, estão descritos na TABELA 6.

TABELA 5 - Concentração em mg/kg dos analitos nas amostras coletadas nos canteiros na área de estudo

Elementos	Capuava 2		Jardim Marajoara		Capuava 1		Bela Vista		Bairro Jardim		Vila Bastos	
	Conc.	DP	Conc.	DP	Conc.	DP	Conc.	DP	Conc.	DP	Conc.	DP
Cr	55,9	± 2,4	68,9	± 2,3	60,0	± 3,0	29,3	± 2,2	71,8	± 2,0	49,7	± 2,8
Cu	62,5	± 11	55,4	± 11,2	114,3	± 53,2	23,7	± 2,7	30,3	± 3,6	43,0	± 5,1
Co	2,77	± 0,14	2,15	± 0,13	4,13	± 0,17	1,73	± 0,13	1,68	± 0,12	1,43	± 0,16
Ni	11,1	± 0,6	11,1	± 0,5	16,4	± 0,7	6,9	± 0,5	8,7	± 0,5	7,5	± 0,6
Zn	154	± 14	141	± 14	336	± 17	88	± 13	110	± 12	163	± 16
As	12,3	± 0,8	15,8	± 0,7	9,7	± 0,9	13,5	± 0,7	17,2	± 0,6	12,6	± 0,9
Se	1,09	± 0,05	0,94	± 0,05	2,08	± 0,06	0,80	± 0,05	0,81	± 0,04	0,79	± 0,06
Mo	1,12	± 0,09	1,41	± 0,08	2,66	± 0,11	0,48	± 0,08	0,99	± 0,07	0,74	± 0,10
Cd	0,27	± 0,04	0,24	± 0,03	0,70	± 0,04	0,19	± 0,03	0,27	± 0,03	0,46	± 0,04
Sb	0,105	± 0,011	0,109	± 0,011	0,247	± 0,014	0,040	± 0,010	0,059	± 0,009	0,035	± 0,013
Ba	69	± 21	74	± 20	662	± 26	74	± 19	49	± 17	69	± 24
Pb	25,7	± 3,0	14,6	± 2,8	70,7	± 3,6	16,9	± 2,7	25,4	± 2,5	40,3	± 3,4

Conc.: concentração em mg/kg; DP: desvio padrão das amostras coletadas em mg/kg (n=3)

TABELA 6 - Concentração em mg/kg dos analitos nas amostras coletadas na área em estudo.

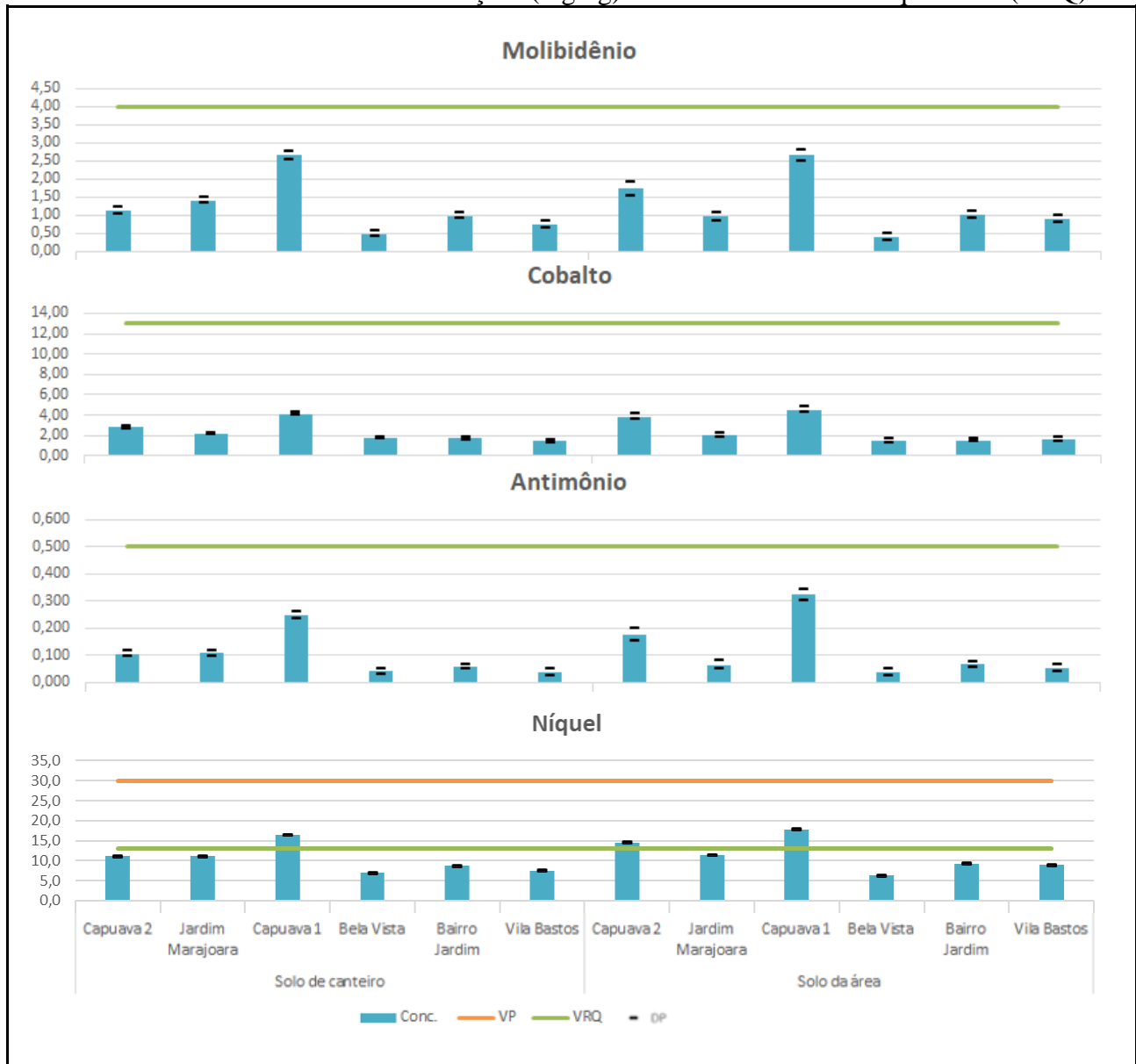
Elementos	Capuava 2		Jardim Marajoara		Capuava 1		Bela Vista		Bairro Jardim		Vila Bastos	
	Conc.	DP	Conc.	DP	Conc.	DP	Conc.	DP	Conc.	DP	Conc.	DP
Cr	57,9	± 5,2	79,8	± 3,3	61,3	± 4,2	26,2	± 3,0	79,5	± 2,4	62,5	± 2,8
Cu	77,2	± 1,5	37,7	± 8,1	140,6	± 11,7	24,4	± 3,5	28,7	± 5,21	49,9	± 12,7
Co	3,84	± 0,30	1,96	± 0,19	4,52	± 0,24	1,46	± 0,17	1,52	± 0,14	1,58	± 0,16
Ni	14,5	± 1,2	11,4	± 0,8	17,8	± 1,0	6,3	± 0,7	9,3	± 0,6	8,9	± 0,6
Zn	218	± 30	69	± 19	336	± 25	82	± 17	110	± 14	135	± 16
As	9,7	± 1,6	14,4	± 1,0	10,1	± 1,3	13,7	± 0,9	17,4	± 0,8	15,3	± 0,9
Se	1,58	± 0,11	0,82	± 0,07	2,28	± 0,09	0,65	± 0,06	0,74	± 0,05	0,80	± 0,06
Mo	1,73	± 0,19	0,96	± 0,12	2,66	± 0,15	0,39	± 0,11	1,00	± 0,09	0,90	± 0,10
Cd	0,53	± 0,08	0,21	± 0,05	0,87	± 0,06	0,17	± 0,04	0,31	± 0,04	0,64	± 0,04
Sb	0,176	± 0,023	0,064	± 0,015	0,322	± 0,019	0,039	± 0,014	0,066	± 0,011	0,051	± 0,013
Ba	126	± 44	41	± 28	313	± 36	56	± 26	44	± 21	64	± 24
Pb	49,6	± 6,3	12,9	± 4,0	79,1	± 5,1	17,7	± 3,6	26,2	± 3,0	45,4	± 3,4

Conc.: concentração em mg/kg; DP: desvio padrão das amostras coletadas em mg/kg (n=3)

6.3. VALORES ORIENTADORES

Os resultados obtidos foram comparados aos valores orientadores da CETESB para solo e água subterrânea (ANEXO A) e categorizados em três situações: elementos com concentrações dentro da referência de qualidade (VRQ) - linha verde (GRÁFICO 1); elementos com concentração acima do valor de prevenção (VP) - linha laranja (GRÁFICO 2); e elementos que estão acima do valor de intervenção (VI) - linha vermelha (GRÁFICO 3).

GRÁFICO 1 - Elementos com concentrações (mg/kg) dentro da referência de qualidade (VRQ)

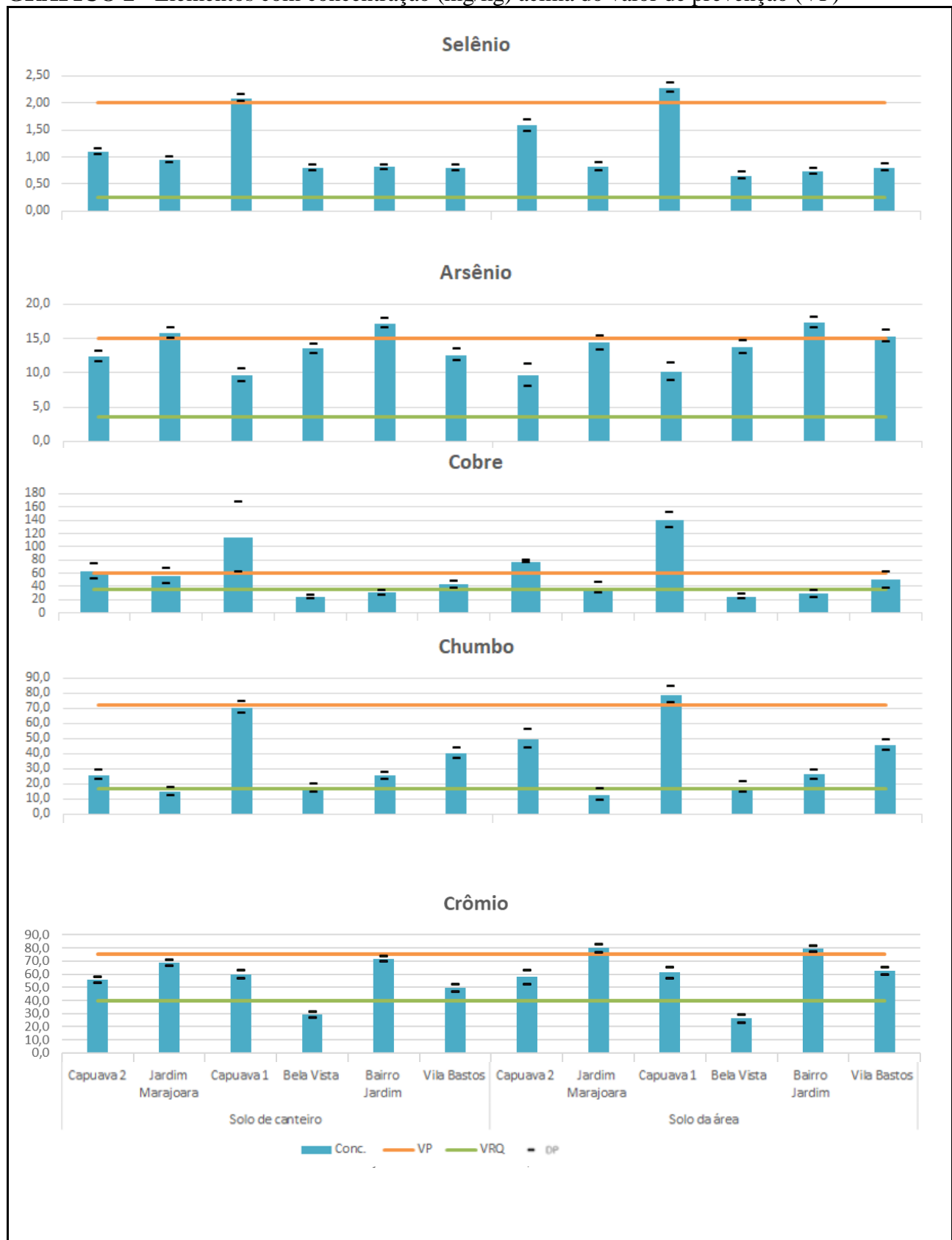


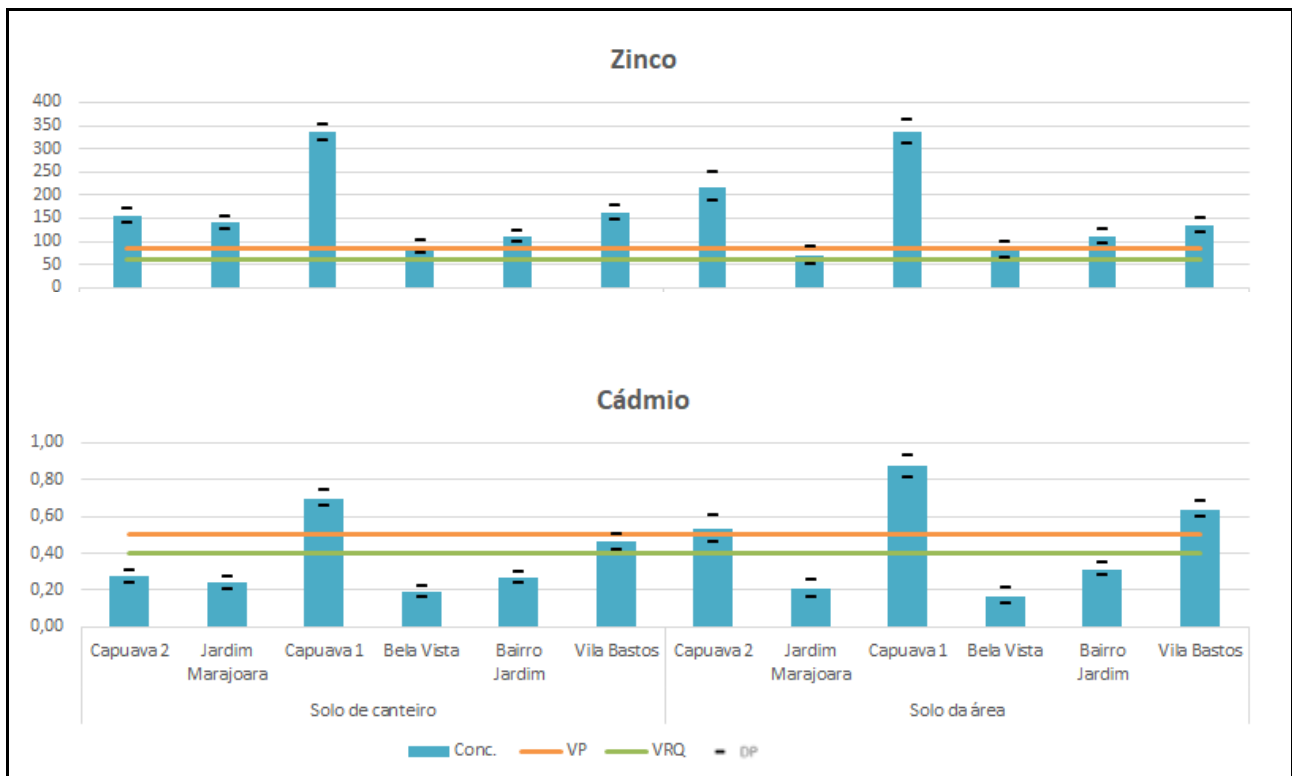
Conc.: concentração em mg/kg; DP: desvio padrão das amostras em mg/kg; VP: valor de prevenção; VRQ: valor de referência de qualidade

No GRÁFICO 1 constam as concentrações encontradas para os elementos: molibdênio, cobalto, antimônio e níquel, bem como o VRQ em verde para cada um deles. Para todas as hortas os

resultados estão dentro da referência de qualidade, logo pode-se definir o solo como limpo, no que tange a contaminação por esses elementos.

GRÁFICO 2 - Elementos com concentração (mg/kg) acima do valor de prevenção (VP)





Conc.: concentração em mg/kg; DP: desvio padrão das amostras em mg/kg; VRQ: valor de referência de qualidade; VP: valor de prevenção

No GRÁFICO 2 constam as concentrações encontradas para os elementos: selênio, cádmio, cobre, chumbo, zinco e arsênio, bem como o VRQ (em verde) e VP (em laranja) para cada um deles. Verifica-se que a concentração destes elementos ultrapassou o valor de prevenção na maioria das hortas. Essa evidência implica diretamente na qualidade dos alimentos ali cultivados. As hortas do Capuava são as que mais se destacam, ultrapassaram o valor de prevenção recomendado pela CETESB nas amostras de solo de canteiro e também no solo da área.

O solo também tem a importante função de proteção da água subterrânea, recurso hídrico estratégico para abastecimento público. Quando o solo apresenta concentrações superiores ao VP e inferiores ao VI, o responsável legal deverá efetuar controle da fonte de poluição e iniciar monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea para avaliar temporalmente e espacialmente a existência ou não de alteração das qualidades desses meios [28].

No estudo “risco de metais pesados na horticultura urbana” feito em solos de hortícolas de Buenos Aires [36] concluiu-se que as horticulturas urbanas podem representar riscos para a saúde humana se não for gerida de forma adequada. Foi encontrado em concentrações significativas Cu, Pb, Cd Zn Cr e Ni - TABELA 7.

TABELA 7 - Concentrações de metais pesados do solo argentino

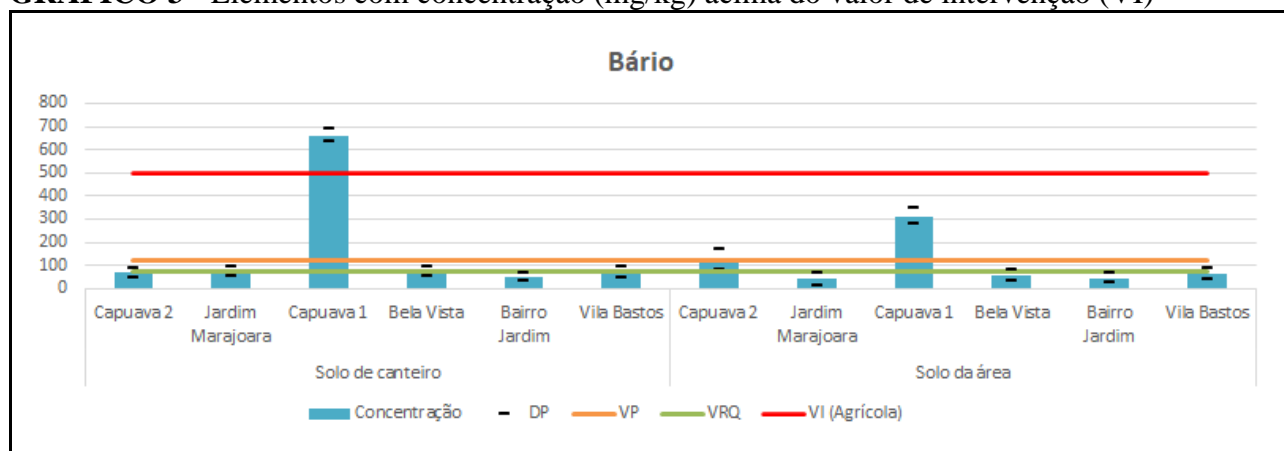
Elemento	Variação		Valor Médio	
	min.	máx.	Conc.	DP
Cr	0,60	2,16	1,28	± 0,60
Cu	20,00	676	125,05	± 185,45
Ni	5,40	20	11,63	± 4,81
Zn	9,40	116	29,19	± 30,07
Cd	16,10	688	102,43	± 195,73
Pb	40,00	220	150	± 56,48

Conc.: concentração em mg/kg; DP: desvio padrão das amostras em mg/kg

Em relação aos valores máximos, de acordo com o Decreto 831 da Lei 24051 da Argentina Cu, Zn e Pb, foram categorizados como não aceitáveis, a orientação foi monitorar cuidadosamente as horticulturas e pomares do centro urbano, considerando o risco de entrada de metal na cadeia alimentar.

Ao comparar os valores encontrados em Buenos Aires com os limites estabelecidos pela CETESB. Verifica-se que assim como Santo André o solo das horticulturas analisadas em Buenos Aires ultrapassa as concentrações para Cr, Cu, Zn e Cd ultrapassam os valores de prevenção e para Pb a concentração encontrada foi maior que o valor de intervenção.

GRÁFICO 3 - Elementos com concentração (mg/kg) acima do valor de intervenção (VI)



Conc.: concentração em mg/kg; DP: desvio padrão das amostras em mg/kg; VRQ: valor de referência de qualidade; VI: valor de intervenção

No GRÁFICO 3 consta a concentração para o bário, bem como o VRQ (em verde), VP (em laranja) e VI (em vermelho). Verifica-se que a concentração do bário ultrapassou o valor de intervenção na horta do Capuava 1. Em Pernambuco, também foi realizado um estudo no solo buscando teores de bário, no qual, foi determinado concentrações superiores aos valores de prevenção, sendo as médias observadas na Zona da Mata ($129,2 \text{ mg kg}^{-1}$), no Sertão ($111,32 \text{ mg kg}^{-1}$) e no Agreste ($52,83 \text{ mg kg}^{-1}$)^[29]. Logo a concentração de 662 mg kg^{-1} de bário na horta do Capuava 1 é um valor pontual, porém significativo.

O bário é um metal alcalino terroso de ocorrência natural no solo. Também é encontrado em quantidades traço em rochas ígneas e sedimentares^[30]. A barita é a principal fonte de obtenção de bário metálico que, juntamente com seus compostos, são usados na fabricação de diversos produtos industriais, como plásticos, vidros, cerâmicas, eletrônicos, têxteis, lubrificantes, ligas metálicas, sabão e borracha. O sulfato de bário é usado na clínica médica como contraste em radiografias^[31].

O bário não é um elemento essencial ao ser humano. A toxicidade do metal é produzida pelo cátion livre e pela solubilidade, os compostos solúveis são mais tóxicos que os insolúveis, como o sulfato de bário^[30]. A principal via de exposição da população geral é a ingestão de água e alimentos. A ingestão de pequenas quantidades de bário ($0,7 \text{ mg/L} - 1 \text{ mg/L}$) em um curto período pode provocar vômito, cólica estomacal, diarreia, dificuldade respiratória, alteração da pressão sanguínea, adormecimento da face e debilidade muscular. A ingestão de altas quantidades de compostos de bário ($< 1 \text{ mg/L}$) solúveis em água ou no conteúdo estomacal pode causar alterações no ritmo cardíaco e paralisia, e levar a óbito se não houver tratamento^[31].

Os mecanismos de absorção, distribuição e excreção, bem os mecanismos de toxicidade do bário ainda não foram totalmente elucidados, mas o efeito predominante de compostos de bário solúveis em água ou no estômago é a hipocalcemia, pois a presença de bário no plasma sanguíneo diminui a concentração de potássio, podendo resultar em taquicardia ventricular, hipertensão ou hipotensão arterial, fraqueza muscular e paralisia. Associados aos efeitos da hipocalcemia podem ocorrer efeitos gastrointestinais como vômitos, diarreia e cólicas abdominais. Vários pesquisadores analisaram se a exposição a baixas concentrações de bário pode afetar o sistema cardiovascular^[32].

De acordo com a Priority List of Hazardous Substances – CERCLA – publicada pela Agency for Toxic Substances e Disease Registry^[30], o bário é classificado como 109ª substância que apresenta significativo potencial risco à saúde humana devido aos seus efeitos tóxicos.

7. CONCLUSÃO

Os solos das hortas urbanas estudadas apresentaram em sua maioria valores de EPTs acima dos valores de referência de qualidade estabelecidos pela CETESB, exceto para Co, Ni, Mo e Sb. Além disso, valores acima do valor de prevenção foram observados para Zn, As, Se, Pb e Cd e acima do valor de intervenção agrícola para Ba. As áreas no entorno do Polo Petroquímico de Capuava foram as que apresentaram, de maneira geral, teores elevados de EPTs. Assim sendo, é necessário monitoramento dos alimentos produzidos nestas áreas, pois podem oferecer riscos à saúde humana devido à presença de EPTs no solo.

Este trabalho faz parte de um projeto de extensão que visa monitorar a qualidade de hortas urbanas da região de Santo André, além do estudo do solo foi produzido um guia ilustrado de orientações sobre segurança alimentar com foco na horticultura urbana em folhas e legumes para horticultores. Neste guia, os horticultores podem encontrar orientações sobre as particularidades de cuidados com plantio em centro urbano e recomendações gerais de higiene e saúde.

8. REFERÊNCIAS

1 - 7º CONGRESSO LUSO BRASILEIRO PARA O PLANEJAMENTO URBANO, REGIONAL, INTEGRADO E SUSTENTÁVEL. CONTRASTES, CONTRADIÇÕES E COMPLEXIDADES., Macapá. **Os benefícios da agricultura urbana e periurbana para a sustentabilidade da cidade de Macapá-AP:** Melo, L. P. Maceió: Pluris, 2016. Disponível em:

<https://fau.ufal.br/evento/pluris2016/files/Tema%204%20-%20Planejamento%20Regional%20e%20Urbano/Paper1342.pdf>. Acesso em: 03 mar. 2021.

2 - **O PRODUTOR PERGUNTA, A EMBRAPA RESPONDE.** Brasília, Df: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.

3 - SOCIEDADE BRASILEIRA DE CONGRESSO ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL, 47., 2009, Rio de Janeiro. **Agricultura Urbana: alternativa para aliviar a fome e para a educação ambiental.** Porto Alegre: Sober, 2009. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/662290/1/2009255.pdf>. Acesso em: 06 mar. 2021.

4 - PORTARIA Nº 467, DE 7 DE FEVEREIRO DE 2018. Publicado em: 09/02/2018 | Edição: 29 | Seção: 1 | Página: 64 Órgão: Ministério do Desenvolvimento Social / Gabinete do Ministro. Documento assinado digitalmente conforme MP nº 2.200-2 de 24/08/2001, que institui a Infraestrutura de Chaves Públicas Brasileira - ICP-Brasil.

5 - RUDGE RAMOS ONLINE (org.). **Diadema e São Bernardo investem em 52 hortas urbanas:** produção de legumes, hortaliças e ervas medicinais é feita sem agrotóxicos. Produção de legumes, hortaliças e ervas medicinais é feita sem agrotóxicos. 2015. Disponível em: <http://www.metodista.br/rroonline/noticias/cidades/2015/04/hortas-urbanas-geram-renda-e-alimentacao-saudavel-as-comunidades>. Acesso em: 15 abr. 2021.

6 - ROSTICHELLI, Michele. **Entre a Terra e o Asfalto: A Região Metropolitana de São Paulo no contexto da Agricultura Urbana.** 2013. 187 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geografia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. Disponível em: https://teses.usp.br/teses/disponiveis/8/8136/tde-24042014-120105/publico/2013_MicheleRostichelli_VCorr.pdf. Acesso em: 03 mar. 2021.

7 - MAAS, Larissa; MALVESTITI, Rosane; GONTIJO, Leila Amaral. O reflexo da ausência de políticas de incentivo à agricultura urbana orgânica: um estudo de caso em duas cidades no Brasil. **Cadernos de Saúde Pública: DESAFIOS PARA A AGRICULTURA URBANA ORGÂNICA**, [S.L.], v. 36, n. 8, p. 1-12, fev. 2020. Mensal. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0102-311x00134319>.

8 - SOUZA, Ana Kely Rufino; MORASSUTI, Claudio Yamamoto; DEUS, Warley Batista de. POLUIÇÃO DO AMBIENTE POR METAIS PESADOS E UTILIZAÇÃO DE VEGETAIS COMO BIOINDICADORES. **Acta Biomédica Brasiliensia**, [S.L.], v. 9, n. 3, p. 95, 15 dez. 2018. Universidade Iguacu - Campus V. <http://dx.doi.org/10.18571/acbm.189>.

9 - Embrapa **AGRICULTURA URBANA**. Planaltina, Df: Embrapa, n. 48, jun. 2002. Disponível em: https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CPAC-2009/22469/1/doc_48.pdf. Acesso em: 11 mar. 2021.

10 - SILVA, Evandro Barbosa da. **Teores de elementos potencialmente tóxicos em solos de uma bacia hidrográfica e avaliação de risco à saúde humana**. 2013. 92 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências: Solos e Nutrição de Plantas, Universidade de São Paulo. Disponível em: https://teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11140/tde-26072013-112631/publico/Evandro_Barbosa_da_Silva.pdf. Acesso em: 15 abr. 2021.

11 - Pedron, A. F, Dalmolin, S. D. **SOLOS URBANOS**. Santa Maria: Ciência Rural, v. 34, n. 5, p.1647-1653, 2004. Universidade Federal de Santa Maria. Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=33134553>. Acesso em: 15 mar. 2021.

12 - **SILVA**, Deborah Cristina Crominski da. **DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM AMOSTRAS DE SOLO POR EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM E ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**. 2018. 149 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2018. Disponível em: https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/3751/1/PG_PPGEQ_M_Silva%2C%20Deborah%20Cristina%20Crominski%20da_2018.pdf

13 - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (DD N° 195-2005-E, DE 23.11.2005): Valores orientadores para solo e água subterrânea. São Paulo: Qualidade do Solo, 2001.

Disponível em:

<https://cetesb.sp.gov.br/solo/valores-orientadores-para-solo-e-agua-subterranea/>. Acesso em: 01 fev. 2021.

14 - **SKOOG**, WEST, HOLLER, CROUCH, Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo - SP, 2006.

15 - GERVASIO, Ana Paula G.; LAVORANTE, André F.; MORAES, Maria Carolina B.; GINÉ, Maria Fernanda; MIRANDA, Carlos E. S.; CARRILHO, Emanuel. **Eletroforese capilar acoplada à espectrometria com plasma: uma ferramenta eficiente para a especiação.**

Química Nova, [S.L.], v. 26, n. 1, p. 65-74, jan. 2003. FapUNIFESP (SciELO).

<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422003000100013>.

16 - **ATKINS**, P.W.; JONES, Loretta. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3.

17 - FREITAS, Paula Cristiana de; CARVALHO, Rui Miguel de; SILVA, Jesse Severo Azevedo; PRADO, Thiago; DUARTE, Elis Regina; FRESCURA, Vera L. A.; CHAVES, Eduardo S.

ULTRASOUND-ASSISTED EXTRACTION FOR COLORIMETRIC DETERMINATION OF IRON IN SOIL: a comparison with inductively coupled plasma mass spectrometry. Química Nova, [S.L.], v. 38, n. 4, p. 570-574, 2015. GN1 Genesis Network.

<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150021>

18 - CONGRESSO BRASILEIRO DE HISTÓRIA ECONÔMICA, 11., 2015, Santo André. **ASPECTOS HISTÓRICOS E GEOGRÁFICOS DA INDUSTRIALIZAÇÃO DE SANTO ANDRÉ.** Vitória, Es: Ufes, 2015. 30 p. Disponível em:

http://www.abphe.org.br/arquivos/2015_josue_catharino_ferreira_-aspectos-historicos-e-geograficos-da-industrializacao-de-santo-andre.pdf. Acesso em: 15 fev. 2021.

19 - SANTO ANDRÉ. PREFEITURA DE SANTO ANDRÉ. (org.). **Panorama da Pobreza em Santo André.** 2015. Secretaria de Inclusão e Assistência Social - SIAS. Disponível em:

<http://www.santoandre.sp.gov.br/pesquisa/ebooks/370221.PDF>. Acesso em: 03 fev. 2021.

20 - A DESINDUSTRIALIZAÇÃO do ABC. 2021. Folha do ABC. Disponível em: <http://www.folhadoabc.com.br/index.php/secoes/item/17831-a-desindustrializacao-do-abc><https://www2.santoandre.sp.gov.br/index.php/institucional-sedu-2/43-cidade-de-santo-andre/93-historia-de-santo-andre>. Acesso em: 28 maio 2021.

21 SANTO ANDRÉ. ESCRITO POR PREFEITURA DE SANTO ANDRÉ. (org.). **História de Santo André**. 2013. Disponível em: <https://www2.santoandre.sp.gov.br/index.php/institucional-sedu-2/43-cidade-de-santo-andre/93-historia-de-santo-andre>. Acesso em: 15 mar. 2021.

22 - FREIRE, Bruna M.; PEDRON, Tatiana; LANGE, Camila N.; SANCHES, Livia R.; BARCELOS, Gustavo R. M.; P. FILHO, Walter R.; BATISTA, Bruno L. **CALIBRATION FOR THE DETERMINATION OF 19 TRACE ELEMENTS IN SERUM AND URINE. TOXICOLOGICAL & ENVIRONMENTAL CHEMISTRY**, [S.L.], v. 100, n. 4, p. 395-412, 21 abr. 2018. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/02772248.2018.1537397>.

23 - Colzato, Marina. **ESALQ/USP** (org.). **Preparo de amostras para análise elementar aplicado a estudos agroambientais**: Disponível em: <https://sites.usp.br/cmaa/preparo-de-amostras-para-analise-elementar-aplicado-a-estudos-agroambientais/>. Acesso em: 28 abr. 2021.

23 - D'AGOSTINHO, Adriana; FLUES, Marlene. Determinação do coeficiente de distribuição (Kd) de benzo(a)pireno em solo por isotermas de sorção. **Química Nova**, [S.L.], v. 29, n. 4, p. 657-661, jul. 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422006000400006>.

24 - SOUZA, Felipe de Moura; PANIZ, Fernanda Pollo; PEDRON, Tatiana; SANTOS, Mauro Coelho dos; BATISTA, Bruno Lemos. **A high-throughput analytical tool for quantification of 15 metallic nanoparticles supported on carbon black**, Heliton [S.L.], v. 5, n. 3, p. 013-081, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01308>.

25 - Batista, B. L., J. L. Rodrigues, L. Tormen, A. J. Curtius, and F. Barbosa. Jr. 2009. **Reference Concentrations for Trace Elements in Urine for the Brazilian Population Based on q-ICPMS with a Simple Dilute-and-Shoot Procedure**. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 20 (8):1406–13. doi:10.1590/S0103-50532009000800004.

26 - PICOLOTO, Rochele Sogari. **DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SOLO POR ICP-MS APÓS VOLATILIZAÇÃO EMPREGANDO COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS**. 2011. 94 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rs, 2011. Disponível em:

<https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/10484/PICOLOTO%2c%20ROCHELE%20SOGARI.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 28 maio 2021.

27 - BRITO, Natilene Masquita, et al Pesticidas: **VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS: ESTRATÉGIA E DISCUSSÃO** R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, v. 13, jan./dez. 2003 129 Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, v. 13, p. 129-146, jan./dez. 2003 DOI: <http://dx.doi.org/10.5380/pes.v13i0.3173>

28 - LEMOS, Mara Magalhães Gaeta. **Valores Orientadores de Prevenção para a proteção da qualidade do solo e das águas subterrâneas**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 35., 2015, São Paulo. (CBSC2015_Valor de Prevenção). São Paulo: O Solo e Suas Funções, 2015. p. 1-4. Disponível em: <https://www.sbcs.org.br/cbcs2015/arearestrita/arquivos/773.pdf>. Acesso em: 18 jul. 2021.

29 - BIONDI, Caroline Miranda; NASCIMENTO, Clístenes Williams Araújo do; NETA, Adelazil de Brito Fabricio. Teores naturais de bário em solos de referência do estado de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [S.L.], v. 35, n. 5, p. 1819-1826, out. 2011. Fap UNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-06832011000500036>.

30 - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY [ATSDR]. Toxicological profile for barium and barium compounds. Atlanta, 2007. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp24.pdf>. Acesso em: 18 jul. 2021.

31 - CETESB. **Ficha de informação toxicológica: bário. BÁRIO**. 2017. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Bario.pdf>. Acesso em: 18 jul. 2021.

32 - SAVAZZI, Eduardo Angelino. **Determinação da presença de Bário, Chumbo e Crômio em amostras de água subterrânea coletadas no Aquífero Bauru**. 2008. 21 f. Tese (Doutorado) - Curso de Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008. Disponível em:

<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/60/60134/tde-04062009-164102/publico/tese.pdf>. Acesso em: 18 jul. 2021.

33 - EPA - United States Environmental Protection Agency. **MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, SOILS, AND OILS**. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>. Acesso em: 09 jul. 2021.

34 - LINGE, K. L.; JARVIS, K. E. Quadrupole ICP-MS: **Introduction to Instrumentation, Measurement Techniques and Analytical Capabilities**. Geostandards and research geoanalytical, 33 (2009) 445 – 467

35 - EFSA on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); **Scientific Opinion on the risks for animal and public health related to the presence of Alternaria toxins in feed and food**. EFSA Journal 2011;9(10):2407. [97 pp.] doi: 10.2903/j.efsa.2011.2407. Available online: www.efsa.europa.eu/efsajournal

36 - **RIESGO POR METALES PESADOS EN HORTICULTURA URBANA**. Buenos Aires - Argentina: Programa Prohuerta (Inta), 2005. 1 Cátedra de Edafología, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/237647819_Riesgo_por_metales_pesados_en_horticultura_urbana. Acesso em: 20 jul. 2021.

37 - CANADA, Government Of. **TILL-4: Certificate of Analysis**. Disponível em: <https://www.nrcan.gc.ca/our-natural-resources/minerals-mining/mining-resources/till-1-till-2-till-3-and-till-4-certificate-analysis/8137>. Acesso em: 21 jul. 2021.

ANEXO A

Relatório Estabelecendo os Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo (DD nº 195-2005-E, de 23.11.2005)

VALORES ORIENTADORES PARA SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA NO ESTADO DE SÃO PAULO 2014 (A)

Substância	CAS Nº	Solo (mg kg ⁻¹ peso seco)					Água Subterrânea (µg L ⁻¹)
		Valor de Referência Qualidade	Valor de Prevenção	Valor de Intervenção (VI)			
		(VRQ)	(VP)	Agrícola	Residencial	Industrial	VI
INORGÂNICOS							
Antimônio ⁽¹⁾	7440-36-0	<0,5	2	5	10	25	5
Arsênio ⁽¹⁾	7440-38-2	3,5	15	35	55	150	10
Bário	7440-39-3	75	120	500	1300	7300	700
Boro	7440-42-8	-	-	-	-	-	2400
Cádmio	7440-43-9	<0,5	1,3	3,6	14	160	5
Chumbo	7439-92-1	17	72	150	240	4400	10
Cobalto ⁽¹⁾	7440-48-4	13	25	35	65	90	70
Cobre ⁽²⁾	7440-50-8	35	60	760	2100	10000 ^(a)	2000
Crômio total ⁽¹⁾	7440-47-3	40	75	150	300	400	50
Crômio hexavalente	18540-29-9	-	-	0,4	3,2	10	-
Mercúrio	7439-97-6	0,05	0,5	1,2	0,9	7	1
Molibdênio	7439-98-7	<4	5	11	29	180	30
Níquel ⁽²⁾	7440-02-0	13	30	190	480	3800	70
Nitrato (como N)	14797-55-8	-	-	-	-	-	10000
Prata ⁽¹⁾	7440-22-4	0,25	2	25	50	100	50
Selênio	7782-49-2	0,25	1,2	24	81	640	10
Zinco	7440-66-6	60	86	1900	7000	10000 ^(a)	1800

(1): Mantidos os valores orientadores da Resolução CONAMA 420/2009.

(2): Mantidos os valores de prevenção da Resolução CONAMA 420/2009.

(3): Substâncias que não constam da planilha CETESB (versão maio de 2013).

(4): Mantidos os valores de intervenção da Resolução CONAMA 420/2009.

(5): Somatória dos congêneres 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 para investigação confirmatória; na investigação detalhada a lista de congêneres deve ser ampliada.

(6): Valores derivados com as propriedades do óxido de tributil (CAS nº 56-35-9).

(a): Adotado valor limite de 1% do peso seco do solo (10.000 mg kg⁻¹).

(b): Somatória dos isômeros ou metabólitos.

(c): Somatória de endossulfan e sais.

Obs.: Na determinação de substância inorgânica no solo, para a digestão ácida, seguir as recomendações dos métodos 3050 e 3051 (USEPA-SW-846), ou procedimento equivalente, exceto para mercúrio.

(A) Tabela publicada no Anexo Único da DD 45/2014/E/C/I, de 20 de fevereiro de 2014;

(B) VI para água subterrânea do carborfuran retificado pela DD 330/2014/E/C/I, de 05 de novembro de 2014.



Disponível em:

<<https://cetesb.sp.gov.br/solo/wp-content/uploads/sites/18/2014/12/valores-orientadores-nov-2014.pdf>>

ANEXO B

Orientações sobre segurança alimentar com foco na Horticultura Urbana,
Código do projeto: PJ015-2020



Realização:

FOLHoSA

*Grupo de extensão em orientações sobre segurança alimentar com
foco em folhas e legumes da horticultura de Santo André*



Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/350996445_Orientacoes_sobre_seguranca_alimentar_com_foco_na_Horticultura_Urbana>