

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

GABRIELA PAUPITZ MENDES

**ESTIMATIVA DA EXTENSÃO SUPERFICIAL DA CONTAMINAÇÃO POR
CHUMBO (Pb) NO SOLO EM UMA UNIDADE DE CONSERVAÇÃO DE
PROTEÇÃO INTEGRAL NO MUNICÍPIO DE SÃO PAULO**

São Paulo

2023

**ESTIMATIVA DA EXTENSÃO SUPERFICIAL DA CONTAMINAÇÃO POR
CHUMBO (Pb) NO SOLO EM UMA UNIDADE DE CONSERVAÇÃO DE
PROTEÇÃO INTEGRAL NO MUNICÍPIO DE SÃO PAULO**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
Doutora em Ciência.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Claudio Augusto Oller
do Nascimento

São Paulo

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 11 de janeiro de 2024

Assinatura do autor:

Gabriela Paupitz

Assinatura do orientador:

Clara do Carmo

Catologação-na-publicação

Mendes, Gabriela Paupitz

Estimativa da extensão superficial da contaminação por chumbo (Pb) no solo em uma unidade de conservação de proteção integral no município de São Paulo / G. P. Mendes -- versão corr. -- São Paulo, 2024.

145 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Química.

1.Área de tiro ao alvo 2.Poluição 3.Amostragem multi-incremento
4.Planejamento sistemático 5.Bioacessibilidade I.Universidade de São Paulo.
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Nome: MENDES, Gabriela Paupitz

Título: Estimativa da extensão superficial da contaminação por chumbo (Pb) no solo em uma unidade de conservação de proteção integral no município de São Paulo

Tese apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutora em Ciências

Aprovada em 22/11/2023

Banca Examinadora

Prof. Dr. Claudio A. O. do Nascimento

Instituição: Escola Politécnica - USP

Julgamento: Aprovada

Profa. Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues

Instituição: Escola de Engenharia de São Carlos - USP

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Externo

Julgamento: Aprovada

Dra. Monica Machado Stuermer

Instituição: Escola Politécnica - Externo

Julgamento: Aprovada

Dra. Carolina Afonso Pinto

Instituição: PMSP - Externo

Julgamento: Aprovada

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos pais,
Sueli e Edison,
que fizeram (e fazem) tudo por mim.

Ao meu esposo, Luciano,
que me faz rir todos os dias.

Aos meus filhos, Miguel e Laura,
que dividiram a minha atenção
no início de suas vidas
com a execução desse trabalho.

Todo o meu amor é de vocês, para sempre!

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

Ao meu amado esposo, Luciano, por todo o companheirismo e compreensão, e por ter topado a aventura de coletar todas as amostras deste trabalho comigo! Obrigada por estar sempre presente, junto com Miguel e Laura, nossos tesouros.

À minha família, em especial aos meus pais, Sueli D. Paupitz e Edison T. Mendes, que cuidaram dos meus pequenos para que esse trabalho pudesse ser concluído, além de tantas outras ajudas; e ao meu irmão, Lucas, que esteve com nossos pais enquanto eu não estava, e depois acompanhou de perto o início desse projeto.

Aos amigos que partilharam dessa caminhada, sobretudo Lélia, Rayanne, Luana e Larissa. Agradeço toda a ajuda (em campo, no laboratório, e virtualmente), troca de experiências, revisões de texto e palavras de incentivos para finalizar essa etapa.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho, que me acompanhou desde o mestrado, e depois me acolheu novamente, quando retornei à UFRN. À minha querida coorientadora, Dra. Marilda M. G. R. Vianna (*in memoriam*), que tanto me ensinou e estimulou, sempre determinada a passar seu conhecimento adiante. Tenho certeza de que se alegraria demais em ver até onde cheguei! E ao meu orientador, Prof. Dr. Claudio A. O. do Nascimento, que possibilitou que essa pesquisa acontecesse.

Ao João Fiori e ao Paulo Rocha, da empresa Essencis Technology, por permitirem que eu usasse o equipamento portátil e compartilhem o conhecimento a respeito da técnica; ao setor administrativo do Horto Florestal, pela parceria; e ao Prof. Vicente de Aquino Neto, que ajudou na definição da pesquisa.

A todos aqueles, que de alguma forma, contribuíram para a realização desse trabalho e estiveram junto comigo nessa caminhada: muito obrigada!

RESUMO

Mendes, Gabriela Paupitz. Estimativa da extensão superficial da contaminação por chumbo (Pb) no solo em uma unidade de conservação de proteção integral no município de São Paulo. 2023. 145 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

O chumbo (Pb) presente em solo superficial pode causar riscos ecológicos e à saúde humana. Concentrações elevadas de Pb já foram reportadas no solo de áreas onde há prática de tiro ao alvo nos Estados Unidos, Canadá, Coréia, Holanda, Dinamarca, Suécia, Finlândia e Reino Unido. No Brasil, existem 1112 empresas ativas registradas como atividade de clube de tiro. Entretanto, poucos estudos no país referem-se à contaminação no solo causada pela presença de Pb e outros metais provenientes dessa atividade. O objetivo geral deste trabalho foi estimar a extensão da contaminação por Pb no solo da área de estudo, que é classificada como uma unidade de conservação de proteção integral, e hoje faz parte do Horto Florestal (São Paulo/SP). Amostras de solo, discretas e multi-incremento, foram coletadas, preparadas e analisadas por duas técnicas: após digestão, por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e por fluorescência de raios X com um equipamento portátil (pXRF). A concentração máxima de Pb obtida para o solo superficial (0-5 cm) foi de $8074,51 \pm 592,13 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto para o solo subsuperficial (5-25 cm) foi de $4384,31 \pm 111,78 \text{ mg kg}^{-1}$. A bioacessibilidade do Pb apresentou valor médio de $56,22 \pm 6,69\%$ e correlação positiva ($r = 0,87$) com a concentração de Pb na área. As concentrações de arsênio (As) e Pb também apresentaram correlação positiva ($r = 0,8$), o que indica que o As também é proveniente da munição utilizada. Os indicadores de poluição apontaram um nível de contaminação muito alto e foi verificado um enriquecimento extremo de Pb no solo. O software *Visual Sample Plan* (VSP) foi utilizado para o planejamento amostral e análise dos resultados, a partir de uma base estatística. Não se tem conhecimento de outros trabalhos publicados no Brasil com a metodologia aplicada neste trabalho, voltada para o estudo da contaminação no solo por uso de munição.

Palavras-chave: Área de tiro ao alvo. Poluição. Amostragem multi-incremento. Planejamento sistemático. Bioacessibilidade.

ABSTRACT

Mendes, Gabriela Paupitz. Estimative of the surface extent of lead (Pb) contamination in the soil in an environmental conservation area in the city of São Paulo. 2023. 145 f. Thesis (Doctor in Science) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

Lead (Pb) present in surface soil can cause ecological and human health risks. High concentrations of Pb have been reported in shooting ranges in the United States, Canada, Korea, the Netherlands, Denmark, Sweden, Finland, and the United Kingdom. In Brazil, there are 1112 active companies registered as “shooting club activities”. However, few studies refer to soil contamination caused by the presence of Pb and other metals from ammunition. The main objective of this work was to estimate the extent of Pb contamination in the study area, which is classified as an environmental conservation area, and part of the Horto Florestal park (São Paulo/SP). Discrete and multi-increment soil samples were collected, prepared, and analyzed by two techniques: after digestion, by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and by X-ray fluorescence, with a portable equipment (pXRF). The maximum Pb concentration obtained for the surface soil (0-5 cm) was $8074.51 \pm 592.13 \text{ mg kg}^{-1}$, while for the subsurface soil (5-25 cm) it was $4384.31 \pm 111.78 \text{ mg kg}^{-1}$. The Pb bioaccessibility presented an average value of $56.22 \pm 6.69\%$ and a positive correlation ($r = 0.87$) with the concentration of Pb in the area. Arsenic (As) and Pb concentrations also showed a positive correlation ($r = 0.8$), which indicates that As also comes from the ammunition used. Pollution indicators showed a very high level of contamination and an extreme enrichment of Pb in the soil. The Visual Sample Plan (VSP) software was applied for sample planning and results' analysis, based on statistical calculations. There is no knowledge of other studies published in Brazil using the methodology applied in this work, which focused on soil contaminated by shooting activities.

Keywords: Shooting area. Pollution. Multi-increment sampling. Systematic planning. Bioaccessibility

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagem do solo da área com estilhaços de pratos (em preto e laranja) e parte dos cartuchos (cilindros da cor cinza) utilizados durante a prática de tiro ao alvo.	23
Figura 2 – Trajetórias dos diferentes materiais resultantes da prática de tiro ao alvo... 24	24
Figura 3 – Posição e ângulos dos tiros.	24
Figura 4 – Vista lateral do percurso do prato após o lançamento.	25
Figura 5 – Visão em planta da área de queda dos projéteis.....	25
Figura 6 – Possíveis interações do Pb^{2+} no solo.....	32
Figura 7 – a) Diagrama de distribuição das espécies de chumbo em relação ao pH e b) Diagrama de Pourbaix para o chumbo em água.	34
Figura 8 – Resultados possíveis para o teste de hipóteses.....	41
Figura 9 – Localização da área de estudo.....	47
Figura 10 – Vista aérea do Polo Ecocultural e as canchas, com destaque em amarelo da área permitida para acesso ao público.	48
Figura 11 – Vista do Polo Ecocultural, de dentro da cancha 1.....	49
Figura 12 – <i>Trap house</i> em (a) vista frontal; com destaque (b) para o ponto de saída dos pratos e (c) vista lateral.....	49
Figura 13 – Foto na cancha 1, tirada da posição do atirador.	50
Figura 14 – Postes com cortina para contenção dos projéteis de chumbo, em uma área de tiro da modalidade Trap.....	50
Figura 15 – Área do Parque Estadual Alberto Löfgren (Horto Florestal), com marcação em vermelho da área conhecida contaminada com chumbo.	52
Figura 16 – Imagens do vale na área de estudo, onde (a) é a vista a partir da cancha 1; (b) mostra declive suave ondulado, com vista da comunidade ao fundo; (c) é uma imagem de dentro da mata; (d) foi tirada do topo do declive; (e) é a indicação de onde as imagens foram tiradas.	53
Figura 17 – mapa topográfico da área de estudo.....	54
Figura 18 – Áreas aproximadas onde foram realizadas as campanhas 1, 2 e 3 de coleta de amostras de solo superficial.....	63
Figura 19 – Equipamentos para coleta das amostras de solo: (a) trado holandês, (b) trado com anel cilíndrico e (c) pá para raspagem de solo superficial.....	64
Figura 20 – Resumo das informações de cada campanha de coleta de solo.	65

Figura 21 – Pontos de coleta da primeira campanha, nas profundidades 0-20 cm e 20- 40 cm, totalizando 22 amostras.	66
Figura 22 – Pontos de coleta da segunda campanha, nas profundidades 0-5 cm e 5-10 cm, totalizando 62 amostras. O ponto S indica a posição do atirador.	67
Figura 23 – Pontos de coleta da terceira campanha, nas profundidades 0-5 cm e 5-25 cm, totalizando 196 amostras. Coordenadas indicadas em UTM.	70
Figura 24 – Amostras de solo coletadas na área de estudo: (a) Campanha 1, 0-20 cm e 20-40 cm de profundidade; (b) Campanha 2, 0-5 cm e 5-10 cm de profundidade; (c) Campanha 3, 0-5 cm de profundidade; e (d) Campanha 3, 5-25 cm de profundidade...	71
Figura 25 – Processo de formação das amostras multi-incremento (MI) para a profundidade de 5-25 cm (passos 1 a 4) e etapas do tratamento (passos 5 a 8).	72
Figura 26 – Diagrama triangular textural para análise granulométrica.	76
Figura 27 – Etapas do processo de digestão das amostras (a - e) até a análise por ICP-OES (f).	77
Figura 28 – Equipamento de fluorescência de raios X portátil (pXRF) analisando (a) amostra bruta, manualmente e (b) amostra tratada, no suporte.	79
Figura 29 – Gráfico de precipitação (mm) média mensal para o período de 2010 a 2023.	85
Figura 30 – (a) Área de estudo e direção (b) média mensal e(c) máxima mensal dos ventos.	87
Figura 31 – Concentração de Pb estimada por interpolação com krigagem ordinária em a) 0-5 cm, amostras brutas; b) 0-5 cm, amostras tratadas; c) 5-10 cm, amostras brutas; d) 5-10 cm, amostras tratadas e os respectivos gráficos Q-Q.	97
Figura 32 – Distâncias observadas em relação à posição do atirador (ponto S) para valores de concentração relativa baixa, intermediária e alta.	98
Figura 33 – Gráficos box-plot para cada conjunto de dados comparando amostras tratadas versus brutas, nas seguintes profundidades: a) campanha 1, 0-20 cm; b) campanha 1, 20-40 cm; c) campanha 2, 0-5 cm e d) campanha 2, 5-10 cm.	99
Figura 34 – Esquema representativo da área de estudo com foco na região de queda dos projéteis e distâncias alcançadas pelos pratos; destaque sombreado para a área de coleta das amostras na campanha 3.	102
Figura 35 - Curva de regressão para ajuste do equipamento de campo (pXRF).	104
Figura 36 – Extensão da contaminação de Pb para o solo superficial (0-5 cm), a partir da análise por (a) ICP-OES e (b) pXRF. VI Residencial: 240 mg kg ⁻¹ (CETESB, 2021).	109

Figura 37 – Extensão da contaminação de Pb para o solo subsuperficial (5-25 cm), a partir da análise por (a) ICP-OES e (b) pXRF. VI Residencial: 240 mg kg ⁻¹ (CETESB, 2021).....	110
Figura 38 – Dados de concentração de arsênio (As) versus concentração de chumbo (Pb) para as profundidades de coleta em 0-5 cm e 5-25 cm, com as barras de erro referentes às análises de As. VP: valor de prevenção; VRQ: valor de referências de qualidade.	116
Figura 39 – Dados de concentração de antimônio (Sb) versus concentração de chumbo (Pb) para as profundidades de coleta em 0-5 cm e 5-25 cm, com as barras de erro referentes às análises de Sb. VP: valor de prevenção; VRQ: valor de referência de qualidade.....	118
Figura 40 - Concentração no solo para a) e b) arsênio (As) e c) e d) antimônio (Sb).	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de Referência de Qualidade (VRQ), Valores de Prevenção (VP) e Valores de Intervenção (VI) para algumas substâncias químicas no solo.....	30
Tabela 2 – Resumo dos indicadores de poluição do solo.	46
Tabela 3 – Documentos analisados para a elaboração do modelo conceitual da área de estudo.....	62
Tabela 4 – Parâmetros utilizados para o planejamento amostral da campanha 3.....	69
Tabela 5 – Parâmetros instrumentais do ICP-OES utilizados para determinação de chumbo nas amostras.....	78
Tabela 6 – Classificação do índice de risco ecológico.	81
Tabela 7 – Classificação do risco de poluição.....	82
Tabela 8 – Classificação do nível de contaminação.	82
Tabela 9 – Categorias de nível de enriquecimento no solo.	83
Tabela 10 – Modelo conceitual da área.	84
Tabela 11 – Caracterização do solo.	88
Tabela 12 – Amostras de solo das campanhas 1 e 2 analisadas por pXRF e ICP-OES e erro associado ao tratamento.	90
Tabela 13 – Resultados da análise por pXRF das amostras brutas de solo coletadas na campanha 1 para a concentração de chumbo (mg kg^{-1}), tanto na área de referência (pontos Ref 1 - Ref 3) quanto na cancha 1 (pontos 1-8), em duas profundidades: 0-20 cm e 20-40 cm.	91
Tabela 14 – Resultados da análise por pXRF das amostras de solo tratadas coletadas na campanha 1 para a concentração de chumbo (mg kg^{-1}), tanto na área de referência (pontos Ref 1 - Ref 3) quanto na cancha 1 (pontos 1-8), em duas profundidades: 0-20 cm e 20-40 cm.	92
Tabela 15 – Resultados da concentração de chumbo (mg kg^{-1}) pela análise por pXRF das amostras de solo brutas coletadas na campanha 2, em duas profundidades: 0-5 cm e 5-10 cm.	94
Tabela 16 – Resultados da concentração de chumbo (mg kg^{-1}) pela análise por pXRF das amostras de solo tratadas coletadas na campanha 2, em duas profundidades: 0-5 cm e 5-10 cm.	95
Tabela 17 – Dados dos testes de hipóteses referentes aos conjuntos de amostras de solo coletados nas campanhas 1 e 2, em ambas as profundidades.....	100

Tabela 18 – Dados para cálculo da curva de regressão para ajuste do equipamento de campo (pXRF), a partir dos valores de referência (amostras de solo analisadas por ICP-OES).	103
Tabela 19 – Resultados das análises por ICP-OES para a concentração de Pb nas amostras MI da campanha 3, solo coletado na profundidade 0-5 cm.	105
Tabela 20 – Resultados das análises por ICP-OES para a concentração de Pb nas amostras MI da campanha 3, solo coletado na profundidade 5-25 cm.	105
Tabela 21 – Resultados das análises por pXRF para a concentração de Pb nas amostras MI da campanha 3, solo coletado na profundidade 0-5 cm.	106
Tabela 22 – Resultados das análises por pXRF para a concentração de Pb nas amostras MI da campanha 3, solo coletado na profundidade 5-25 cm.	107
Tabela 23 – Resumo dos valores de concentração de Pb nas amostras de solo a partir das análises de ICP-OES e pXRF.	107
Tabela 24 – (a) Resultados dos ensaios de bioacessibilidade in vitro (IVBA) e (b) dados de caracterização das amostras de solo.	112
Tabela 25 – Resultados de concentração de arsênio (As) no solo a partir de análises por ICP-OES nas amostras MI da campanha 3.	115
Tabela 26 – Resultados de concentração de antimônio (Sb) no solo a partir de análises por ICP-OES nas amostras MI da campanha 3.	117
Tabela 27 – Valores médios de concentração de As e Sb nas amostras de solo coletadas em 0-5 cm e 5-25 cm.	119
Tabela 28 – Indicadores de poluição por Pb a partir das amostras de solo da campanha 3.	121

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[Pb] - Concentração de chumbo

As - Arsênio

ATSDR - Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (do inglês: *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*)

Bi - Bismuto

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CE – Condutividade elétrica

CF - Fator de contaminação (do inglês: *contamination factor*)

CTC - capacidade de troca catiônica

Cu - Cobre

Cd - Cádmiio

Cr - Cromo

DD - Decisão de Diretoria

DQO - Objetivos de Qualidade dos Dados (do inglês: *Data Quality Objectives*)

DRX - difração de raios X

EF - Fator de enriquecimento (do inglês: *enrichment factor*)

EPI - Equipamento de proteção individual

ER - Fator de risco potencial (do inglês: *potential risk factor*)

ESALQ/USP - Laboratório de Solo, na Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo

GAC - Gerenciamento de áreas contaminadas

HPA - Hidrocarboneto policíclico aromático

IARC - Agência Internacional de Pesquisas do Câncer (do inglês: *International Agency for Research on Cancer*)

ICP-OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês: *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)

I_{geo} - Índice de geoacumulação (do inglês: *geoaccumulation index*)

IPT/USP - Instituto de Pesquisas Tecnológicas da Universidade de São Paulo

ITRC - Conselho Regulatório de Tecnologia Interestadual (do inglês: *Interstate Technology Regulatory Council*)

IVBA - Bioacessibilidade in vitro (do inglês: *in vitro bioaccessibility*)

MCA - Modelo conceitual da área

MI - Muti-incremento

MO - Matéria orgânica

Ni - Níquel

NUPEG/UFRN - Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás da Universidade Federal do Rio Grande do Norte

NUPPRAR//UFRN - Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos da Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Pb - Chumbo

PEAL - Parque Estadual Alberto Löfgren

PERI - Índice de risco ecológico potencial (do inglês: *potential ecological risk index*)

PLI - Índice de carga de poluição (do inglês: *pollution load index*)

ppb - Partes por bilhão

ppm - Partes por milhão

ppt - Partes por trilhão

PTE - Elementos potencialmente tóxicos (do inglês: *potentially toxic elements*)

pXRF - Fluorescência de raios X portátil (do inglês: *portable X-ray fluorescence*)

RAC - Código de avaliação do risco (do inglês: *risk assessment code*)

RBA - Biodisponibilidade relativa (do inglês: *relative bioavailability*)

Sb - Antimônio

SBET - Teste de extração de biodisponibilidade simplificado (do inglês: *simplified bioavailability extraction test*)

TR - fator de resposta toxicológica (do inglês: *toxic-response factor*)

UD - Unidade de decisão

UGRHI - Unidade Hidrográfica de Gerenciamento de Recursos Hídricos

US EPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês: *United States Environmental Protection Agency*)

VI - Valor de intervenção

VRQ - Valores de referência de qualidade

VSP - *Visual Sample Plan*

Zn - Zinco

SUMÁRIO

1. Introdução.....	19
1.1 Relevância do tema.....	20
1.2 Objetivos.....	21
2. Revisão Bibliográfica.....	22
2.1 A prática de tiro ao alvo: modalidade Trap.....	22
2.2 A contaminação do solo em áreas onde há uso de munição.....	26
2.2.1 Parâmetros que interferem no comportamento dos PTE.....	28
2.3 Chumbo.....	31
2.3.1 Técnicas de análise.....	36
2.3.1.1 Heterogeneidade das amostras.....	37
2.4 Outros metais: arsênio e antimônio.....	39
2.5 Planejamento Sistemático.....	39
2.5.1 Teste de Hipóteses.....	40
2.5.2 Amostragem multi-incremento.....	41
2.6 Bioacessibilidade.....	43
2.7 Indicadores de poluição.....	44
3. A área de estudo.....	46
3.1 Ocorrências de chumbo no solo.....	47
3.1.1 Cancha 1.....	48
3.1.2 O vale.....	51
3.2 Estudos anteriores.....	54
3.2.1 Avaliação ambiental do solo e da água no Clube Paulistano de Tiro.....	54
3.2.2 Análise de risco à saúde humana: avaliação da contaminação do solo e da água subterrânea e superficial por chumbo e PAH.....	57
3.2.3 Relatório consolidado de investigação ambiental, investigação detalhada, análise de risco à saúde humana e plano de intervenção - complementações exigidas pela CETESB conforme auto de infração N° 29003419.....	59
3.2.4 Informação Técnica N° 001/CAAA/2013 – Assunto: Investigação confirmatória.....	61
4. Materiais e Métodos.....	62
4.1 A construção do modelo conceitual da área.....	62
4.2 Coleta de amostras.....	63

4.2.1	Campanha 1	65
4.2.2	Campanha 2	66
4.2.3	Campanha 3	67
4.3	Tratamento das amostras	70
4.3.1	Teste de hipóteses para avaliação do tratamento das amostras	73
4.4	Caracterização do solo	73
4.4.1	Análise do pH	74
4.4.2	Umidade	74
4.4.3	Teor de matéria orgânica	75
4.4.4	Capacidade de troca de cátions.....	75
4.4.5	Condutividade elétrica.....	76
4.4.6	Análise Granulométrica.....	76
4.5	Análise por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.....	77
4.6	Análise de fluorescência de raios X.....	78
4.7	Ensaio de bioacessibilidade <i>in vitro</i> (IVBA).....	79
4.8	Indicadores de poluição	80
4.8.1	Índice de risco ecológico potencial (PERI)	81
4.8.2	Índice de geoacumulação (I_{geo}).....	81
4.8.3	Fator de contaminação (CF)	82
4.8.4	Fator de enriquecimento (EF).....	83
5.	Resultados e discussão	83
5.1	Modelo conceitual da área	83
5.2	Caracterização do solo	88
5.3	Análises de chumbo no solo	89
5.3.1	Análises iniciais por ICP-OES	89
5.3.2	Campanha 1	90
5.3.3	Campanha 2	93
5.3.4	Campanhas 1 e 2: avaliação do tratamento aplicado.....	99
5.3.5	Campanha 3	101
5.3.5.1	A prática de tiro ao alvo (modalidade Trap) na área de estudo	102
5.3.5.2	Ajuste do equipamento de análise de campo (pXRF).....	103
5.3.5.3	Análise das amostras multi-incremento	104
5.4	A extensão da contaminação na área de estudo da campanha 3	108

5.4.1	Bioacessibilidade do Pb.....	111
5.4.2	Relação entre As e Sb com o Pb na área da campanha 3	114
5.5	Indicadores de poluição	121
6.	Conclusões	123
7.	Recomendações.....	125
	Referências	126
	APÊNDICE 1	136
	APÊNDICE 2	138
	APÊNDICE 3	140
	APÊNDICE 4	142
	APÊNDICE 5	144

1. Introdução

O chumbo (Pb) presente em solo superficial pode causar riscos à saúde humana, e ocorre principalmente através da ingestão ou inalação de partículas de solo contaminado. Quando presente no organismo, pode implicar em alterações de memória, irritabilidade, fadiga, depressão, alterações psicomotoras e neuromusculares, dentre outros sintomas. No caso de crianças, pequenas concentrações de Pb podem prejudicar o desenvolvimento do cérebro e resultar em problemas de comportamento e aprendizado (MOREIRA; MOREIRA, 2004. URRUTIA-GOYES; ARGYRAKI; ORNELAS-SOTO, 2017; YAN et al., 2019). Além disso, em meio ácido, o Pb pode se dissolver e migrar através do solo e água subterrânea, contaminando vários ecossistemas (US EPA, 2005).

Esse contaminante é frequentemente encontrado em áreas onde há prática de tiro ao alvo ou treinamentos militares envolvendo o uso de munição (DINAKE et al., 2020; REIGOSA-ALONSO et al., 2021). Vale ressaltar, entretanto, que a contaminação nas áreas de tiro não está limitada somente à prática de tiro em si, mas também pode estar relacionada à disposição da munição e ao escoamento de água das chuvas, por exemplo (BROOMANDI et al., 2020).

Quando depositado no solo, o Pb pode passar por transformações físicas e químicas. A transformação física consiste na quebra dos projéteis em fragmentos menores, podendo até formar pó após atingirem o alvo. A transformação química, por sua vez, envolve a transformação do Pb metálico em novos compostos através de uma série de reações. A partir disso, ocorre a formação de compostos que podem ser absorvidos pelas plantas ou mobilizados através da água subterrânea, sob condições favoráveis de pH, umidade, teor de matéria orgânica, entre outras (DUGGAN; DHAWAN, 2007; BENNETT et al., 2007; RODRÍGUEZ-SEIJO et al., 2017).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, do inglês *United States Environmental Protection Agency*) tem como diretriz o uso de planejamento sistemático para a aquisição de dados ambientais. O processo dos Objetivos de Qualidade dos Dados (DQO, da sigla em inglês *Data Quality Objectives*) é um tipo de planejamento sistemático, que envolve o planejamento dos esforços de caracterização ambiental. O processo DQO consiste em 7 etapas, para garantir que o tipo, a qualidade e a quantidade suficiente de amostras sejam coletadas, a fim de apoiar a tomada de decisões relacionadas à situação da área de estudo com determinado nível de confiança.

O processo DQO foi abordado neste trabalho através do uso do *software Visual Sample Plan* (VSP), que é baseado mais especificamente em suas duas últimas etapas: 6) Determinação

dos critérios de desempenho ou critérios de aceitação e 7) Desenvolvimento do plano para obtenção de dados (PULSIPHER et al., 2004; US EPA, 2006). Dependendo do módulo utilizado, que varia conforme o objetivo da amostragem, o *software* fornece avaliações estatísticas dos dados importados após a coleta, com recomendações de decisão a respeito da situação da área (PULSIPHER et al., 2004).

A poluição ambiental pode ser avaliada através de alguns indicadores quantitativos e semi-quantitativos, como índice de risco ecológico potencial (PERI, do inglês *potential ecological risk index*); índice de geoacumulação (I_{geo} , do inglês *geoaccumulation index*); fator de contaminação (CF, do inglês *contamination fator*); fator de enriquecimento (EF, do inglês *enrichment fator*); código de avaliação do risco (RAC, do inglês *risk assessment code*) (KOWALSKA et al., 2016; MAZUREK et al., 2017). No método de cálculo desses indicadores são aplicados, por exemplo, valores médios de concentração de Pb no solo contaminado e também na área de referência, além de outros parâmetros que serão melhor detalhados no tópico 4 deste trabalho. O estudo da bioacessibilidade do Pb, por sua vez, permite avaliar, *in vitro*, a exposição ao Pb no meio. Os ensaios simulam o contato do solo contaminado com o suco gástrico, para verificar a quantidade de metal que se tornaria disponível para absorção intestinal (BOSSU; MENEZES; NOGUEIRA, 2020).

1.1 Relevância do tema

Estima-se que, no mundo, existam mais de 100.000 áreas de tiro, em operação ou desativadas, e um total de até 72.600 toneladas de Pb metálico depositadas no solo anualmente decorrente dessa atividade (DARLING; THOMAS, 2003; SORVARI, 2011; RODRÍGUEZ-SEIJO et al., 2017). O cenário de contaminação elevada no solo dessas áreas pode gerar riscos ecológicos e à saúde humana.

Neste trabalho, a área de estudo pertencia ao antigo Clube de Tiro do Estado de São Paulo, que operou entre 1939 e 2010. Atualmente, está localizada junto ao Parque Estadual Alberto Löfgren (Horto Florestal), no município de São Paulo, em uma região classificada como uma unidade de conservação de proteção integral (SIMA, 2018).

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) prevê o embasamento estatístico para a coleta de amostras e análise dos resultados obtidos. Portanto, neste trabalho, foi utilizada uma metodologia estatística para determinar o planejamento amostral e para a análise dos dados, com auxílio do *software* VSP. Além disso, as amostras foram analisadas por duas técnicas: fluorescência de raios X, com um equipamento portátil (pXRF), e espectroscopia

de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). O uso do pXRF para estudos de gerenciamento de áreas contaminadas (GAC) não é uma prática recorrente no Brasil, e este é o primeiro trabalho que avalia a contaminação em uma área de tiro aplicando essa tecnologia.

Avaliar a extensão da contaminação no solo superficial pode contribuir diretamente no processo de GAC, mais especificamente nas ações de remediação, a fim de reabilitar a área para determinado uso futuro. Dessa forma, a partir da integração da metodologia aplicada com as técnicas de análise, este trabalho trata de um tema relevante para o contexto de investigação da contaminação em áreas onde há atividade de tiro.

1.2 Objetivos

O objetivo principal da pesquisa foi estimar a extensão da contaminação por chumbo (Pb) no solo superficial da área do antigo Clube Paulistano de Tiro, a partir de uma abordagem estatística.

Os objetivos específicos foram:

- Apresentar o modelo conceitual da área a partir de documentos e relatórios ambientais existentes, imagens de satélite;
- Caracterizar o solo superficial da área de estudo;
- Elaborar e aplicar um planejamento amostral baseado no método de “Amostragem composta com combinação cruzada” para encontrar áreas de concentração elevada (*hot-spot*), definindo-se o número de incrementos por amostra multi-incremento;
- Realizar a análise estatística dos resultados para validação do método a partir do planejamento amostral e do tratamento das amostras;
- Comparar os resultados dos dados coletados com o equipamento de campo (pXRF) com os resultados dos dados das amostras analisadas pelo método tradicional de laboratório (ICP-OES);
- Avaliar a correlação de As e Sb com a presença de Pb na área;
- Analisar a biodisponibilidade do Pb na área;
- Avaliar o impacto da contaminação através dos indicadores: índice de risco ecológico potencial (PERI); índice de geoacumulação (I_{geo}); fator de contaminação (CF) e fator de enriquecimento (EF).

2. Revisão Bibliográfica

A seguir serão descritos os principais fundamentos e aspectos teóricos relacionados ao desenvolvimento deste trabalho. Após uma breve contextualização da prática de tiro ao alvo, será apresentada uma revisão geral a respeito da contaminação no solo de áreas onde ocorreram essa atividade. As características físicas e químicas do chumbo (Pb), principal constituinte de munições, também serão descritas, assim como as técnicas de análise desse metal. Além disso, alguns trabalhos que estudaram indicadores de poluição e a bioacessibilidade do Pb serão discutidos.

2.1 A prática de tiro ao alvo: modalidade Trap

Existem várias modalidades dentro da prática de tiro ao alvo esportivo (*skeet*, fossa olímpica etc.). Neste trabalho, será apresentado de forma breve as características do tiro ao alvo na modalidade Trap (do inglês, armadilha), com apenas um alvo (do inglês, *single target*). A atual Associação de *Trapshooting* Amador (ATA, ou em inglês *Amateur Trapshooting Association*) dos Estados Unidos foi fundada em 1900 e regulamenta as regras dessa atividade no país desde então. No Brasil, em 1906, foi criada a atual Confederação Brasileira de Tiro Esportivo.

Na modalidade Trap, os pratos são lançados com velocidade média de 68 km h^{-1} . A distância percorrida pelo prato é de aproximadamente 45 metros. A máquina lançadora dos pratos (do inglês, *trap machine*) se encontra em uma área rebaixada/subterrânea, denominada de *trap house* (do inglês, casa da armadilha), a 15 m do atirador. Ao comando do atirador, os pratos, ou alvos, que possuem diâmetro aproximado de 11 cm e massa entre 95 e 105 g, são lançados em direções aleatórias, atingindo a altura máxima de 2,8 m. Os cartuchos de munição utilizados possuem entre 24 e 32 g de Pb (CBTE, 2020; LIGA NACIONAL DE TIRO AO PRATO, 2020).

Os projéteis dos cartuchos que eram utilizados na área de estudo consistiam em esferas de Pb de 2 a 3 mm de diâmetro, com cerca de 24 g de Pb em cada cartucho. Mensalmente, aproximadamente 10000 disparos eram realizados no antigo Clube Paulistano de Tiro (ENGEMA, 2010, p. 11). Portanto, cerca de 2880 kg de chumbo eram despejados no solo da área anualmente. A Figura 1 mostra uma parte do solo no local, com estilhaços de pratos e parte dos cartuchos utilizados.

Figura 1 – Imagem do solo da área com estilhaços de pratos (em preto e laranja) e parte dos cartuchos (cilindros da cor cinza) utilizados durante a prática de tiro ao alvo.

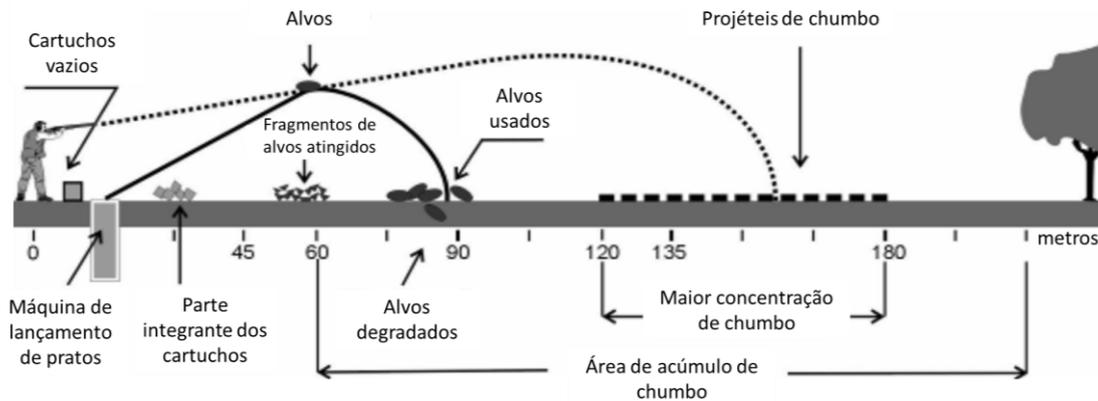


Fonte: imagem do autor.

Em 2005, o Conselho Regulatório de Tecnologia Interestadual (ITRC, do inglês *Interstate Technology Regulatory Council*) elaborou o guia técnico intitulado “*Environmental Management at Operating Outdoor Small Arms Firing Ranges Technical Guideline*”. Neste documento, são apresentadas referências para o gerenciamento ambiental dos clubes de tiro de pequeno porte, ou seja, aqueles que utilizam munição de calibre 50 ou menor (ITRC, 2005). A área de estudo deste trabalho se enquadra nessa classificação.

A problemática ambiental relativa à prática de tiro ao alvo, que será detalhada nos tópicos a seguir, está relacionada, principalmente, aos projéteis de chumbo que se dispersam no meio. Em geral, é possível estimar a área de queda dos projéteis e conhecer o local de maior concentração do chumbo. Essas condições podem variar a partir de características como *design* do campo, condições da área e do atirador (declividade, ventos, tipo de armamento e munição utilizados, ângulo em que o tiro foi dado) e procedimentos operacionais (velocidade de lançamento e altura máxima atingida dos pratos, local da *trap house*, direcionamento da máquina de lançamento dos pratos, entre outros) (ITRC, 2005). A Figura 2 esboça uma situação típica da modalidade Trap, indicando o local de queda tanto dos pratos (alvos) quanto dos projéteis de chumbo.

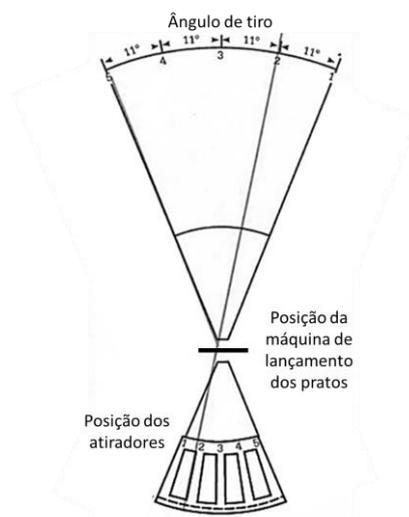
Figura 2 – Trajetórias dos diferentes materiais resultantes da prática de tiro ao alvo.



Fonte: adaptado de ITRC (2005).

Na modalidade Trap, espingardas são utilizadas e o posicionamento do atirador é mais disperso, se comparado a outras modalidades de tiro ao alvo. A munição se espalha na área, em um padrão difuso, e quando cai no chão é considerada relativamente imóvel, devido à sua densidade e tamanho. Entretanto, os compostos formados com chumbo podem ser tornar móveis depois dos processos de intemperismo, que levam à sua oxidação (BENNETT et al., 2007; DUGGAN; DHAWAN, 2007; SORVARI, 2007). A Figura 3 indica as possíveis posições do atirador e os ângulos normais de voo dos pratos, com espaçamentos iguais de 11° de distância. As trajetórias de voo indicam alvos imediatos de cada posição de tiro e são numeradas do lado oposto ao do atirador.

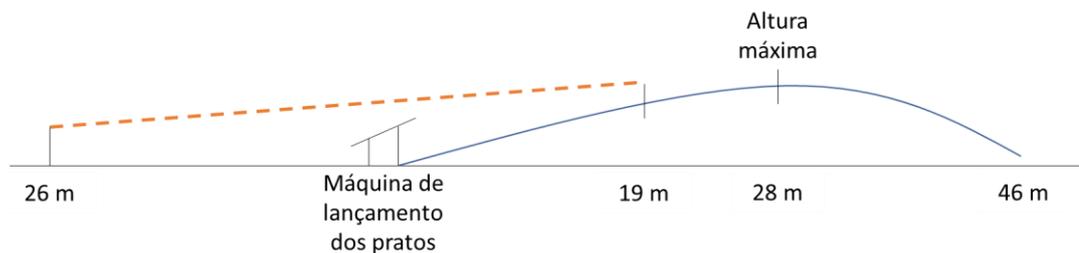
Figura 3 – Posição e ângulos dos tiros.



Fonte: adaptado de REMINGTON ARMS COMPANY (s.d).

A Figura 4 mostra uma visão lateral do percurso normal de um prato, que pode atingir sua altura máxima após 28 m de distância do seu lançamento. A distância média em que os pratos são atingidos é de 19 m em relação à *trap house* (REMINGTON ARMS COMPANY, s.d.), ou máquina de lançamento dos pratos. Os fragmentos dos pratos se acumulam entre 20 e 80 m do ponto de lançamento, enquanto aqueles que não foram atingidos podem chegar a cerca de 90 m de distância (ITRC, 2005).

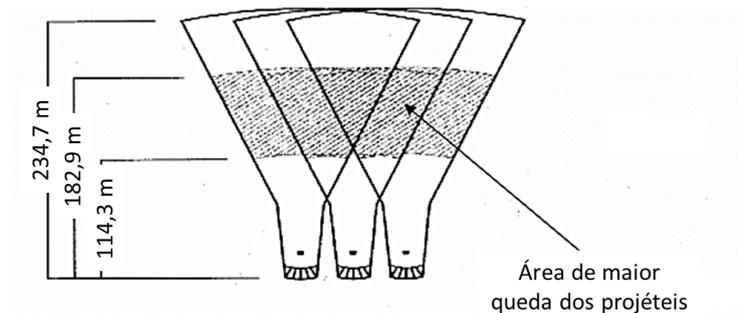
Figura 4 – Vista lateral do percurso do prato após o lançamento.



Fonte: adaptado de REMINGTON ARMS COMPANY (s.d).

A Figura 5 representa uma área genérica de queda dos projéteis vista de cima, a partir da posição do atirador.

Figura 5 – Visão em planta da área de queda dos projéteis.



Fonte: adaptado de ITRC (2005).

Quando o prato é atingido, somente alguns dos projéteis do cartucho realmente acertam o alvo. Esses podem se fragmentar, serem desviados e/ou caírem no solo próximo. Porém, vários deles continuam o percurso para além do local do choque. De forma geral, o chumbo estará presente até cerca de 214 m de distância, apesar da maior concentração de queda ser entre 115 e 183 m, segundo ITRC (2005).

2.2 A contaminação do solo em áreas onde há uso de munição

As áreas onde ocorre a prática de tiro ao alvo, seja de forma recreativa/esportiva ou para treinamento militar, geralmente possuem grande quantidade de elementos potencialmente tóxicos (PTE, do inglês *potentially toxic elements*) no solo, proveniente da munição utilizada (JORGENSEN; WILLEMS, 1987; PICHTEL, 2012; GORECKI et al., 2017). Esses projéteis são fragmentados e/ou pulverizados durante a atividade, no momento do impacto no solo ou contra o alvo. A fragmentação do projétil altera o tamanho das partículas e interfere na sua distribuição no solo dos campos de tiro. O desgaste desses fragmentos eventualmente resulta na contaminação do meio ambiente por PTE (FAYIGA; SAHA, 2016).

Dentre os PTE frequentemente encontrados estão o chumbo (Pb) e seus co-contaminantes, incluindo antimônio (Sb), arsênio (As), cobre (Cu), níquel (Ni), e zinco (Zn) (ISLAM et al., 2016; BROOMANDI et al., 2020). Fatores como a frequência de uso, o tipo de munição, as propriedades do solo e o clima local determinam os tipos de metais que serão encontrados nessas áreas (SCORIZA; CORREIA, 2019).

Segundo ITRC (2005), outros metais associados ao tiro ao alvo, e que podem estar relacionados à contaminação ambiental decorrente dessa atividade, são: Cu, Zn, As, Sb e Ni. O As é utilizado no processo de fabricação dos projéteis para aumentar a tensão superficial do Pb, contribuindo para o seu formato arredondado. Já o Sb é ligado ao Pb para endurecê-lo. O Zn e o Ni servem de revestimento e o último melhora a performance do projétil, o que também se aplica ao Cu (ITRC, 2005).

Apesar de não haver uma estatística global em relação à quantidade de áreas de tiro no mundo, estima-se que haja mais de 100000 áreas em operação e desativadas (DARLING; THOMAS, 2003; SORVARI, 2011), e em vários países há registros de contaminação proveniente dessa atividade. Nos Estados Unidos, em 2001, 9000 áreas estavam classificadas como áreas de tiro esportivo de pequeno porte, e 3000 estavam sob supervisão do Departamento de Defesa (US DoD, do inglês *United States Department of Defense*), onde são utilizados mais de 900 toneladas de Pb, aproximadamente, em munição anualmente (ITRC, 2005). Na Coreia do Sul, há mais de 1400 áreas, com deposição anual de 267 toneladas de Pb (AHMAD et al., 2012). Concentrações elevadas de Pb já foram reportadas no solo de áreas de tiro no Estados Unidos, Canadá Holanda, Dinamarca, Suécia, Finlândia e Reino Unido, provenientes dessa prática, com até 72600 toneladas de Pb metálico depositadas anualmente no solo (JORGENSEN; WILLEMNS, 1987; MANNINEN; TANSKANEN, 1993; LIN et al., 1995; SCHEUHAMMER; NORRIS, 1995; BOOTH et al., 2003; RODRÍGUEZ-SEIJO et al., 2017).

O Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS, do inglês *United States Geological Survey*) calcula que, em 2017, 67000 toneladas de Pb tenha sido usado como munição nos Estados Unidos (USGS, 2017). Entretanto, há esforços para reduzir o uso de munição contendo Pb. Em outubro de 2013, a Califórnia elaborou uma lei (*Assembly Bill 711*) para proteger a vida selvagem de contaminação por Pb exigindo que as munições utilizadas nas atividades de caça não tivessem Pb em sua composição até julho de 2019 (USGS, 2013). Essa determinação ocorreu diante da grande exposição da vida selvagem à contaminação por Pb (BEDROSIAN; CRAIGHEAD, 2009; SMITH et al., 2009; PAIN et al. 2010), mas ainda é permitido o uso de projéteis com Pb no caso da prática de tiro ao alvo em áreas de tiro controladas (CENTER FOR BIOLOGICAL DIVERSITY, 2019).

No Brasil, existem 1253 empresas registradas com atividade de clube de tiro, com um total de 1112 empresas ativas, enquanto 141 se encontram inaptas ou fechadas. Estão espalhados por todo o país, mas principalmente localizados nas regiões sul e sudeste, com destaque para os estados de Minas Gerais e Paraná (Anexo 1). Entretanto, poucos estudos relacionados a locais de tiro no Brasil foram encontrados na literatura.

Rocha (2015) avaliou a exposição ocupacional aos resíduos de armas de fogo em estandes fechados de treinamento, em São Paulo/SP. O autor coletou amostras de ar dos ambientes que os profissionais frequentam e de material biológico (sangue, urina e saliva). O Pb ultrapassou a concentração limite estabelecida pela Norma Regulamentadora 15 no ar ambiente ($100 \mu\text{g m}^{-3}$) após o uso de espingarda ($216 \mu\text{g m}^{-3}$). E ainda, o nível de Pb no sangue depois do curso de treinamento desses profissionais, com 3 dias de duração, subiu de 3,3 para $18,2 \mu\text{g dL}^{-1}$, variação relativamente alta para acontecer em um curto período.

Souza (2016) estudou a contaminação por metais (Cd, Cr, Pb e Al) no solo de estandes de tiro no Paraná, com o objetivo de mostrar os riscos a que estão expostos os profissionais de segurança pública que treinam nessas áreas. Analisaram-se 23 amostras coletadas em cinco estandes, em diferentes cidades do estado. Nesses estandes, os tiros eram disparados contra barreiras de terra ou pneus preenchidos por terra, onde os projéteis ficam alojados. A concentração média de Pb variou de 38 (amostra 2, coletada em área próxima ao local dos disparos, 10 m distante do alvo) a 5987 mg kg^{-1} (amostra 16, coletada próxima aos alvos). O autor relata a preocupação em relação aos profissionais que frequentam esses locais, uma vez que não há regulamentação ou fiscalização dos estandes de tiro das polícias no Brasil.

Scoriza e Correia (2019) avaliaram os impactos que uma área de tiro pode causar à flora local da Floresta Nacional de Ipanema (São Paulo, SP, Brasil). A presença de Pb e bário (Ba) no solo acima dos valores de referência de qualidade aceitáveis pode prejudicar a regeneração

natural e/ou atividades de reflorestamento na área, diante da toxicidade desses metais para plantas e microrganismos. Os autores afirmam ser urgente a avaliação da viabilidade da prática de tiro nesse local, uma vez que a área se encontra numa região de reserva natural e a atividade pode gerar um passivo ambiental de grandes proporções. Tal situação é semelhante à descrita neste trabalho.

Outro estudo que relatou a problemática envolvendo áreas contaminadas com munição foi o de Oliveira (2017). A autora discutiu questões de contaminação por Pb no solo, relacionadas à prática de destruição de munição, e fez ensaios de extração e de lixiviação para avaliar a retenção e a mobilidade do Pb. Entretanto, Oliveira (2017) utilizou solo da área de referência, com contaminação artificial em laboratório, nos ensaios. A discussão da autora é relevante quanto aos parâmetros físico-químicos que interferem na retenção do Pb, que serão apresentados no subtópico a seguir, mas usar amostras de solo contaminado resultaria em dados mais semelhantes ao comportamento real do contaminante na área.

Ressalta-se que, no caso de contaminação em clima tropical, há aumento do intemperismo do Pb no meio, diante de características como elevada umidade, temperatura e níveis de precipitação (CAO et al., 2003b). Portanto, o Brasil está em uma situação ainda mais vulnerável, no caso de áreas com esse tipo de contaminação. Daí a preocupação com a presença de PTE, em especial o Pb, no ambiente.

2.2.1 Parâmetros que interferem no comportamento dos PTE

A distribuição dos PTE no solo e o seu destino ao longo do tempo dependem tanto da especiação desses contaminantes quanto das propriedades do solo (ISLAM et al., 2016; MENDES et al., 2024). A composição química do solo pode interferir na capacidade de retenção e/ou sorção dos contaminantes presentes no meio (SOLOMONS; STIGLIANI, 1995). Dessa forma, avaliar somente a concentração dos compostos presentes no solo não é suficiente para entender a contaminação na área. Outras características do solo, identificadas através de parâmetros como textura do solo, valor de pH e teor de matéria orgânica (MO), interferem no comportamento dos PTE.

A textura do solo está diretamente relacionada à mobilidade e retenção dos compostos químicos no meio. Áreas onde há solo caracterizado por predominância de frações de partículas maiores (por exemplo, areia) apresentam menor sorção, enquanto áreas com solo que possui maior fração de partículas finas (por exemplo, materiais silto-argilosos) são favoráveis em relação à imobilização dos PTE. O pH do solo é outro fator importante ao analisar a mobilidade

dos PTE. De forma geral, meios ácidos permitem a mobilização dos metais na forma de cátions, enquanto meios neutros a alcalinos permitem a retenção desses compostos, através da formação de carbonatos e hidróxidos, por exemplo. O teor de MO também está relacionado à mobilidade dos PTEs no solo. Aumentar o teor de MO do meio, e conseqüentemente a capacidade de troca catiônica (CTC), geralmente implica em reduzir a mobilidade dos PTE (LIN et al., 1995; ITRC, 2005; YI et al., 2017; BROOMANDI et al., 2020).

Além das características de textura e estrutura do solo, a inclinação do terreno e sua cobertura vegetal são determinantes nos processos erosivos, ou seja, contribuem para o arraste acelerado de partículas de solo contaminado pela água e/ou pelos ventos. Solos arenosos, por exemplo, tendem a ser impactados por esses processos de forma mais severa, uma vez que seus grãos não são tão coesos. Já os solos argilosos são mais compactados, devido aos diâmetros dos grãos, baixa permeabilidade e outras propriedades químicas e, portanto, têm o escoamento superficial, ou erosão laminar, como principal atuante no arraste das partículas. Assim, quando o solo superficial é perdido, canais de escoamento profundos são criados, principalmente no caso de solos menos coesos, o que favorece o arraste vertical das partículas de Pb. Outro fator que deve ser considerado é a taxa de precipitação anual na área. Quanto maior essa taxa, maior a possibilidade de dissolução do Pb, por exemplo, dadas as condições físico-químicas do meio. Assim, maiores volumes de água contaminada com Pb vão percolar pelo solo, tanto verticalmente quanto lateralmente, atingindo corpos d'águas superficiais ou águas subterrâneas. Durante períodos prolongados de chuva, o tempo de contato entre o Pb e a água aumenta e contribui para o espalhamento do Pb, que pode ser agravado em caso de chuva ácida ou solos ácidos (ITRC, 2005).

Oliveira (2017) coletou amostras dos horizontes A (0-10 cm), BA (10-34 cm), Bi₁ (37-70 cm), Bi₂ (70-98 cm), C (98-140+ cm) em uma área de referência (*background*), com pH igual a 5,2 (Bi₁, Bi₂ e C), 5,5, (BA) e 6,5 (A). Realizou a contaminação artificial em laboratório com nitrato de chumbo (concentração final de Pb igual a 1000 mg kg⁻¹). Quanto à textura do solo, os horizontes A e BA apresentaram cerca de 60% de areia, 17% de silte e 23% de argila. Os resultados indicaram que a retenção do Pb foi altamente dependente do pH. O teor de MO variou de 0,2 a 2,6 %, sendo igual a 1,0 e 2,5% nos horizontes BA e A, respectivamente. Mesmo sendo observado uma maior proporção de MO na camada superficial do solo, acredita-se que não tenha sido suficiente para atuar na retenção do metal, nesse caso. Além disso, o fato de o solo superficial ter sido classificado como franco-argilo-arenoso, com um percentual relativamente alto de areia, pode contribuir para a mobilidade do metal. Já os horizontes Bi₁, Bi₂, com textura argilosa, apresentaram maior capacidade de retenção do Pb.

Valores de referência são instituídos como parâmetros de avaliação, para verificar se determinado local se encontra contaminado ou não. Dessa forma, definem-se valores orientadores de qualidade, isto é, critérios numéricos que indicam a possibilidade de ocorrência ou não de degradação de um compartimento ambiental, que indicam alteração das suas características naturais (CONAMA, 2009). No entanto, é importante destacar que os teores de contaminação no solo nas áreas em estudo devem ser observados segundo as características de cada local. Ou seja, concentrações naturais dos compostos devem ser verificadas em um contexto geológico, pois podem variar e interferir nas conclusões do estudo (CHAMPMAN et al., 2003).

A Tabela 1 traz valores orientadores para alguns metais, de acordo com CETESB (2021). Neste trabalho, optou-se por utilizar os valores orientadores da CETESB, uma vez que a área de estudo está localizada no estado de São Paulo.

Tabela 1 – Valores de Referência de Qualidade (VRQ), Valores de Prevenção (VP) e Valores de Intervenção (VI) para algumas substâncias químicas no solo.

Substância	Símbolo	Valore de Referência de Qualidade (VRQ) ^a	Valor de Prevenção (VP) ^a	Valor de Intervenção (VI) ^a		
				Agrícola	Residencial	Industrial
Antimônio	Sb	<0,5	2	5	10	25
Arsênio	As	3,5	15	35	55	150
Bário	Ba	75	120	500	1300	7300
Cádmio	Cd	<0,5	1,3	3,6	14	160
Chumbo	Pb	17	72	150	240	4400
Cobalto	Co	13	25	35	65	90
Cobre	Cu	35	60	760	2100	10000
Mercúrio	Hg	0,05	0,5	1,2	0,9	7
Molibdênio	Mb	<4	5	11	29	180
Níquel	Ni	13	30	190	480	3800
Prata	Ag	0,25	2	25	50	100
Selênio	Sn	0,25	1,2	24	81	640
Zinco	Zn	60	86	1900	7000	10000

^aUnidade: mg kg⁻¹

Fonte: Adaptado de CETESB (2021).

O valor de referência de qualidade (VRQ) refere-se à concentração de determinada substância a partir da qual define-se “solo limpo” ou “qualidade natural da água subterrânea”. Já o valor de prevenção (VP) é a concentração de determinada substância acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais do solo e da água subterrânea. O valor de intervenção (VI), por

sua vez, indica a concentração, em solo ou água subterrânea, acima da qual determinada substância pode apresentar riscos potenciais à saúde humana (SÃO PAULO, 2013).

2.3 Chumbo

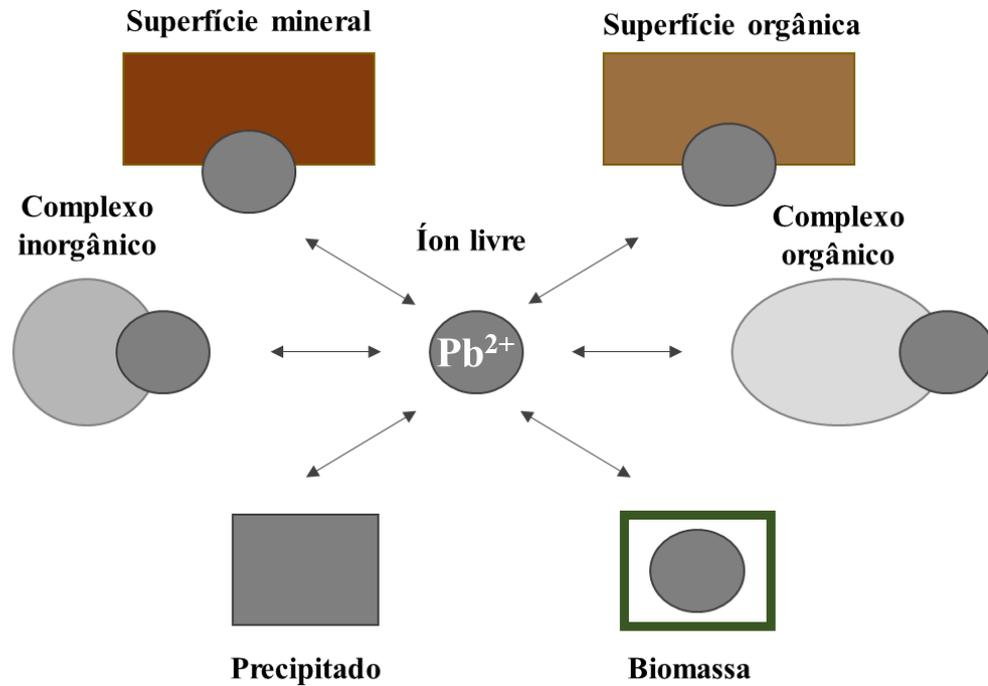
O chumbo (Pb) é um elemento potencialmente tóxico, de número atômico 82 e massa atômica 207,2 u. Tem coloração cinza-azulado, é pouco rígido e maleável. Resistente à corrosão, é pobre condutor de eletricidade e possui ponto de fusão da ordem de 324 °C. Sua forma natural no solo é predominantemente como galena (PbS, sulfeto de chumbo) (BODE, 1977).

Os níveis de referência (*background*) de Pb são altamente variáveis e dependem do material original (ITRC, 2017). O Pb pode ocorrer naturalmente no solo em baixas concentrações, em média 12,5 mg kg⁻¹ (LENZI; FAVERO; LUCHESE, 2009), mas estudos recentes feitos nos Estados Unidos indicam variações no solo superficial (0-5 cm) de 18,1 mg kg⁻¹ a 44,5 mg kg⁻¹ (USGS, 2014).

Na presença de meio ácido, ocorre a liberação do Pb na forma de íon Pb²⁺, a partir de rochas e solos (MARTINS et al., 2008). De acordo com Stille e Shields (1997), as principais fontes naturais de Pb na chuva são pó de silicatos (pó de solo) e atividade vulcânica. Porém, geralmente o Pb é proveniente de fontes antropogênicas, como: atividades industriais (por exemplo, mineração e processos de fundição); fabricação de baterias de Pb e tintas, aerossóis de gasolina com Pb, inseticidas (PbHAsO₄) e munições com Pb (DEUTSCH; SIEGEL, 1997; IARC, 2004; FRANK et al., 2019.).

Quando presente no solo, é facilmente imobilizado. Há forte sorção à matéria orgânica, capaz de atingir níveis tóxicos para as plantas e outros microrganismos do solo. E, ainda, pode ser assimilado por esses microrganismos (SALOMONS; STIGLIANI, 1995). Pode, ainda, haver precipitação em forma de minerais. Sob condições oxidantes, o Pb forma carbonatos ou óxidos/hidróxidos. Sob condições redutoras, há formação de minerais de sulfeto, que são muito insolúveis. Deutsch e Siegel (1997) relataram um estudo em que houve retenção de Pb nos primeiros 2,5 cm do solo. 41% de Pb estava retido na matéria orgânica, enquanto 28% estavam em minerais carbonáticos ou óxidos de ferro. O Pb pode se tornar móvel e existir em solução, ao formar complexos orgânicos, inorgânicos ou em pH ácido, abaixo de 3,1, como íon livre (Pb²⁺) (SALOMONS; STIGLIANI, 1995; DEUTSCH; SIEGEL, 1997). A Figura 6 ilustra as possíveis interações do Pb²⁺ no solo.

Figura 6 – Possíveis interações do Pb^{2+} no solo.



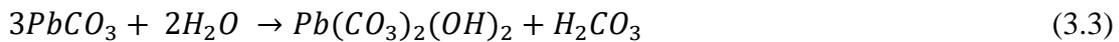
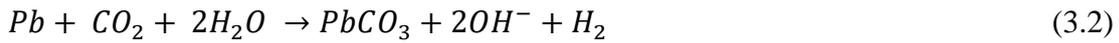
Fonte: adaptado de Salomons e Stigliani (1995).

Solos argilosos têm maior capacidade de sorção do Pb, diante da maior área superficial dos grãos de argila (SALOMONS; STIGLIANI, 1995), mas são menos permeáveis, o que implica em maior escoamento da água da chuva e, conseqüentemente, o carreamento de partículas contaminadas. Além disso, solos com carbonato tornam o meio mais básico, favorecendo a imobilização do Pb. Já solos ácidos contribuem para a sua mobilização. A baixa capacidade de troca de cátions associada à presença de óxidos de ferro ou alumínio, ou ainda caulinita, situação característica de solos tropicais, quando associada a baixos valores de pH, também favorece a mobilização do Pb no solo (CAMPOS, 2010). O pH ideal para solos de áreas de tiro é entre 6,5 e 8,5 pois, nessa faixa, o risco de mobilização do Pb é menor (ITRC, 2005; US EPA, 2005).

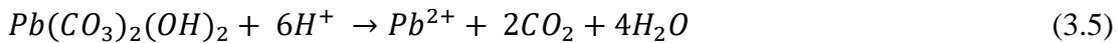
O transporte do Pb em solução através da água subterrânea é influenciado pela precipitação anual, o tipo de solo e sua composição química e a profundidade da água subterrânea (nível d'água) na área. Elevados níveis de precipitação resultam em um maior tempo de contato do Pb metálico com a água, o que pode aumentar o potencial de oxidação ou dissolução do metal. Além disso, quanto mais raso for o nível de água em relação à superfície

do terreno, maior o risco de migração do contaminante mobilizado, atingindo a água subterrânea (ITRC, 2005; US EPA, 2005).

Para a transformação química do Pb, Chen e Daroub (2002) sugerem uma sequência de reações (Equações 3.1-3.6) que geram novos compostos.



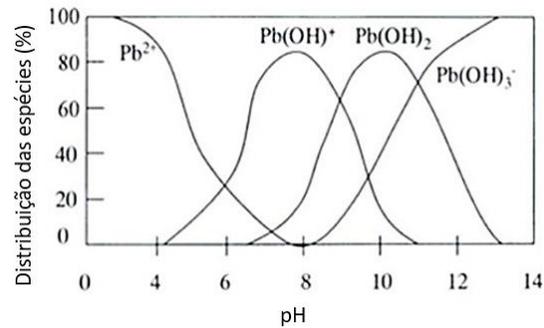
Os produtos das Equações 3.2 e 3.3 podem ser facilmente dissolvidos pela chuva ácida, o que leva à mobilização do Pb na forma de Pb^{2+} , como mostram as Equações 3.4, 3.5 e 3.6.



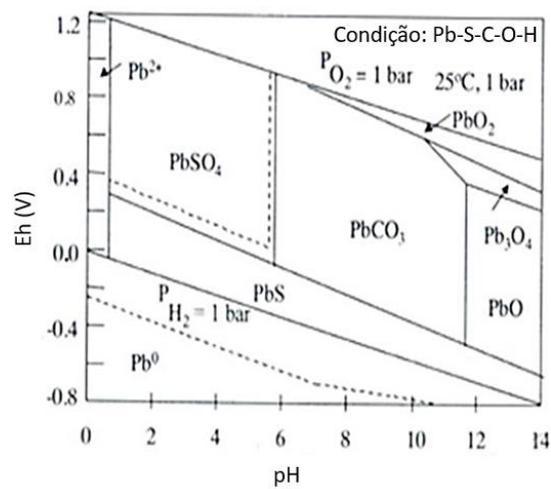
Após a oxidação do Pb metálico, os novos compostos de Pb podem se manter imóveis, sorvidos à matéria orgânica ou às demais partículas do solo; ou serem absorvidos pelas raízes das plantas; ou, ainda, mobilizados na fase aquosa do solo, sob condições adequadas (JORGENSEN; WILLEMS, 1987; ISLAM. YAN; HE, 2007; LIMA et al., 2011; PEREIRA, 2014; POESEN, 2017; BROOMANDI et al., 2020).

As Figuras 7 (a) e (b) mostram os diagramas de especiação do Pb e de Pourbaix, respectivamente, para as espécies do Pb em água. A partir desses dados, é possível obter informações segundo a presença das espécies de Pb em determinadas faixas de pH e condição redox.

Figura 7 – a) Diagrama de distribuição das espécies de chumbo em relação ao pH e b) Diagrama de Pourbaix para o chumbo em água.



(a)



(b)

Fonte: Bradl (2005).

O Pb é o principal constituinte das munições, cuja composição é de 90-99% de Pb e traços de Sb (1-10,5%), As (0,5%) e Cu (0,1%), segundo Cao et al. (2003a). Laporte-Saumure, Martel e Mercier (2011) reportaram a composição de projéteis com aproximadamente 94% de Pb, 1,9% de Sb, 5% de Cu, 0,5% de Zn e traços de Ag. Bruell, Nikolaidis e Long (1999) afirmam que os projéteis podem ser compostos por 97% de Pb, 2% de Sb, 0,5% de As e 0,5% de Ni.

ITRC (2005) afirma que o Pb presente em áreas de tiro geralmente se encontra na porção superficial do solo, ou próximo a ela. Na linha de tiro, o Pb pode se depositar na forma de compostos como estifnato de chumbo ($C_6H_9N_3O_8Pb$) ou azida de chumbo ($Pb(N_3)_2$), contidos na munição e provenientes do disparo da arma; ou na forma metálica pulverizada resultante do choque com o alvo ou pela abrasão dos projéteis em contato com o cano da arma. Já na área de

queda, há deposição de Pb metálico no formato de projéteis inteiros ou fragmentados (JORGENSEN; WILLEMS, 1987; ITRC, 2005).

Entretanto, o Pb pode se dispersar no meio ambiente da seguinte forma: (i) Pb é oxidado ao ser exposto à umidade e pode se dissolver caso presente em meio ácido; (ii) partículas de Pb proveniente dos projéteis inteiros ou fragmentados, ou Pb dissolvido podem ser levados pelo escoamento de água, cujo agente ativo principal é a chuva; (iii) o vento também pode contribuir para a mobilidade das partículas de Pb ou de argila e silte com Pb adsorvido, principalmente em áreas com pouca vegetação; (iv) Pb dissolvido pode migrar no solo e atingir a água subterrânea; (v) plantas podem captar o Pb presente no solo e introduzi-lo na cadeia alimentar, assim como outros animais, que podem ingerir os projéteis, partículas ou solo contaminado com Pb (ITRC, 2005).

Jorgensen e Willems (1987) estudaram o destino do Pb presente no solo provenientes dos projéteis em áreas de tiro. Os resultados indicaram que a concentração de chumbo aumentou no meio quando houve redução do pH e diminuiu com o aumento da concentração de dióxido de carbono contido nos poros do solo, como esperado. Ainda, os autores afirmam que a transformação do Pb metálico dos projéteis se dá rapidamente após sua exposição no solo e que a taxa de transformação total é determinada pelos processos químicos iniciais. Alguns exemplos dos processos que podem ocorrer são: (i) lixiviação com transporte de íons de Pb hidratados ou como complexos orgânicos de Pb solúveis, (ii) precipitação como compostos menos solúveis de Pb, (iii) sorção em minerais ou componentes orgânicos do solo e (iv) absorção por microrganismos ou plantas. A formação de estruturas hidratadas dos íons de Pb em solução foi estudada por Persson et al. (2011). Esses cenários podem trazer problemas para a flora e a fauna local, além de representar um risco para a população do entorno. Clausen, Bostick e Korte (2011) estimam que, dependendo das condições climáticas, propriedades físico-químicas do solo e a fragmentação da munição, a oxidação completa e dissolução dos projéteis de Pb pode levar entre 30 e 300 anos.

O Pb está em segundo lugar na lista de substâncias prioritárias perigosas (*Substance Priority List*) da Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR, do inglês *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) (ATSDR, 2019). Alguns exemplos dos efeitos do Pb na saúde humana são: problemas neurológicos e respiratórios, infertilidade, câncer. O Pb é capaz de afetar todos os órgãos do corpo humano e o sistema nervoso é o principal alvo. Em níveis elevados de concentração, a exposição ao Pb pode causar convulsões, coma e até mesmo a morte (ITRC, 2005; SORVARI, 2007; URRUTIA-GOYES; ARGYRAKI; ORNELAS-SOTO, 2017; YAN et al., 2019). A ingestão de alimentos ou água contaminada são

as principais vias de exposição, mas a ingestão acidental de solo ou poeira contaminada também pode levar à intoxicação por Pb (PAPANIKOLAOU; HATZIDAKI; BELIVANIS, 2005; WANI; ARA; USMANI, 2015; ATSDR, 2019).

De acordo com a Agência Internacional de Pesquisas do Câncer (IARC, do inglês *International Agency for Research on Cancer*), os compostos inorgânicos de Pb pertencem ao grupo 2A (provavelmente carcinogênicos a humanos), enquanto os compostos orgânicos de Pb, ao grupo 3 (não classificável quanto à carcinogenicidade para o ser humano). Entretanto, parte dos compostos orgânicos são transformados em Pb iônico, os quais podem apresentar as mesmas características, em relação à toxicidade, que os compostos de Pb inorgânicos (IARC, 2004).

Segundo CETESB (2021) o valor de referência de qualidade para o Pb é de 17 mg kg⁻¹, enquanto o valor de prevenção é de 72 mg kg⁻¹ e os valores de intervenção (VI) agrícola, residencial e industrial são, respectivamente: 150, 240 e 4400 mg kg⁻¹ (Tabela 1).

2.3.1 Técnicas de análise

Dentre os métodos de análise de amostras de solo contendo elementos potencialmente tóxicos (PTE), destacam-se técnicas convencionais, como espectroscopia de absorção atômica; espectroscopia de emissão óptica (ou atômica) com plasma acoplado indutivamente, ICP-OES (ou ICP-AES); e espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Essas metodologias possuem baixos limites de detecção. O ICP-MS, por exemplo, pode chegar a limites da ordem de partes por trilhão (ppt). O ICP-OES, por sua vez, pode ter limites de detecção entre partes por milhão (ppm) e partes por bilhão (ppb). Entretanto, o alto custo limita sua aplicação (FERNÁNDEZ, 2017).

A técnica de FRX, por sua vez, baseia-se na medida da intensidade dos raios X característicos emitidos pelos elementos presentes em vários tipos de amostras. É possível relacionar o número de raios X detectados por unidade de tempo (intensidade) com a concentração dos elementos na amostra. É uma técnica quali-quantitativa, principalmente utilizada para avaliar a composição química de amostras sólidas, uma vez que não há necessidade de pré-tratamento químico ou destruição da amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999). A análise por FRX é limitada a elementos com número atômico maior que 16. Além disso, é importante considerar as possíveis interferências entre os elementos durante a análise dos resultados obtidos por FRX. Por exemplo, elementos como As podem ter o seu resultado de concentração alterados mediante a presença de Pb (US EPA, 2007).

Há no mercado equipamentos de bancada (e.g. EDXRF, do inglês *energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry*), que são mais sensíveis e acurados, e equipamentos portáteis (pXRF, do inglês *portable X-ray fluorescence*), que não são tão precisos, mas evoluíram consideravelmente nos últimos anos (ROUILLON; TAYLOR, 2016). A US EPA, ainda em 2007, publicou uma metodologia de análise de metais por pXRF, o método 6200, e lista 26 elementos que podem ser analisados (US EPA, 2007a).

O uso do pXRF permite a análise de amostras tanto em campo (*in situ*) direto no solo, dentro de recipientes (geralmente sacos de plástico) ou em laboratório, após tratamento (e.g. secagem, desagregação) (HORTA et al., 2021). Dessa forma, a técnica de FRX tem se tornado cada vez mais atraente para a aplicação em áreas contaminadas. Vários autores tratam da aplicação do pXRF para análise de solo contaminado com PTE, como o Pb (LEE et al., 2017; MALIKI et al., 2017; KIM et al., 2019; HORTA et al., 2021).

Entretanto, os dados obtidos por pXRF são geralmente validados por uma técnica de análise tradicional (por exemplo, ICP-OES), uma vez que nessas análises a amostra é destruída e as substâncias químicas em estudo podem ser detectadas em sua totalidade, enquanto a análise por pXRF, por ser uma medida indireta de análise da superfície da amostra, não é tão precisa. Para otimizar a qualidade dos dados obtidos, o usuário é orientado a adotar uma calibração própria, específica para o material que deseja analisar (ROUILLON; TAYLOR, 2016).

No Brasil, o uso do pXRF ainda é incipiente, se comparado aos países da Europa e aos Estados Unidos, por exemplo. Sua principal aplicação é na agricultura, em estudos de fertilidade do solo (BENEDET et al., 2021), possivelmente devido aos incentivos econômicos voltados para a modernização de suas tecnologias de análise. Há, ainda, estudos voltados para a aplicação do pXRF em solos tropicais e os fatores que podem interferir na sua análise, como pH, matéria orgânica etc. (SILVA et al., 2018; TEIXEIRA et al., 2018; SILVA et al., 2020). Mas, de modo geral, o uso do pXRF para a caracterização e avaliação da contaminação no gerenciamento de áreas contaminadas no Brasil ainda não é difundido. Neste trabalho, as técnicas de análise por IPC-OES e por pXRF serão comparadas, com o ajuste prévio do pXRF. É o primeiro estudo que avalia a contaminação em uma área de tiro aplicando essa tecnologia.

2.3.1.1 Heterogeneidade das amostras

Aspectos como heterogeneidade da matriz e interferência entre os compostos durante a análise devem ser levados em consideração para definir o preparo da amostra e a avaliação dos resultados. A heterogeneidade espacial é uma fonte de incertezas inerente às amostras de solo

e deve ser levada em consideração durante a caracterização da contaminação. É definida como a condição em que os componentes de uma matriz diferem de um ponto a outro nas partículas individuais do solo, bem como a distribuição não uniforme desses compostos na área. A heterogeneidade está presente em todas as escalas: dentro de uma amostra (microescala), entre amostras em pequena escala (associada à interação do contaminante no meio físico) e em larga escala (atribuída aos mecanismos de liberação do contaminante no meio), e resulta na variação espacial das concentrações do contaminante na área (ITRC, 2020).

As amostras de solo provenientes de áreas de tiro são caracterizadas por elevada heterogeneidade no que diz respeito à contaminação por PTE, em especial o Pb, devido à presença de fragmentos da munição utilizada. Em termos de análise da concentração de Pb nas amostras, o erro envolvido é relativamente elevado (WUANA; OKIEIMEN; 2011; JOON et al., 2020). Por isso há necessidade de se utilizar técnicas que permitam a coleta e análise de um maior número de amostras. Nesse sentido, a fluorescência de raios X (FRX) é uma alternativa com grande potencial para determinar elementos químicos no solo.

Kim et al. (2019) avaliaram as concentrações de Pb e As utilizando o pXRF e comparando com análises por ICP-AES, para verificar se a técnica de análise rápida poderia ser utilizada a fim de reduzir a necessidade de coletar e analisar muitas amostras através da técnica tradicional. Foi possível reduzir o número de análises necessárias por ICP-AES em aproximadamente 50% para o Pb e 40% para o As, mantendo a acurácia da interpolação realizada a partir da co-krigagem ordinária com os dados do pXRF. Os autores concluíram que, com os resultados obtidos usando o pXRF, é possível construir uma base de dados auxiliar confiável e contribuir com a avaliação espacial da contaminação, reduzindo o tempo e os custos da investigação. Além disso, os resultados do pXRF foram úteis para a avaliação das incertezas da extensão espacial da contaminação para o processo de remediação.

Horta et al. (2020) avaliaram o uso do pXRF em comparação com método convencional de análise (ICP-OES) para 60 amostras de solo superficial (0-2 cm) para avaliação da concentração Pb, a fim de mapear a contaminação em uma área de deposição de resíduos. Os mapas resultantes da análise geoestatística a partir dos pontos obtidos com o pXRF indicaram uma boa representação da contaminação na área, comparando com os resultados do laboratório. É possível identificar áreas críticas com poucas amostras analisadas em laboratório, reduzindo custos e tempo de investigação.

Por fim, o pXRF permite uma análise do solo com maior rapidez e viabilidade econômica, se comparada com as técnicas tradicionais de análise de metais (ICP-OES, por exemplo). Além disso, é possível analisar as amostras *in situ*, detectando-se a ocorrência de

altas concentrações de PTE em alguns segundos, o que acelera a tomada de decisões em projetos de investigação da contaminação.

2.4 Outros metais: arsênio e antimônio

O arsênio (As) é um semimetal (metalóide) e sua forma de ocorrência natural mais comum é no mineral arsenopirita (FeAsS). Quando presente no solo, forma complexos insolúveis com óxidos de ferro, alumínio e magnésio e, nessa forma, o metal apresenta pouca mobilidade. É insolúvel em água, mas há compostos de As que são solúveis e podem contaminar a água superficial e subterrânea. O As está entre as 10 substâncias de maior preocupação para a saúde pública, segundo a Organização Mundial de Saúde, e sua forma inorgânica é extremamente tóxica (CETESB, 2022). De acordo com a IARC, o arsênio e compostos de arsênio inorgânico estão classificados como carcinogênicos para o ser humano (grupo 1) (IARC, 2012).

O antimônio (Sb) também é um metalóide. É encontrado em baixas concentrações no ambiente, e erupções vulcânicas e incêndios florestais podem ser causas naturais da sua presença no meio. Quando está no solo, liga-se fortemente a partículas contendo ferro, manganês ou alumínio. O Sb (III) é mais tóxico que o Sb (V), e os compostos inorgânicos são mais tóxicos que os compostos orgânicos (CETESB, 2022). A IARC classifica o trióxido de antimônio (Sb_2O_3) no grupo 2B (possivelmente carcinogênico para o ser humano), e o trissulfeto de antimônio ($Sb_2(SO_4)_3$), no grupo 3 (não classificável quanto à carcinogenicidade para o ser humano) (IARC, 2023).

2.5 Planejamento Sistemático

Para construir o modelo conceitual da área (MCA), é necessário utilizar um planejamento sistemático que permita um melhor desenvolvimento e, ao longo do tempo de estudo, o refinamento do MCA. É baseado em métodos científicos, e contribui para garantir que as documentações necessárias e o rigor na execução do planejamento sejam proporcionais ao uso pretendido das informações coletadas, bem como dos recursos disponíveis. Essa abordagem está muito bem detalhada em documentos como *o Guidance on Systematic Planning Using the Data Quality Objectives Process*, da US EPA (2006) e no Capítulo 2 do Guia de Modelo Conceitual no Gerenciamento de Áreas Contaminadas (VIANNA, no prelo).

O planejamento sistemático auxilia, por exemplo, na elaboração do plano de amostragem, permitindo que as amostras tenham maior qualidade e representatividade. É aplicado em várias áreas do conhecimento, sendo o Processo dos Objetivos de Qualidade dos Dados (Processo DQO, da sigla em inglês *Data Quality Objectives*) o modelo mais usado como plano de amostragem. O Processo DQO consiste em um planejamento sistemático que inclui elementos científicos e de gestão, permitindo o desenvolvimento lógico do projeto. Suas sete etapas são (VIANNA, no prelo):

1. Definição do problema
2. Identificar os objetivos do estudo
3. Identificar as informações de entrada
4. Definir os limites do estudo
5. Desenvolver a abordagem para análise dos dados
6. Especificar os critérios de desempenho ou os critérios de aceitação
7. Desenvolver o plano para obtenção dos dados.

Diante do seu caráter iterativo, é possível que uma ou mais dessas etapas sejam revisadas à medida que são obtidas mais informações sobre o problema, ao longo do projeto. Neste trabalho, focaremos nas etapas 6 e 7, cujos elementos são aplicados como base do Planejamento Amostral realizado na campanha 3, através do software *Visual Sample Plan* (VSP).

2.5.1 Teste de Hipóteses

Devido às incertezas inerentes à coleta de dados, é importante que os resultados sejam analisados à luz de abordagens estatísticas. O teste de hipótese permite quantificar a probabilidade de se tomar decisões incorretas com os dados coletados, e consiste em quatro etapas: i) declaração das hipóteses; ii) formulação de um plano de análise; iii) análise dos dados da amostra e iv) análise do resultado. Os quatro resultados possíveis em um teste de hipóteses estão ilustrados na Figura 8. Dois desses quatro resultados podem ser obtidos sem nenhum erro associado (células indicadas como “decisão correta”, Figura 8). Os outros dois resultados são consequências de erros (Tipo I e Tipo II) que devem ser considerados na segunda etapa do teste, de acordo com as decisões tomadas e as condições reais de cada caso (US EPA, 2006; VIANNA, no prelo).

Figura 8 – Resultados possíveis para o teste de hipóteses.

	Condição real: H ₀ é verdadeira	Condição real: H ₁ é verdadeira
Decisão tomada: H ₀ é verdadeira	Decisão correta (1- α)	Erro Tipo II (β) (Falsa aceitação)
Decisão tomada: H ₁ é verdadeira	Erro Tipo I (α) (Falsa rejeição)	Decisão correta (1- β)

Fonte: Adaptado de US EPA (2006).

O erro Tipo I, ou erro de decisão de falsa rejeição, ocorre se a hipótese nula é rejeitada quando ela é realmente verdadeira. A probabilidade desse erro ocorrer é igual a alfa (α), que é chamado de nível de significância do teste de hipótese. O erro Tipo II, ou erro de decisão de falsa aceitação, ocorre se não for possível rejeitar a hipótese nula quando ela é realmente falsa. A probabilidade de esse erro ocorrer igual a beta (β), e $1-\beta$ indica o poder estatístico do teste (US EPA, 2006).

2.5.2 Amostragem multi-incremento

A amostragem multi-incremento consiste em um protocolo estruturado para coleta de amostras, cujo embasamento estatístico leva à redução da variabilidade dos dados e permite avaliar a concentração média de um contaminante em determinado meio. É uma ferramenta útil para representar as condições da área de estudo quando aplicada a materiais particulados, como solo ou sedimentos (ITRC, 2020).

Devido à heterogeneidade da distribuição de contaminantes no solo e sedimentos, coletar poucas amostras, por exemplo através da amostragem discreta, pode resultar em um valor médio de contaminação superestimado ou subestimado. Na amostragem multi-incremento, o preparo da amostra é feito a partir da combinação de vários incrementos que, por terem sido coletados em muitos pontos, resulta em uma imagem mais robusta da concentração média de contaminantes nessa área/volume definidos. Essa metodologia, portanto, permite que a área de estudo seja caracterizada de forma mais confiável, a partir de um número relativamente pequeno de amostras analisadas (ITRC, 2020). Estudos têm mostrado que a amostragem multi-incremento permite obter uma estimativa mais precisa da verdadeira concentração da contaminação na área, até mesmo em solos heterogêneos (CLAUSEN et al., 2018; JOHNSEN; AANEBY, 2019)

Clausen et al. (2018) compararam a amostragem convencional (discreta) à amostragem multi-incremento em uma área militar de tiro ao alvo. Na amostragem discreta, foram coletadas 30 amostras de forma aleatória. Na amostragem multi-incremento, 7 replicatas foram analisadas para cada amostra formada a partir da combinação de 5, 10, 20, 30, 50, 100 e 200 incrementos. Ou seja, 7 amostras formadas com 5 incrementos, 7 amostras formadas com 10 incrementos, e assim sucessivamente. Os autores observaram que os resultados da amostragem convencional apresentaram grandes variações, distribuições não-normais enviesadas positivamente, valores extremos discrepantes (*outliers*) e baixa concordância entre amostras duplicadas, mesmo quando coletadas consideravelmente próximas. Os *outliers* influenciaram fortemente os resultados de concentração média dos contaminantes, principalmente Pb e antimônio (Sb). Por outro lado, a média e a mediana do conjunto de dados referente à amostragem multi-incremento foram semelhantes. Além disso, houve redução significativa da incerteza de medição e consequente aumento na qualidade dos dados, a partir da análise de um menor número de amostras. Por fim, a amostragem multi-incremento resultou em maior precisão para estimar a concentração média de Pb e Sb na área. É importante destacar que esse valor é um parâmetro crítico para a gestão de áreas contaminadas, uma vez que avaliações de risco ecológico e à saúde humana são baseadas na concentração média do contaminante na área de estudo.

Johnsen e Aaneby (2019) aplicaram a amostragem multi-incremento para analisar a concentração de metais em três áreas de tiro e uma área de pastagem. Os autores relataram a coleta de amostras de solo e grama, que foram processadas em laboratório e, a partir dos resultados obtidos, identificaram uma correlação positiva (99% de confiança) para a concentração de Pb nas amostras de solo e de grama. Isso significa que o acúmulo de Pb na grama é dependente da concentração de Pb no solo. A técnica de amostragem multi-incremento permitiu produzir amostras representativas e reproduzíveis para a concentração média dos metais na área, sem precisar processar e analisar uma grande quantidade de amostras para cada área estudada.

Corriveau e Clausen (2021) estudaram o uso da amostragem multi-incremento para coletar amostras em subsuperfície, em área contaminada com metais (Pb, Sb e Mn) e compostos orgânicos semivoláteis. Os autores compararam os resultados de estudos anteriores, obtidos com amostragem convencional (discreta), com os estudos recentes, obtidos depois da amostragem multi-incremento, e observaram uma redução de 12% no tamanho da área proposta para remediação.

Portanto, as vantagens da amostragem multi-incremento são: i) redução dos custos de análise de amostras, uma vez que o número de amostras analisados é relativamente menor,

considerando a capacidade de caracterização da área como um todo; ii) redução dos custos globais de remediação, a partir de uma melhor caracterização da área; iii) redução no tempo de conclusão do projeto, a partir de tomadas de decisão mais precisas diante dos dados estatisticamente mais robustos e confiáveis a respeito da contaminação na área (ITRC, 2020).

2.6 Bioacessibilidade

Para avaliar a exposição ao Pb, podem ser utilizados métodos *in vivo* ou *in vitro*. A estimativa através do método *in vivo* é feita pelo cálculo da biodisponibilidade relativa de Pb (RBA), que é a fração de Pb no solo absorvida pela circulação sistêmica, comparada com o Pb absorvido a partir de uma dose de referência de acetato de Pb (Kastury et al., 2019). Para diferenciar entre medições *in vivo* e *in vitro*, os resultados *in vitro* são referidos como bioacessíveis (MAYER; BASTA; SCHECKEL, 2022). A bioacessibilidade é uma medida *in vitro* (IVBA, do inglês *in vitro bioaccessibility*) da solubilidade fisiológica da substância química (US EPA, 2017). Os ensaios baseiam-se na simulação da digestão gastrointestinal, considerando a fração que é liberada de sua matriz no trato gastrointestinal e, assim, torna-se disponível para absorção intestinal (YAN et al., 2019; BOSSU; MENEZES; NOGUEIRA, 2020). Dessa forma, a biodisponibilidade é a fração que está de fato disponível para ser absorvida pelo organismo, enquanto a bioacessibilidade é uma estimativa experimental do que está potencialmente biodisponível (DESHOMMES et al., 2012).

Os métodos *in vitro* (IVBA) foram desenvolvidos para replicar processos digestivos de estudos *in vivo* (RBA), a fim de permitir uma análise da disponibilidade de determinada substância de forma mais rápida e com menores custos, além das questões éticas envolvidas nos ensaios *in vivo*. Conhecer a biodisponibilidade do Pb é importante porque a quantidade de metal que chega ao sangue e demais tecidos do corpo, quando ingerido, depende das propriedades físico-químicas do Pb e do meio em que ele se encontra (US EPA, 2017).

Sanderson et al. (2012) avaliaram a bioacessibilidade do Pb a partir do teste de extração de biodisponibilidade simplificado (SBET, do inglês *simplified bioavailability extraction test*), que simula a fase de extração a partir do suco gástrico, no trato gastrointestinal dos organismos, representando a fração bioacessível. Os autores, que estudaram solos provenientes de 4 áreas de tiro na Austrália, verificaram que a bioacessibilidade do Pb variou de 46 a 70%, enquanto a concentração total de Pb variou de 399 a 10403 mg kg⁻¹. Destacaram, ainda, que apesar de os solos serem predominantemente arenosos, houve grande variabilidade nos dados apresentados,

resultado da distribuição heterogênea de Pb no solo. Essa é uma característica da atividade praticada na área.

É importante ressaltar que vários fatores afetam de forma direta as estimativas de bioacessibilidade resultantes dos testes *in vitro*, como por exemplo a fonte de contaminação, a manutenção das condições físico-químicas do ensaio, especialmente o valor de pH, a agitação e o tempo de retenção. A temperatura, por sua vez, apesar de afetar a cinética de dissolução do Pb, não é um fator fortemente determinante, desde que seja mantida entre 20 e 37 °C (a menos que enzimas sejam utilizadas). Em relação ao pH, quanto menor, maior IVBA; e para a agitação, quanto maior, maior também a IVBA. Quanto ao tempo de retenção, o impacto é menor em formas mais solúveis de Pb, mas, de forma geral, a IVBA máxima é atingida entre 20 e 30 minutos de ensaio (DESHOMMES et al., 2012). Neste trabalho, será aplicado o método 1340 baseado em US EPA (2017), que está descrito no tópico 5.8.

Yan et al. (2019) avaliaram a bioacessibilidade de Pb com ensaios baseados no procedimento de lixiviação de biodisponibilidade relativa (RBALP, do inglês *relative bioavailability leaching procedure*) para solos contaminados a partir de diferentes fontes: mineração, áreas de tiro, fundição e dois locais industriais (cerâmica e bateria). Nos solos coletados em três áreas de tiro, a concentração de Pb variou de 164 a 3994 mg kg⁻¹ na fração granulométrica <2mm e de 194 a 4726 mg kg⁻¹ na fração <250 µm. O valor médio de bioacessibilidade do Pb proveniente de contaminação nas áreas de tiro foi de 85%. Para a indústria, fundição e mineração, por sua vez, foram iguais a 97, 82 e 76%, respectivamente. Outros autores, porém, reportaram valores de bioacessibilidade superiores a 100% (BANNON et al., 2009; SMITH et al., 2011; YAN et al., 2016).

2.7 Indicadores de poluição

A contaminação ambiental por Pb é um problema complexo. Por não ser uma substância química biodegradável, o Pb se acumula no meio ambiente, o que implica em aumento dos riscos de exposição (FAYIGA, 2019; BROOMANDI et al., 2020). Investigar o risco associado à contaminação por Pb é importante para auxiliar na tomada de decisão em relação às boas práticas de gerenciamento de áreas contaminadas, principalmente quanto ao método de remediação adequado para a situação da área (DINAKE et al., 2018). Alguns indicadores quantitativos e semi-quantitativos podem ser utilizados para avaliar a poluição, como índice de risco ecológico potencial (PERI, do inglês *potential ecological risk index*); índice de geoacumulação (I_{geo}, do inglês *geoaccumulation index*); fator de contaminação (CF, do inglês

contamination fator); fator de enriquecimento (EF, do inglês *enrichment factor*); código de avaliação do risco (RAC, do inglês *risk assessment code*) (KOWALSKA et al., 2016; MAZUREK et al., 2017).

O PERI foi proposto por Hakanson (1980) como uma ferramenta de diagnóstico para controle da poluição em meio aquoso, a partir da análise de sedimentos, e tem sido aplicada para avaliar a poluição também no solo (QING; YUTONG; SHENGGAO, 2015; KOWALSKA et al., 2016; ISLAM et al., 2016; MAZUREK et al., 2017; DINAKE et al., 2018). O PERI representa uma integração entre os efeitos ecológicos e toxicológicos do contaminante no meio ambiente (DINAKE et al., 2018). É obtido a partir de três constituintes: i) nível de contaminação (C_D , do inglês *degree of contamination*), quando há mais de uma substância química sendo considerado; ii) fator de resposta toxicológica (TR, do inglês *toxic-response factor*) e iii) fator de risco potencial (ER, do inglês *potential risk factor*) (HAKANSON, 1980).

O I_{geo} , por sua vez, foi desenvolvido por Müller (1979), a partir da contaminação por metal em sedimentos. É aplicado para comparar a contaminação no meio com o seu valor na área de referência. O CF indica o nível de contaminação individual do metal no solo e, se houver a presença de mais de um metal no meio, é possível calcular o índice de carga de poluição (PLI, do inglês *pollution load index*) (TOMLINSON et al., 1980). O EF permite avaliar os níveis de poluição antropogênica no solo, e foi inicialmente proposto por Chester et al. (1985) e Gaiero et al. (1997). Neste trabalho, o cálculo do EF será baseado em Sutherland et al. (2000), que adaptaram a rotina de cálculo para torná-la mais robusta e superar a assimetria positiva comumente encontrada em dados geoquímicos. As tabelas de classificação desses indicadores serão apresentadas no tópico 5, subtópico 5.8, deste trabalho.

O cálculo do RAC depende das concentrações de Pb em diferentes frações (i. metais trocáveis, ii. metais ligados a carbonato; iii. metais ligados a óxidos de ferro e manganês; iv. metais ligados a substâncias orgânicas e sulfetos; e v. metais no resíduo), obtidas a partir de ensaios de especiação do Pb (ISLAM et al., 2016; MATONG; NYABA; NOMNGONGO, 2016), o que não foi objeto de estudo deste trabalho. Portanto, somente os índices PERI, I_{geo} , CF e EF serão calculados neste trabalho.

Dinake et al. (2018) avaliaram o impacto ambiental e o risco associado à contaminação de Pb em solos de sete áreas de tiro. Cinco diferentes métodos para o cálculo de indicadores de poluição foram aplicados, a fim de determinar a extensão da poluição no solo dessas áreas: RAC, PERI, I_{geo} , CF e EF. Os resultados indicaram “risco elevado” a “risco muito elevado” para a biota, a partir do RAC. CF e EF indicaram, ainda, contaminação muito alta no solo das áreas de tiro, além de risco extremo ao meio ambiente, principalmente quando comparado às

concentrações de referência (I_{geo}). Nesse cenário, o processo de remediação deve ter início imediato e de forma agressiva, para reduzir a mobilidade e a biodisponibilidade do Pb no meio. A Tabela 2 resume os resultados obtidos pelos autores.

Tabela 2 – Resumo dos indicadores de poluição do solo.

Indicador	Resultado	Classificação
RAC	37-77%	$31\% \leq RAC \leq 50\%$ – Risco alto $RAC \geq 50\%$ Risco muito alto
PERI	1192-56272	≥ 320 Muito alto
I_{geo}	7,3-12,8	> 5 – Extremamente poluído
CF	11255	$CF > 6$ – Contaminação muito alta
EF	7467	≥ 50 – Extremamente enriquecido

Fonte: adaptado de Dinake et al. (2018).

Islam et al. (2016) estudaram a especiação de elementos potencialmente tóxicos em duas áreas de tiro na Coréia do Sul, e avaliaram o risco ecológico associado à presença dessas substâncias químicas no meio. Os solos contaminados foram coletados em uma profundidade de 0-30 cm. Cd, Cu, Pb e Sb estavam presentes em altas concentrações. Cerca de 42% do Pb total encontrava-se biodisponível. Além disso, as análises de difração de raios X (DRX) não resultaram em altas concentrações de minerais de Pb, apesar das elevadas concentrações de Pb apontadas pelos resultados de FRX. Nesse caso, é possível que o Pb presente nas munições tenha sido gradualmente transformado em minerais secundários. Os indicadores determinados para avaliação de risco ecológico foram: RAC, PERI e I_{geo} . Os autores concluíram que, em ambas as áreas, o risco é classificado como potencial extremo e pode representar graves problemas ambientais.

3. A área de estudo

A área de estudo está localizada no município de São Paulo/SP (Figura 9). Situa-se na bacia hidrográfica pertencente à unidade hidrográficas de gerenciamento de recursos hídricos (UGRHI) 6 (Alto Tietê). Nesse local se encontrava o antigo Clube Paulistano de Tiro, entre as coordenadas UTM 331.000-332.000 E e 7.404.000-7.405.000 N, com uma área de cerca de 220.000 m² e cerca de 190 sócios usuários em 2005. A concessão da área para uso como clube aconteceu em 1939. Em agosto de 2010, o Clube foi fechado e a área ocupada foi reintegrada ao Instituto Florestal, da Secretaria do Meio Ambiente, e hoje é parte do Parque Estadual Alberto Löfgren (PEAL), conhecido como Horto Florestal (IPEN, 2005; SÃO PAULO, 2012).

Figura 9 – Localização da área de estudo.



Fonte: imagem do autor.

De acordo com a Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente do Estado de São Paulo (SIMA) (2018), essa região está inserida na zona núcleo da Reserva da Biosfera do Cinturão Verde da Cidade de São Paulo, parte integrante da Reserva da Biosfera da Mata Atlântica (CORRÊA, 1995; IPEN, 2005). Diante de suas características, a área é classificada como uma unidade de conservação de proteção integral (SIMA, 2018), o que confere uma demanda urgente quanto à preservação de suas condições naturais. Uma vez degradada, é imperativo que medidas de intervenção sejam propostas o quanto antes, a fim de reduzir os danos potenciais, capazes de aumentar a complexidade do caso. Ao avaliar a extensão da contaminação, este trabalho poderá contribuir para as tomadas de decisão referentes à reabilitação da área.

3.1 Ocorrências de chumbo no solo

No documento do Plano de Manejo do PEAL (SÃO PAULO, 2012) consta que a empresa ENGEMA (Engenharia do Meio Ambiente) elaborou um documento de Análise de Risco à Saúde Humana, a partir de análises de amostras de solo e água do PEAL. Concentrações elevadas de Pb foram detectadas em amostras coletadas no horizonte do solo de 0-10 cm, na área do antigo Clube, mas nas amostras de água o elemento não foi detectado (SÃO PAULO, 2012).

A região sofreu fortes alterações em sua vegetação original, pois a presença do Pb atrai a população vizinha, que pratica a garimpagem do Pb para comercialização (neste trabalho, serão referidos como ‘catadores de chumbinho’). Assim, a área apresenta locais com solos raspados e, conseqüentemente, remoção da camada organomineral e destruição de parte da biota

do solo. Em algumas partes da área há compactação do solo, que impede regeneração no local (SÃO PAULO, 2012).

Nas dependências do antigo Clube Paulistano de Tiro, atualmente está funcionando o Polo Ecocultural do parque. É permitido o acesso de visitantes somente na parte da frente e dentro do Polo Ecocultural (Figura 10), onde moradores da região frequentam a academia e o parque infantil, além de outras atividades dentro da estrutura. A atividade esportiva de tiro ao alvo acontecia nas canchas (Figura 10) e a modalidade Trap era a mais popular, praticada na cancha 1.

Figura 10 – Vista aérea do Polo Ecocultural e as canchas, com destaque em amarelo da área permitida para acesso ao público.



Fonte: Google Earth Pro (imagem 2021), com marcações do autor.

3.1.1 Cancha 1

A cancha 1, onde a modalidade Trap de tiro ao alvo esportivo era praticada, tem área aproximada de 2000 m². A Figura 11 apresenta uma visão do Polo Ecocultural, de dentro da cancha 1.

Figura 11 – Vista do Polo Ecocultural, de dentro da cancha 1.



Fonte: imagem do autor.

A *trap house* pode ser vista na Figura 12, de onde eram arremessados os pratos com a máquina de lançamento, conforme descrito no Tópico 3.1 deste trabalho.

Figura 12 – *Trap house* em (a) vista frontal; com destaque (b) para o ponto de saída dos pratos e (c) vista lateral.



(a)



(b)



(c)

Fonte: imagens do autor.

Ao fundo, alguns postes estão posicionados no limite da cancha 1, na direção em que aconteciam os lançamentos dos pratos e, portanto, dos tiros (Figura 13).

Os postes podem ter sido utilizados para apoiar uma espécie de cortina, com o objetivo de conter os projéteis de Pb e limitar o tamanho da zona de queda dos tiros. Nesse caso, os projéteis se acumulam no solo abaixo da cortina, o que permite recuperar e reciclar o Pb.

Figura 13 – Foto na cancha 1, tirada da posição do atirador.



Fonte: imagem do autor.

A Figura 14 exemplifica essa configuração. Nos documentos consultados, porém, não há relatos do uso dessa medida de contenção dos projéteis.

Figura 14 – Postes com cortina para contenção dos projéteis de chumbo, em uma área de tiro da modalidade Trap.



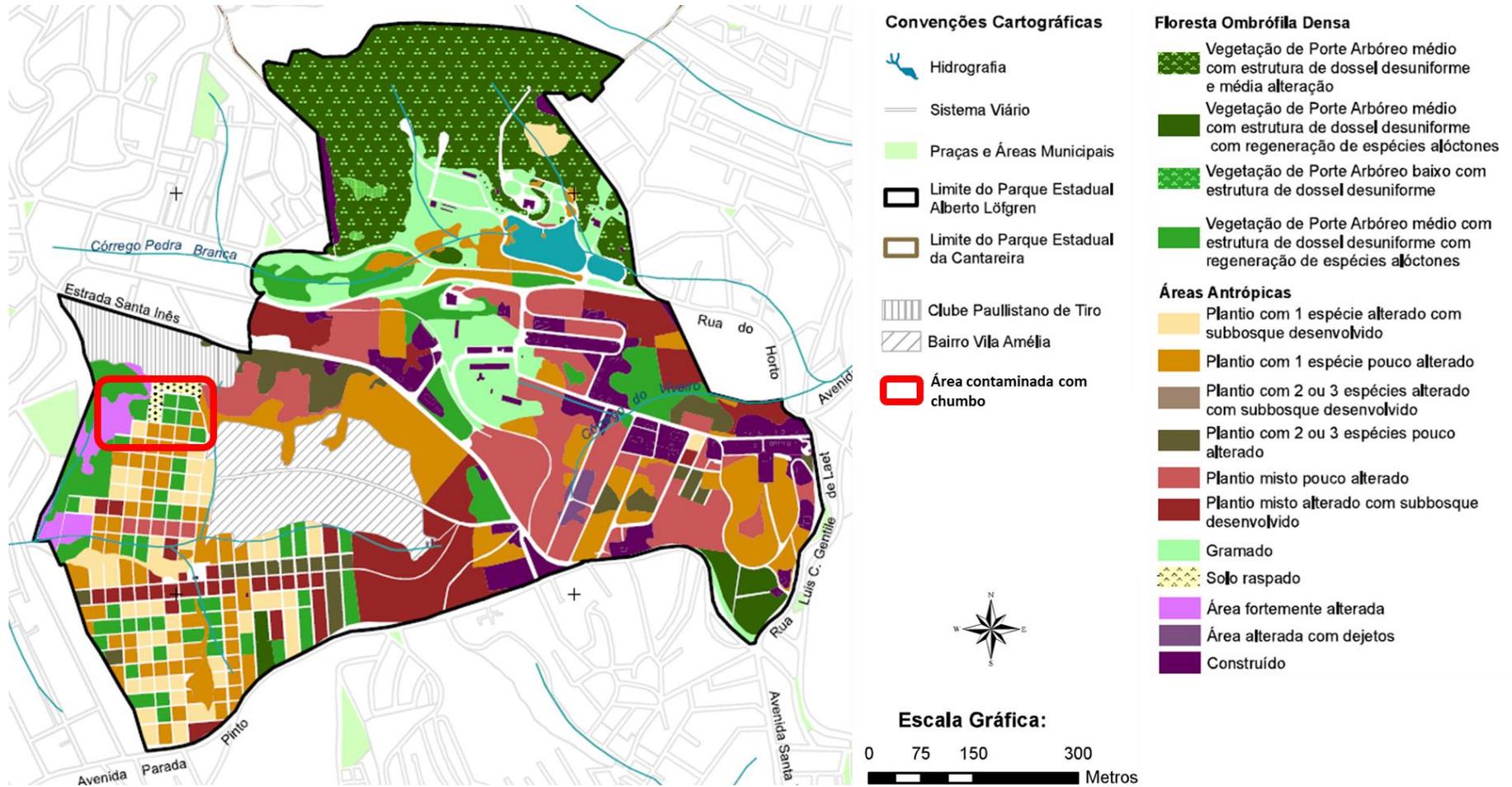
Fonte: ITRC (2005)

3.1.2 O vale

Além da cancha 1 se apresenta um vale de encostas íngremes, amplamente arborizado, onde caía a maior parte dos projéteis e pratos lançados. Em São Paulo (2012) consta que a região do vale não fazia parte da área cedida para o antigo Clube Paulistano de Tiro (Figura 15). Entretanto, foi impactada pelas atividades do Clube.

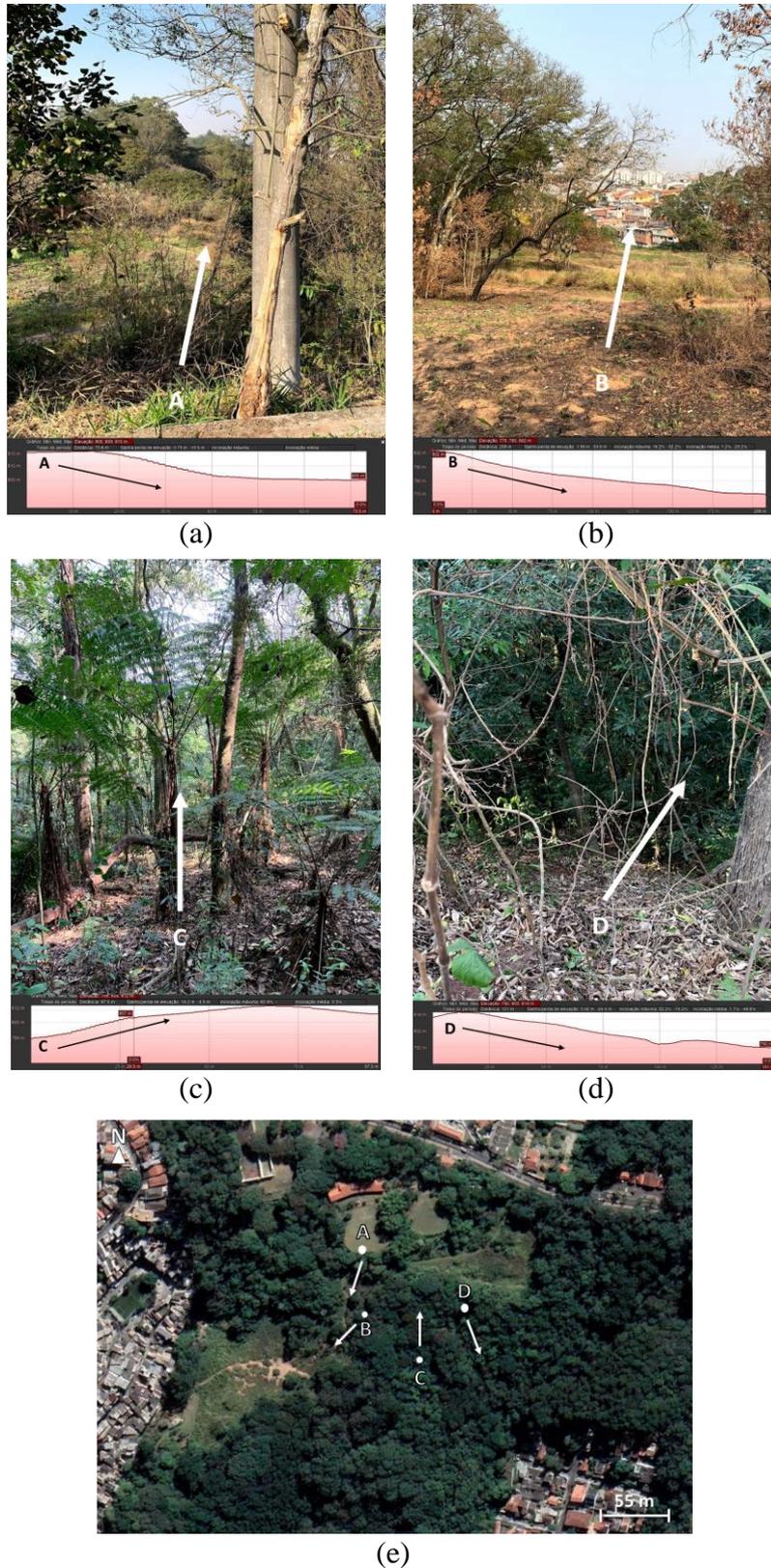
A região do vale possui declive suave ondulado a forte ondulado (SÃO PAULO, 2012), ilustrado na Figura 16. Quando o Clube estava em funcionamento, era nessa região que os catadores de chumbinho, provavelmente moradores da comunidade (Figura 16 b), adentravam para fazer a coleta dos projéteis de Pb que caíam no solo após os disparos, para revenda (ENGEMA, 2010). Essa prática contribuiu para um maior impacto na vegetação local devido à raspagem de solo, que favoreceu os processos de escoamento superficial e arraste do solo contaminado.

Figura 15 – Área do Parque Estadual Alberto Löfgren (Horto Florestal), com marcação em vermelho da área conhecida contaminada com chumbo.



Fonte: Adaptado de São Paulo (2012).

Figura 16 – Imagens do vale na área de estudo, onde (a) é a vista a partir da cancha 1; (b) mostra declive suave ondulado, com vista da comunidade ao fundo; (c) é uma imagem de dentro da mata; (d) foi tirada do topo do declive; (e) é a indicação de onde as imagens foram tiradas.



Fonte: imagens do autor e Google Earth Pro (imagem 2021), com marcações do autor.

A Figura 17 apresenta o mapa topográfico da área de estudo.

Figura 17 – mapa topográfico da área de estudo.



Fonte: Google Earth Pro (imagem 2021), com marcações do autor.

Mais informações a respeito da área de estudo serão contempladas no modelo conceitual da área (MCA), apresentado no tópico 6.

3.2 Estudos anteriores

A seguir, será apresentado um resumo dos documentos referentes à estudos anteriores na área.

3.2.1 Avaliação ambiental do solo e da água no Clube Paulistano de Tiro

Em março de 2005, o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) elaborou um documento referente ao estudo de Avaliação Ambiental do Solo e da Água no Clube Paulistano de Tiro. No documento, que tem 57 páginas, consta uma descrição do empreendimento,

informações referentes aos padrões legais e legislação pertinentes da época, a metodologia adotada no estudo e os resultados analíticos obtidos para as amostras de solo e de água. Em seguida, discutiram sobre os impactos ambientais na área do Clube, e fizeram algumas recomendações. Por fim, apresentaram um relatório fotográfico com imagens da área.

Em relação à amostragem do solo, foram coletadas um total de 38 amostras discretas, em diferentes profundidades (0-20 cm, 20-30 cm, 30-50 cm, 50-60 cm, 60 cm-1 m, 1-1,15 m, 1,15-2 m e 2-2,1 m), tanto nas canchas (12 amostras) quanto no vale (5 amostras). Os autores do estudo consideraram o parque infantil como a área de referência, assim como foi feito neste trabalho. No que se refere à concentração de Pb nessa região, que fica à montante da área de tiro, somente uma das seis amostras coletadas apresentou concentração acima do valor de referência da CETESB na época (17 mg kg^{-1}) (CETESB, 2005a), igual a $35,35 \text{ mg kg}^{-1}$. O teor de arsênio (As) foi inferior a $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ em todas as amostras de solo coletadas. O teor de Pb para a maioria das amostras coletadas nas canchas de tiro foi superior ao valor de referência. E, em alguns casos, superiores também ao valor orientador da CETESB para solo residencial (300 mg kg^{-1}) (CETESB, 2005a). As amostras analisadas foram aquelas coletadas na profundidade de 20-30 cm e 2-2,1 m (IPEN, 2005).

Amostras coletadas a 2 m de profundidade tiveram variação de concentração de $4,36 \text{ mg kg}^{-1}$ a $125,70 \text{ mg kg}^{-1}$. Entretanto, os autores observaram o aumento do teor de chumbo no sentido da mata nativa (vale), provavelmente devido à diferença de cotas topográficas. Concentrações de Pb iguais a $96,83 \text{ mg kg}^{-1}$ e $125,70 \text{ mg kg}^{-1}$ foram obtidas em dois pontos de amostragem na profundidade de 2-2,1 m, em cotas de 2598 ft e 2400 ft, respectivamente. Esse resultado indica possível percolação da água da chuva no solo, o que pode levar à contaminação por Pb em profundidades maiores (IPEN, 2005).

Os autores tiveram dificuldades na amostragem de água. Inicialmente, propuseram a instalação e análise em 6 poços de monitoramento. Somente 3 desses poços foram instalados, devido ao aparecimento de uma camada rochosa aos 8 m de profundidade. Desses 3 poços, em um deles não foi encontrado água durante 20 dias de monitoramento e o outro foi destruído. Por fim, foram analisadas duas amostras de água, uma referente ao poço que foi instalado corretamente e uma coletada em uma nascente de fundo de vale, chamada de bica. Os resultados de concentração de Pb e As foram inferiores aos valores de referência da CETESB, para ambas as amostras (IPEN, 2005).

Os autores mostraram os resultados das análises em uma tabela e, das 38 amostras coletadas no solo, somente 21 resultados foram apresentados, sem justificativa para os dados ausentes. Na figura que indica o local dos pontos, há duas vezes o ponto 29. Há resultados

analíticos para 3 pontos na cancha 1, 2 pontos na cancha 3, e 2 pontos na cancha 4, tanto na profundidade de 20-30 cm quanto de 2,0-2,1 m.

De forma geral, o detalhamento do estudo poderia ser mais aprofundado, para auxiliar na sua compreensão. Há erros nas unidades de várias tabelas, o que dificulta a interpretação dos dados. Outra questão a ser considerada é que a técnica de amostragem empregada não contribuiu para uma melhor caracterização da área, por exemplo no que diz respeito à quantidade de amostras coletadas. Assim, a análise geral da contaminação foi feita em cima de um número relativamente pequeno de amostras discretas de solo. Sobre a contaminação em subsuperfície (cerca de 2 m), seria necessário coletar mais amostras para discutir melhor a possibilidade de percolação do Pb devido à água da chuva. As conclusões do estudo são genéricas e não refletem os resultados observados. Um ponto positivo do documento foi o relatório fotográfico, apresentado ao final, que contribuiu para visualizar a situação da área na época. Vale ressaltar que os autores também avaliaram a concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), mas por não serem foco deste estudo, os dados referentes a esses compostos não foram aqui analisados.

O parecer técnico da CETESB (CETESB, 2005b) a respeito do documento elaborado por IPEN (2005) recomendou ampliar os pontos de amostragem e análises de Pb no solo para determinar a distribuição espacial (horizontal e vertical) em superfície (0-5 cm) e em profundidade. Neste último caso, a coleta para posterior análise deveria ser feita em pontos com reentrâncias no solo, que possibilitam o acúmulo de água de chuva, conforme parecer anterior (Parecer Técnico nº 056/ESCA/04). O documento emitido em 2004 não foi localizado quando foi feita vistas ao processo, mas CETESB (2005b) afirma que houve concentrações mais elevadas em superfície nesses pontos específicos, com valores entre 5680-16700 mg kg⁻¹. Isso poderia ocasionar lixiviação do Pb e contaminação do solo em subsuperfície. Quanto à análise de água, CETESB (2005b) recomendou implantar mais dois poços de monitoramento, na parte baixa do vale, próximo à bica, e também próximo ao sopé da Cancha 1. Além disso, recomendou também realizar mais uma campanha de amostragem nos dois poços existentes e na bica, avaliando os parâmetros Pb e As. E por fim, desenvolver a avaliação de risco considerando os receptores, principalmente crianças, para solo superficial.

3.2.2 Análise de risco à saúde humana: avaliação da contaminação do solo e da água subterrânea e superficial por chumbo e PAH

Em janeiro de 2006, a empresa ENGEMA (Engenharia do Meio Ambiente) foi contratada para realizar um estudo de análise de risco à saúde humana na área do Clube Paulistano de Tiro (ENGEMA, 2006a). O documento apresentado pela empresa possui 55 páginas.

ENGEMA (2006a) traz uma abordagem inicial da contaminação da área e indica as metodologias que foram utilizadas para coletar solo e água subterrânea, bem como os pontos de coleta. Em seguida, foi feita a caracterização do meio físico e os resultados das análises foram apresentados para caracterizar a contaminação. Por fim, realizou-se a análise de risco à saúde humana. A análise de toxicidade, inicialmente proposta, não foi concretizada sob justificativa de que, para o Pb, não havia estudos que definissem parâmetros para o cálculo do risco de toxicidade para as vias de exposição presentes na área do Clube de Tiro.

As amostras de solo para análise de Pb foram coletadas nas profundidades de 0-10, 10-40 e 40-70 cm, em 9 pontos. Os autores destacaram que as maiores concentrações de Pb estão na superfície do solo (0-10 cm), variando entre 571,1 e 1180 mg kg⁻¹, mas o metal foi detectado em todas as amostras. Na profundidade de 10-40 cm, a concentração variou entre 32,3 e 648,7 mg kg⁻¹. Já na profundidade de 40-70 cm, os valores de concentração observados foram menores (8,25 a 302,9 mg kg⁻¹). Dois poços de monitoramento foram instalados para coleta de amostra de água subterrânea. Além disso, também foi coletada amostra na bica. O Pb não foi identificado nessas amostras de água (ENGEMA, 2006a).

Em relação à avaliação de risco à saúde humana, os autores afirmaram que as principais vias de exposição, considerando as populações potencialmente expostas na área, seriam ingestão e contato dérmico com água subterrânea (receptores residenciais vizinhos à bica e visitantes esporádicos do local) e com solo (funcionários do Clube de Tiro e catadores de chumbinho na área da floresta). Não foi dada sequência ao estudo avaliando a questão da água subterrânea porque não foi detectado Pb nas amostras analisadas. Foram calculados valores de ingresso pontuais para as vias de ingestão, com base em receptores residenciais adultos e crianças. A partir dos dados obtidos e na avaliação de risco, os autores indicaram como meta de remediação uma concentração máxima igual à estabelecida pela CETESB na época da pesquisa, em 2005 (CETESB, 2005a; ENGEMA, 2006a), i.e., para o solo residencial igual a 300 mg kg⁻¹ e, para a água subterrânea, 10 µg L⁻¹.

O relatório apresentado por ENGEMA (2006a) cumpriu as recomendações da CETESB (2005b) no que diz respeito à instalação de dois poços de monitoramento e realização de nova campanha de coleta de amostras para avaliar a extensão horizontal da contaminação. Os dados foram expostos em tabelas separadas por profundidade de coleta. Entretanto, a discussão dos resultados foi superficial. O número de amostras para a análise de Pb foi pequeno (9 amostras), diante do tamanho da área de estudo, e a concentração de As nas amostras de solo não foi analisada. Além disso, a maior profundidade de análise foi de 70 cm, enquanto o estudo desenvolvido anteriormente (IPEN, 2005) analisou amostras até 2,1 m de profundidade. ENGEMA (2006a) também não mostrou a extensão vertical da contaminação, conforme recomendado anteriormente pela CETESB (2005b). Os resultados dos cálculos referentes à avaliação de risco foram dispostos em tabelas, mas não houve discussão desses dados.

O parecer técnico da CETESB (2006) relatou que não foi apresentado o estudo da extensão horizontal da contaminação por Pb no solo superficial, cujos dados deveriam ter sido mostrados graficamente em planta (CETESB, 2006). Além disso, CETESB (2006) considerou que a avaliação de risco deveria ser melhor desenvolvida, com uma análise crítica dos dados e que recomendasse um valor de referência justificado para a área, para servir de balizamento para as tomadas de decisão relacionadas à contaminação existente. Caso contrário, as tomadas de decisão seriam embasadas em valores de referência mais conservativos (e restritivos). E por fim, indicou que a biodisponibilidade do Pb deveria ser estudada (CETESB, 2006).

Em dezembro de 2006, ENGEMA (2006b) fez um estudo complementar para adequar as exigências da CETESB (2006), conforme Parecer Técnico N° 235/ESCA/06. O documento possui 40 páginas e, a partir do trabalho desenvolvido, os autores determinaram os níveis máximos de concentração de Pb permitidos para o solo da área, a fim de embasar as metas de remediação de estudos futuros. 10 novas amostras foram coletadas, para análise de Pb, nas profundidades de 0-10 cm, 10-40 cm e 40-70 cm. O VI para solo residencial era 300 mg kg^{-1} (CETESB, 2005a). Concentrações de 83,3 até 20438,00 mg kg^{-1} foram observadas, em 0-10 cm de profundidade; 12,4 até 16986,9 mg kg^{-1} em 10-40 cm e $<0,1$ até 4763 em 40-70 cm.

ENGEMA (2006b) apresentou um mapa da extensão da contaminação em planta para cada uma das profundidades. A avaliação de risco foi feita para o Pb, agora a partir de 19 amostras no total, levando em conta o estudo anterior na área (ENGEMA 2006a). Além disso, os autores consideraram somente a porção superficial do solo (0-10 cm) para a análise, dado que os principais receptores seriam expostos a essa contaminação. Os resultados de avaliação de risco indicaram que a via de ingestão do solo é a única que apresenta risco crônico de toxicidade para todos os receptores: funcionários do Clube de Tiro e catadores de chumbinho

(adultos, crianças de 0-6 anos e crianças de 6-16 anos). A via de contato dérmico foi insignificante.

Quanto à concentração máxima permitida para o solo, que é o valor que deveria ser atingido no caso de uma remediação, é de 5700 mg kg⁻¹ para os trabalhadores do Clube de Tiro e os catadores adultos. Para crianças de 0-6 e 6-16 anos, o valor apresentado foi de 680 mg kg⁻¹. Porém, houve equívoco nesse cálculo e CETESB (2007) mostrou que, para crianças de 6-16 anos, o correto é uma concentração máxima de 1597 mg kg⁻¹ (CETESB, 2007).

Considerando o valor de 680 mg kg⁻¹ (mais restritivo), a concentração de Pb no solo de 0-10 cm foi ultrapassada em 15 das 19 amostras analisadas. Se não houvesse a presença de crianças até 16 anos, somente 3 amostras ultrapassariam o valor de 5700 mg kg⁻¹. Os autores recomendaram que placas de sinalização sejam colocadas para alertar quanto ao risco à saúde humana, remoção do solo superficial ao redor dos pontos de maior concentração (acima do valor máximo permitido), regulamentar a obrigatoriedade do uso de EPI (equipamento de proteção individual) para os catadores e consequente fiscalização da atividade (ENGEMA, 2006b).

O parecer da CETESB (2007) referente ao relatório de complementação feito pela ENGEMA (2006b) relatou que os parâmetros de exposição dos receptores utilizados para a avaliação de risco crônico tóxico foram adequados. Quanto às medidas recomendadas, CETESB (2007) afirma que o uso de EPI seria negligenciado e o contato através da principal via de exposição (ingestão) ocorreria de forma inadvertida e intencional. Ainda, destaca o pequeno número de amostras analisadas, que não reflete a real distribuição da contaminação por Pb na área e, portanto, é ineficaz em determinar de forma mais precisa qual a porção superficial de solo que deveria ser removida.

Por fim, CETESB (2007) recomendou, como medida preventiva, a proibição do acesso de crianças menores de 14 anos na área e a remoção, por raspagem, da camada superficial do solo. É necessário apresentar o plano de remediação e os resultados de concentração de Pb no solo, após à remediação, para demonstrar sua eficácia.

3.2.3 Relatório consolidado de investigação ambiental, investigação detalhada, análise de risco à saúde humana e plano de intervenção - complementações exigidas pela CETESB conforme auto de infração N° 29003419

Em março de 2010, ENGEMA (2010) apresentou um novo relatório com informações sobre investigação detalhada, análise de risco à saúde humana e plano de intervenção, no total

de 56 páginas. O objetivo do estudo foi fazer uma nova amostragem do solo para atualizar os dados de concentração dos contaminantes a fim de delimitar a contaminação, elaborar análise de risco, determinar concentrações máximas permitidas e elaborar um plano de intervenção contemplando a remediação do solo contaminado.

ENGEMA (2010) realizou a coleta de amostras de solo em 25 pontos, para 3 profundidades (0-10, 10-40 e 40-70 cm), assim como em trabalhos anteriores. Dessa forma, 75 amostras foram coletadas. Observou-se que a contaminação na porção superficial (0-10 cm) excedia o VI para solo agrícola, igual a 180 mg kg^{-1} (CETESB, 2005a), em 18 das 25 amostras analisadas. Os trabalhos anteriores realizados na área utilizaram como referência o VI para solo residencial (300 mg kg^{-1}). Para a profundidade de 10-40 cm, a concentração foi excedida em 9 amostras. Para o solo coletado em 40-70 cm de profundidade, 2 amostras ficaram acima do VI mencionado.

Quanto às análises de água subterrânea, os autores justificaram que não foi possível a coleta de amostras devido à ausência de poços de monitoramento. Entretanto, afirmam que, com base em documentos anteriores, é possível descartar contaminação do lençol freático. Essa informação baseia-se na ausência de Pb nas amostras de água coletadas tanto nos poços de monitoramento antigos quanto na água superficial da bica (IPEN, 2005; ENGEMA, 2006a, 2006b).

O embasamento para os cálculos da avaliação de risco realizada novamente é muito similar ao que foi apresentado anteriormente por ENGEMA (2006a, 2006b), porém as concentrações máximas permitidas não foram calculadas de acordo com o recomendado pela CETESB (2006) e mostrado por ENGEMA (2006b), mas sim com o que havia sido apresentado em ENGEMA (2006a). Ou seja, as metas de remediação recomendadas foram com base nos VI para o solo agrícola (180 mg kg^{-1}) e para a água subterrânea ($10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) (CETESB, 2005a). A empresa que executou o serviço não se atentou para os documentos que já tinham sido elaborados anteriormente, e apresentou dados desatualizados. Ainda que não houvesse arquivos dos projetos anteriores na empresa, ou os projetos anteriores tivessem sido executados por outra empresa, todos os documentos poderiam ter sido consultados junto à CETESB.

ENGEMA (2010) apresentou o plano de intervenção, com uma série de recomendações para a área, como isolamento, instalação de telas de proteção, remoção do solo, destinação do solo, fitorremediação. Trouxe em seu relatório, ainda, cronograma e prazos de execução. CETESB (2010), porém, afirmou que a investigação desenvolvida na área não permitiria o desenvolvimento de um projeto executivo para a remoção do solo proposta para o local. O parecer final foi que o relatório não atendeu às recomendações de CETESB (2007).

3.2.4 Informação Técnica N° 001/CAAA/2013 – Assunto: Investigação confirmatória

O último documento consultado neste estudo é uma Informação Técnica publicada pela CETESB (2013), referente à investigação confirmatória realizada na área das canchas 1, 2 e 3, em 2004. O planejamento amostral envolveu a coleta de amostras multi-incremento. Entretanto, devido à quantidade de cacos de prato, foi necessário peneirar cada incremento com peneira de malha < 2 mm. Os resultados foram apresentados em termos de concentração para cada unidade de decisão (UD). A UD é uma região selecionada da área de estudo onde os incrementos são coletados.

Há alteração significativa da qualidade do solo superficial (15 cm) nas três áreas. Na cancha 1, a concentração de Pb variou de 3963,00 a 11938,00 mg kg⁻¹ em 6 amostras. Não foi detectada presença de Pb em duas UD. Na cancha 2, a concentração variou de 1996,00 a 3172,00 mg kg⁻¹ em 5 UD, e a sexta UD não apresentou contaminação. Já para a cancha 3, a concentração estimada para a UD selecionada foi de 2095,00 mg kg⁻¹ (CETESB, 2013).

Segundo os autores, haveria necessidade de complementar a investigação dessas áreas, para delimitar a contaminação e verificar se essa contaminação seria fonte secundária para o solo em subsuperfície e a água subterrânea. Esses dados contribuiriam para a elaboração do plano de intervenção adequado ao uso pretendido da área. Na época do estudo, a investigação dessas áreas era de interesse imediato para o projeto de revitalização que estava em andamento no local (CETESB, 2010). Entretanto, em visita atual à área do antigo Clube Paulistano de Tiro, para a execução deste trabalho, constatou-se que o acesso às canchas está limitado a pessoas autorizadas e não foram realizados mais estudos nas canchas e tampouco na região do vale desde então.

De forma geral, os estudos desenvolvidos na área ainda não atenderam às determinações da CETESB, principalmente no que diz respeito ao mapeamento integral da contaminação e definição e implantação das medidas de intervenção necessárias. Por isso, neste trabalho, buscou-se adequar a metodologia de forma a trazer um olhar científico acerca da contaminação e contribuir para o entendimento da situação da área, além de ser um ponto de partida atualizado para estudos futuros.

4. Materiais e Métodos

A seguir, os materiais utilizados e métodos aplicados na elaboração deste trabalho serão descritos em cada tópico.

4.1 A construção do modelo conceitual da área

O modelo conceitual da área (MCA) é uma ferramenta que apresenta um resumo a respeito da extensão e intensidade da contaminação na área de estudo. Dentre os seus objetivos, está a identificação das incertezas referentes à área, para guiar os próximos estudos. Para o propósito desse trabalho, o MCA foi construído a partir, principalmente, das informações coletadas de documentos e relatórios existentes (Tabela 3), mas também de conversa com trabalhadores da área e imagens de satélite.

Tabela 3 – Documentos analisados para a elaboração do modelo conceitual da área de estudo.

Autor	Data	Páginas	Título
IPEN	Mar./2005	57	Avaliação ambiental do solo e da água no Clube Paulistano de Tiro
ENGEMA	Jan./2006	55	Análise de risco à saúde humana: avaliação da contaminação do solo e da água subterrânea e superficial por chumbo e PAH
ENGEMA	Dez./2006	40	Análise de risco à saúde humana: complementações exigidas pela CETESB conforme Parecer Técnico N° 235/ESCA/06
ENGEMA	Mar./2010	52	Relatório consolidado de investigação ambiental, investigação detalhada, análise de risco à saúde humana e plano de intervenção - complementações exigidas pela CETESB conforme auto de infração N° 29003419
SÃO PAULO	2012	712	Plano de Manejo do Parque Estadual Alberto Löfgren
CETESB	2013	5	Informação Técnica N° 001/CAAA/2013 – Assunto: Investigação confirmatória

Fonte: autor.

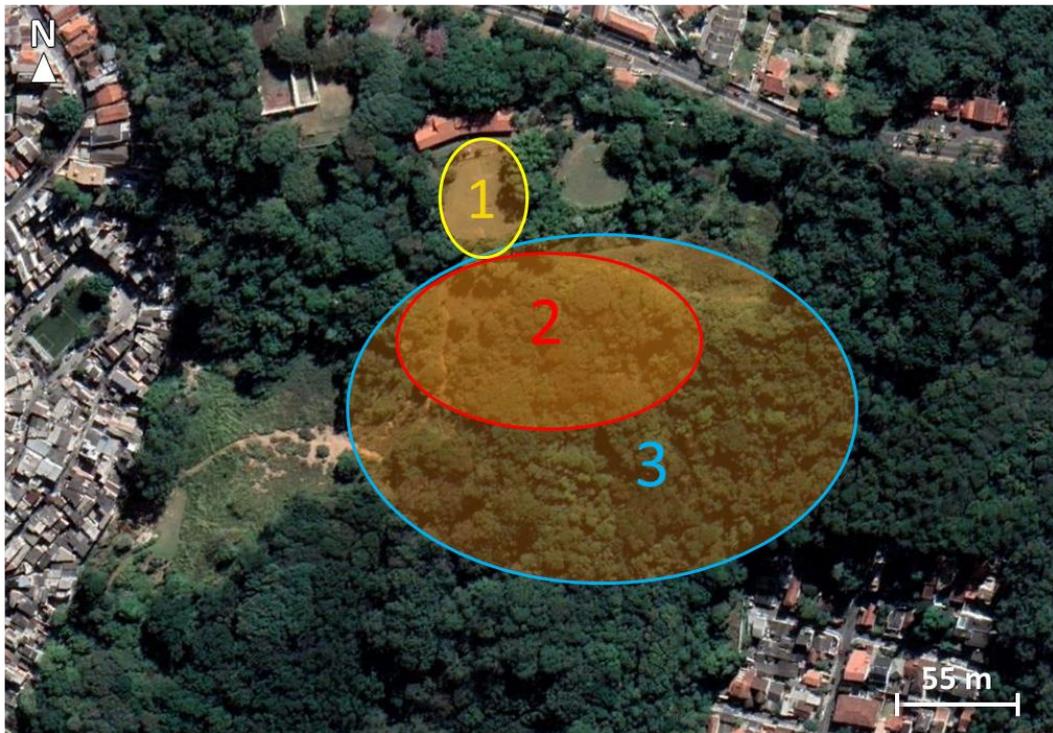
As informações foram compiladas no formato de uma tabela. A divisão dos dados por temas relevantes para o estudo facilita o entendimento da evolução do MCA ao longo do tempo. Dados do INMET (2023) de precipitação e direção dos ventos foram analisados. A ferramenta Microsoft Excel, do Pacote Office, e o *software* WRPLOT (*Lakes Environmental Software Inc*, versão 8.0.2) foram utilizados para elaborar os gráficos.

4.2 Coleta de amostras

Um total de duzentas e oitenta amostras de solo foram coletadas em três campanhas na região do antigo Clube Paulistano de Tiro, com base nos procedimentos de coleta descritos no documento SW-846, da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, 2018b). A Figura 18 resume as áreas onde foram feitas as coletas.

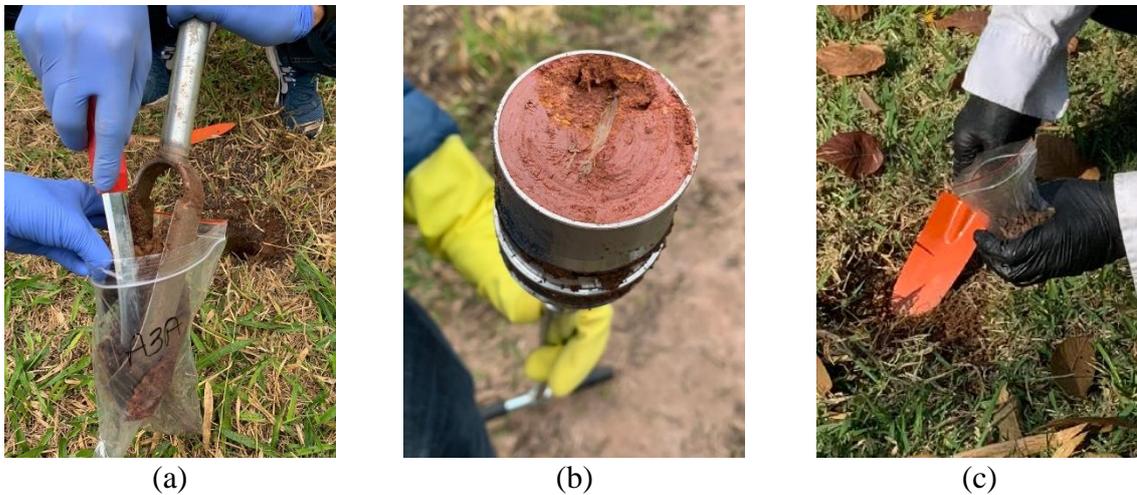
Por questões de viabilidade técnica e dos amostradores disponíveis, dois amostradores diferentes foram utilizados: trado holandês (campanhas 1 e 3) (Figura 19 a) e trado com anel cilíndrico (campanha 2) (Figura 19 b), resultando em profundidades diferentes de coleta. Na campanha 3, ainda, amostras do solo superficial (0-5 cm) foram coletadas por raspagem com uma pá (Figura 19 c). Ressalta-se que a coleta de amostras em diferentes profundidades não interferiu nas análises realizadas, uma vez que os objetivos de cada campanha de amostragem também foram diferentes. E ainda, na campanha 2, apesar de ser possível coletar amostras indeformadas com o trado com anel cilíndrico, não foram utilizadas amostras indeformadas nos ensaios deste trabalho.

Figura 18 – Áreas aproximadas onde foram realizadas as campanhas 1, 2 e 3 de coleta de amostras de solo superficial.



Fonte: Google Earth Pro (imagem de 2021), com marcações do autor.

Figura 19 – Equipamentos para coleta das amostras de solo: (a) trado holandês, (b) trado com anel cilíndrico e (c) pá para raspagem de solo superficial.



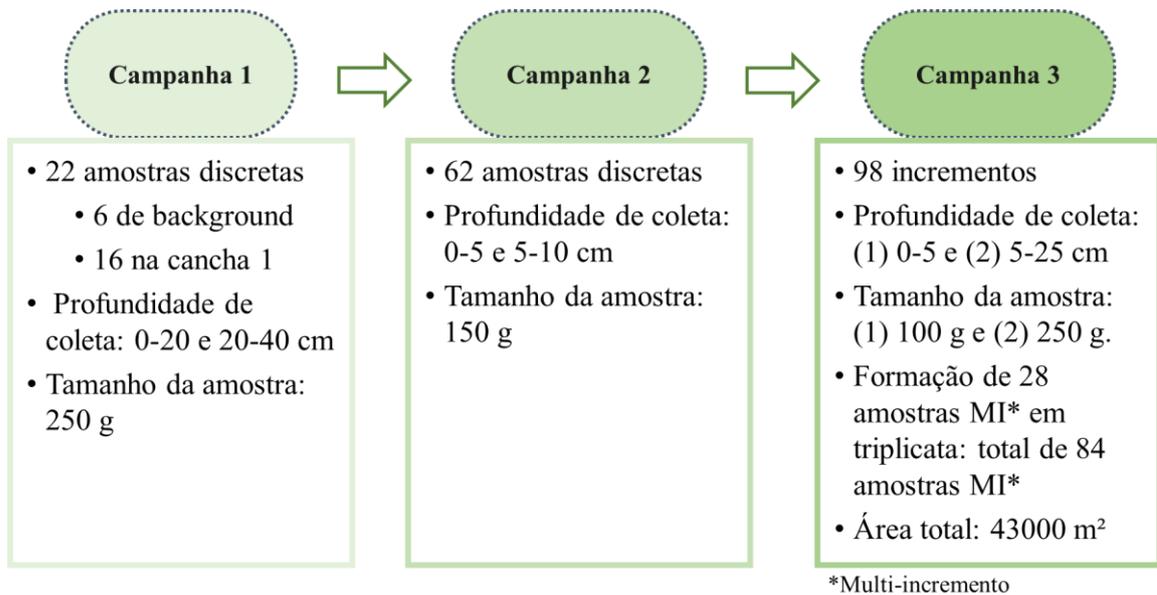
Fonte: imagem do autor.

Em resumo, a campanha 1 foi planejada para obter dados de concentração de referência e atualizar e confirmar o nível de contaminação da cancha 1, a partir da coleta de amostras discretas. Esperava-se utilizar os resultados da campanha 1 para fazer o planejamento amostral multi-incremento, a fim de obter a concentração média de Pb e, então, indicar se a área estava ou não contaminada. Porém, devido aos altos níveis de concentração de Pb, optou-se por realizar uma nova campanha, na região do vale, para verificar se ocorreria uma gradação nas concentrações.

Então, na campanha 2, foram coletadas amostras discretas na área 2. O objetivo era utilizar os dados para embasar o planejamento amostral multi-incremento e verificar se a área 2 estava ou não contaminada. Porém, devido aos altos níveis de concentração de Pb também nessa área, optou-se por alterar o objetivo principal do estudo. Ao invés de buscar a resposta para a pergunta: ‘a área está contaminada?’, a nova pergunta seria: ‘qual a extensão dessa contaminação?’ e ‘onde estão as áreas de *hot-spot*?’.

Por fim, a campanha 3 foi realizada a partir do planejamento amostral multi-incremento, elaborado com os dados obtidos nas campanhas 1 e 2, com o objetivo de avaliar a distribuição e a extensão da contaminação na área 3, e contribuir para o direcionamento de decisões futuras quanto à remediação da área. Nos tópicos a seguir, serão detalhadas informações das coletas de amostras nas campanhas 1, 2 e 3, e a Figura 20 traz um resumo dessas informações, que serão detalhadas nos subtópicos a seguir.

Figura 20 – Resumo das informações de cada campanha de coleta de solo.



Fonte: imagem do autor.

4.2.1 Campanha 1

Na primeira campanha, foram coletadas amostras de forma aleatória, em onze pontos (Figura 21). Três desses pontos foram na área de referência. Os outros oito pontos foram coletados em locais aleatórios da cancha 1. Apesar do tipo de contaminação esperada na área ser de caráter superficial, optou-se por coletar solo em duas profundidades: 0-20 cm e 20-40 cm, por se tratar de uma área de aterro. Quando o antigo Clube Paulistano de Tiro estava em funcionamento, havia coberturas sucessivas do gramado, a fim de proteger a vegetação da cancha (CETESB, 2013). Assim, um total de 22 amostras foram coletadas na primeira campanha, com aproximadamente 250 g de solo em cada amostra. As coordenadas dos pontos coletados na primeira campanha estão apresentadas na Tabela 2.1 do Apêndice 2.

Figura 21 – Pontos de coleta da primeira campanha, nas profundidades 0-20 cm e 20- 40 cm, totalizando 22 amostras.



Fonte: Google Earth Pro (imagem de 2021), com marcações do autor.

4.2.2 Campanha 2

Na segunda campanha, foram coletadas amostras em 31 pontos, de forma aleatória, na região da floresta próximo às canchas, cobrindo uma área de cerca de 12000 m², com raio máximo de 100 m em relação à posição da *trap house* (linha amarela, Figura 22) e 120 m em relação à posição do atirador (ponto indicado pela letra S, Figura 22). Conforme ITRC (2015), o Pb pode estar presente até cerca de 214 m de distância em relação à posição do atirador, na modalidade Trap de tiro ao alvo, com maior concentração de queda entre 115 e 183 m. IPEN (2005) relata que o alcance médio do tiro varia entre 50 e 100 m e Edwards (2002) reportou concentração máxima de Pb nas distâncias de 28, 80 e 180 m. Entretanto, essas distâncias estimadas podem depender, por exemplo, do *design* do campo e das condições da área, como a declividade (ITRC, 2005). Então, considerou-se a declividade do terreno para a seleção da área 2, que possui uma diferença topográfica de 6 m em relação à cancha 1 (Figura 16 a, no subtópico 4.2.2). Essa característica poderia contribuir para um maior aporte dos projéteis de Pb na área.

As profundidades amostradas foram de 0-5 e 5-10 cm, com cerca de 150 g por amostra, e a região está em uma cota topográfica mais baixa que as canchas (i.e., no vale). Os pontos de

coleta estão destacados na Figura 22 e as respectivas coordenadas desses pontos estão apresentadas na Tabela 2.2 do Apêndice 2.

Figura 22 – Pontos de coleta da segunda campanha, nas profundidades 0-5 cm e 5-10 cm, totalizando 62 amostras. O ponto S indica a posição do atirador.



Fonte: Google Earth Pro (imagem de 2021), com marcações do autor.

4.2.3 Campanha 3

O planejamento amostral para a terceira campanha de coletas teve como objetivo detectar áreas de concentração elevada (*hot-spots*) de Pb. Foi baseado na “Amostragem composta com combinação cruzada”, descrita por Hathaway et al. (2013), e empregada através do *software Visual Sample Plan* (VSP) (Figura 3.1, Apêndice 3). O VSP permite elaborar um planejamento amostral sistemático e otimizado, definindo o local e a quantidade de amostras necessárias. É possível gerenciar a probabilidade de tomar decisões incorretas a partir de estratégias de análise estatística para um conjunto amostral, uma vez que a caracterização completa da área (população) não é praticável (PULSIPHER et al., 2004). Essa amostragem é também denominada de “multi-incremento”, pois a amostra é formada a partir da junção de vários incrementos. Esta será a denominação utilizada neste trabalho.

O VSP é um *software* gratuito e foi desenvolvido pelo *Pacific Northwest National Laboratory*, sendo constantemente atualizado. A versão mais recente pode ser baixada através do link: <https://www.pnnl.gov/projects/visual-sample-plan>. Mais de 5000 usuários já foram registrados, e a grande maioria é dos Estados Unidos. No Brasil, até 2012, apenas 48 usuários baixaram o VSP através do site (MILLER, 2012).

A partir do processo DQO (US EPA, 2006), iniciou-se a elaboração do planejamento amostral através de um teste de hipóteses, com as seguintes definições para a hipótese nula (H_0) e a hipótese alternativa (H_1):

H_0 : Não há concentração elevada de chumbo (Pb) (*hot-spot*) na área representada por uma célula do *grid*.

H_1 : Há concentração elevada de chumbo (Pb) (*hot-spot*) na área representada por uma célula do *grid*.

Dessa forma, a hipótese nula é mantida como verdadeira até que os dados coletados indiquem que é improvável que seja verdadeira. O objetivo do teste de hipóteses é verificar se os dados amostrais trazem evidências que apoiam ou não a hipótese nula (US EPA, 2006).

Os parâmetros apresentados na Tabela 4 foram utilizados para auxiliar na determinação das informações do planejamento amostral. Foi necessário estabelecer o desvio padrão esperado entre as amostras, juntamente com o erro analítico. Além disso, colocar o valor de intervenção (AL, do inglês *action level*) e definir os erros do tipo I e do tipo II, associados ao teste de hipóteses (US EPA, 2006). Optou-se por indicar um desvio padrão de referência entre incrementos igual a 10% do valor do nível de ação (15 mg kg^{-1}), ainda que os resultados das análises de referência tenham apresentado desvios padrões menores que 15 mg kg^{-1} . Como a análise por pXRF não é tão precisa, e diante do nível de contaminação na área, foi preferível usar um valor maior, de forma conservadora. A concentração amostral média de referência foi de 37 mg kg^{-1} , com base nos resultados preliminares de fluorescência de raios X obtidos com equipamento portátil (S1 Titan) para as amostras brutas coletadas na área de referência na campanha 1. Estipulou-se 5% (α) de chance de identificar área com concentração elevada, quando na verdade não houvesse área de concentração elevada (Tabela 4). A probabilidade de detectar uma área de concentração elevada com mais de 150 mg kg^{-1} definida foi de 99% ($1-\pi$). A Figura 3.2 do Apêndice 3 traz a imagem do software VSP, onde os parâmetros foram inseridos.

Tabela 4 – Parâmetros utilizados para o planejamento amostral da campanha 3.

Parâmetros da área		Parâmetros estatísticos	
$\mu =$ 37 mg kg ⁻¹	Concentração de referência (Pb)	$1-\alpha =$ 95%	Nível de confiança (α : erro do tipo I)
$S =$ 15 mg kg ⁻¹	Desvio padrão estimado da área	$1-\pi =$ 99%	Poder estatístico do teste (π : erro do tipo II)
$AL =$ 150 mg kg ⁻¹	Valor de intervenção (Pb)	$Z_{1-\alpha} =$ 1,65	Valor retirado da tabela de distribuição normal, de forma que a proporção da distribuição menor que esse valor ($Z_{1-\alpha}$) é $1-\alpha$.
		$Z_{1-\pi} =$ -2,33	Valor retirado da tabela de distribuição normal, de forma que a proporção da distribuição menor que esse valor ($Z_{1-\pi}$) é $1-\pi$.

Fonte: autor.

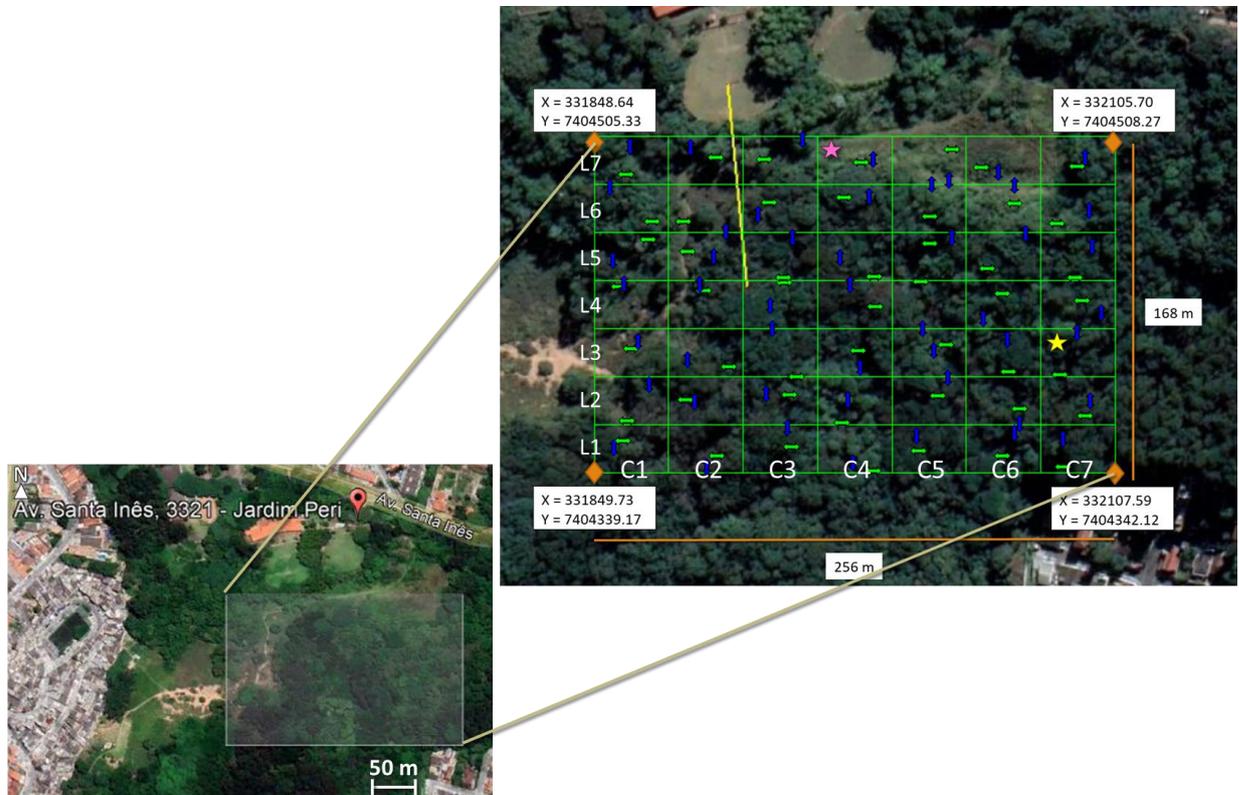
A partir da Equação 5.1 e dos parâmetros da Tabela 4, calculou-se o número de linhas e colunas necessário para montar o *grid* do planejamento amostral e atingir o objetivo definido para a campanha 3.

$$r + c = \left(\frac{2 * \frac{AL - \mu}{S}}{Z_{1-\alpha} - Z_{1-\pi}} \right)^2 \quad (5.1)$$

O resultado do planejamento foi um *grid* formado por 7 linhas e 7 colunas, com 2 incrementos coletadas em cada célula (Figura 23), totalizando 98 pontos de amostragem. Selecionaram-se duas profundidades para a coleta: de 0-5 e 5-25 cm, e, portanto, 196 amostras foram coletadas. As amostras de solo coletadas na profundidade 0-5 cm continham cerca de 100 g e as amostras de solo da profundidade de 5-25 cm, cerca de 250 g, devido ao tipo de amostrador utilizado. Então, para cada uma das linhas (7) e colunas (7), e em ambas as profundidades, 28 amostras multi-incremento (MI) foram formadas, em triplicata, totalizando 84 amostras MI. A amostragem cobriu uma área de 43000 m², com a menor área de concentração elevada detectável estimada de 878 m².

Na Figura 23, as setas azuis indicam o ponto de coleta dos incrementos que fazem parte da amostra MI referente à cada coluna (C1 a C7). As setas verdes indicam os pontos de coleta dos incrementos que fazem parte da amostra MI referente à cada linha (L1 a L7).

Figura 23 – Pontos de coleta da terceira campanha, nas profundidades 0-5 cm e 5-25 cm, totalizando 196 amostras. Coordenadas indicadas em UTM.



Fonte: Google Earth Pro (imagem de 2021), com marcações do autor.

De posse dos resultados analíticos das amostras MI, os valores de concentração de Pb foram importados para o VSP, que calcula para cada célula a média aritmética entre o valor da amostra MI referente à linha e à coluna. Por exemplo, para as células indicadas pelas estrelas rosa e amarela na Figura 23, tem-se $[Pb]_{MI-L7} + [Pb]_{MI-C4} / 2$ e $([Pb]_{MI-L3} + [Pb]_{MI-C7}) / 2$, respectivamente. Assim, o valor da célula é plotado e, por fim, o *software* gera um grid com uma escala de cores, indicando as áreas de maior concentração de Pb.

4.3 Tratamento das amostras

As amostras coletadas nas três campanhas estão apresentadas na Figura 24. Os procedimentos de tratamento das amostras foram realizados com base no Manual de Métodos de Análise de Solo (EMBRAPA, 2017) e no documento SW-846, da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, 2018b).

O tratamento das amostras discretas (campanhas 1 e 2) foi realizado em duplicata e consistiu em: pesar as amostras brutas, homogeneizar cada amostra, peneirar em malha $< 1,4$

mm, e colocar 25 g de amostra na estufa para secar a 60° C, por 12h. Em seguida, as amostras foram mantidas no dessecador para esfriar, pulverizadas com o auxílio de almofariz e pistilo e passadas em uma peneira de malha de 140 mesh ($< 0,106$ mm), até obter aproximadamente 10 g de amostra tratada, que foram armazenadas de forma adequada para posterior análise. Um total de 168 amostras discretas foram preparadas. Para avaliar o tratamento, um teste de hipóteses foi aplicado sobre os resultados de concentração média de Pb do conjunto de dados referente às amostras brutas e às amostras tratadas, das campanhas 1 e 2 (ver tópico 5.3.1).

Figura 24 – Amostras de solo coletadas na área de estudo: (a) Campanha 1, 0-20 cm e 20-40 cm de profundidade; (b) Campanha 2, 0-5 cm e 5-10 cm de profundidade; (c) Campanha 3, 0-5 cm de profundidade; e (d) Campanha 3, 5-25 cm de profundidade.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: imagem do autor.

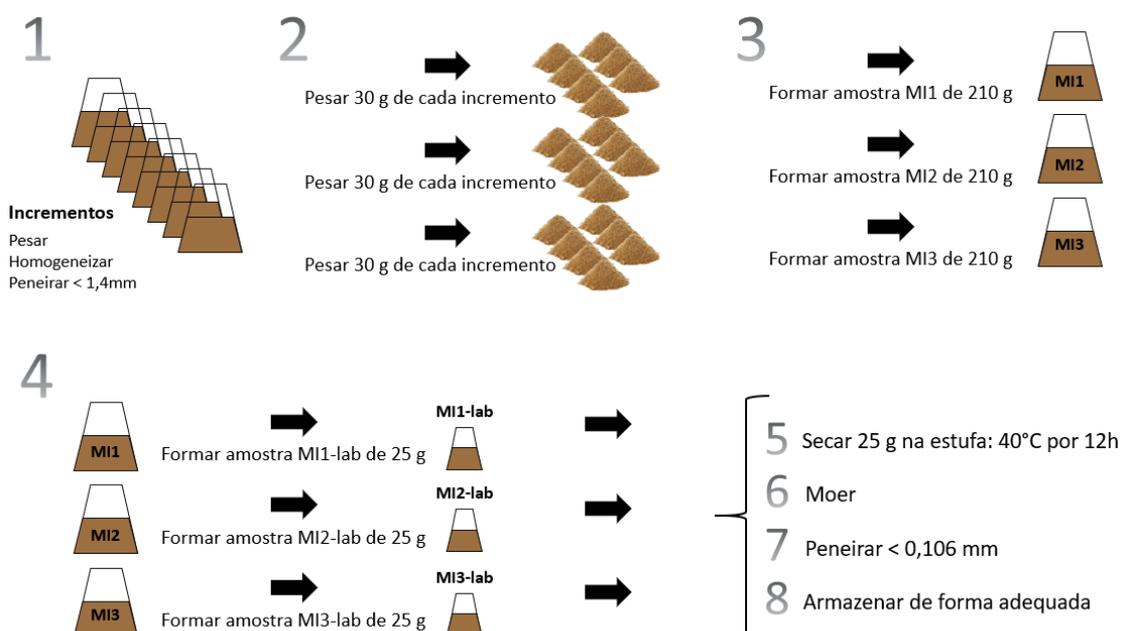
A formação das amostras MI, coletadas na campanha 3, consistiu em: pesar os incrementos, homogeneizar, peneirar em malha $< 1,4$ mm, formar as amostras MI com cerca

de 35 g a partir de 5 g de cada incremento, para a profundidade de 0-5 cm. Este procedimento também foi realizado para amostras coletadas em profundidade de 5-25 cm, porém utilizando 30 g de cada incremento e formando, portanto, amostras MI com 210 g. O preparo foi feito em triplicata para ambas as profundidades. Em seguida, foi necessário realizar uma subamostragem de cada amostra MI, para reduzir o volume a 25 g e dar sequência ao tratamento obtendo-se, enfim, a amostra que seria analisada (MI-lab). Para a subamostragem, cada amostra MI foi passada novamente na peneira com malha < 1,4 mm e aberta em uma superfície lisa. Então, 30 subamostras foram coletadas. Um total de 84 amostras MI foram preparadas: 42 amostras MI referentes à profundidade de 0-5 cm e 42 amostras MI referentes à profundidade de 5-25 cm, já considerando as triplicatas realizadas.

Na sequência, as amostras foram colocadas na estufa para secar a 40°C por 12h. Depois de esfriarem no dessecador, as amostras foram desagregadas com o auxílio de almofariz e pistilo e passadas em uma peneira de malha de 140 mesh (< 0,106 mm), até obter aproximadamente 10 g de amostra tratada (MI-lab). As amostras foram armazenadas de forma adequada para posterior análise.

A Figura 25 ilustra o processo de formação das amostras MI (passos 1 a 4) para a profundidade de 5-25 cm, indicando também as etapas do tratamento (passos 5 a 8).

Figura 25 – Processo de formação das amostras multi-incremento (MI) para a profundidade de 5-25 cm (passos 1 a 4) e etapas do tratamento (passos 5 a 8).



Fonte: imagem do autor.

4.3.1 Teste de hipóteses para avaliação do tratamento das amostras

Nesta etapa do trabalho, o objetivo do teste de hipóteses é determinar se o tratamento aplicado às amostras é significativamente diferente, comparando as médias amostrais obtidas antes e depois do tratamento. Como a variância real da população é desconhecida, então a variância da amostra (S^2) foi utilizada.

A hipótese nula (H_0) definida afirma que a média da diferença entre cada ponto é igual a zero (Equação 5.2), ou seja, não há diferença na concentração média de Pb após o tratamento das amostras; e a hipótese alternativa (H_1) afirma que a média da diferença entre cada ponto é maior que zero (Equação 5.3), i. e., a concentração média de Pb nas amostras após o tratamento é diferente.

$$H_0: \bar{x} = x_0 \quad (5.2)$$

$$H_1: \bar{x} > x_0 \quad (5.3)$$

Então, \bar{x} é calculado conforme a Equação 5.4 e x_0 é zero, uma vez que o objetivo do teste é investigar se é possível afirmar que, a 5% de significância (α), o tratamento aplicado resulta em diferentes concentrações de Pb. O termo $x_{i,a}$ é o ponto amostral após o tratamento e $x_{i,b}$ é o ponto amostral antes do tratamento; n é o tamanho da amostra.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_{i,a} - x_{i,b}}{n} \quad (5.4)$$

O valor crítico é calculado de acordo com a Equação 5.5, onde t_α é o valor t de *Student* da tabela de distribuição T para $n - 1$ graus de liberdade e S é o desvio padrão da amostra.

$$x_c = x_0 + t_\alpha * \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (5.5)$$

4.4 Caracterização do solo

Para a caracterização do solo coletado na área de referência, análises de pH, umidade, teor de matéria orgânica, capacidade de troca de cátions, condutividade elétrica e análise granulométrica foram realizadas com base no Manual de Métodos de Análise de Solo (EMBRAPA, 2017) e no documento SW-846, da US EPA (2018).

As análises de pH, teor de matéria orgânica e CTC foram realizadas no Laboratório de Solo, na Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo (ESALQ/USP). As análises de teor de umidade e CE foram realizadas no Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (NUPEG/UFRN). A análise granulométrica foi realizada no Instituto de Pesquisas Tecnológicas, na Universidade de São Paulo (IPT/USP). A seguir, serão detalhados os materiais e métodos para cada análise.

4.4.1 Análise do pH

Inicialmente, preparou-se a solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, a partir da solução padrão de CaCl_2 1 mol L^{-1} . Para preparar a solução padrão, 147 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram pesados para 1 L de solução padrão. Em seguida, 10 mL da solução padrão foram adicionados a um balão volumétrico de 1 L, que foi então completado com água destilada.

Então, procedeu-se para a medição do pH, a partir da pesagem de 10 g de solo em um béquer. 25 mL de solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados, a amostra foi agitada com bastão de vidro por aproximadamente 60 segundos e deixada em repouso por 1 hora. Após o repouso, a amostra foi ligeiramente agitada para homogeneizar a suspensão com um bastão de vidro e procedeu-se à leitura do pH em equipamento previamente calibrado (Tecnopon, modelo mPA-210).

4.4.2 Umidade

A análise de umidade total permite determinar a massa de água presente na amostra de solo coletada, indicando a umidade do material. 5 g de amostra de solo úmido foram pesados em um béquer de peso conhecido. O solo foi colocado na estufa a 105°C e sua massa foi aferida em balança com precisão de 0,001 g até se manter constante, sempre colocando para esfriar em um dessecador, entre as pesagens. A Equação 5.6 permite calcular o teor de umidade presente na amostra do solo (U). Nesse caso, m_u é a massa de amostra úmida (g) e m_s é a massa de amostra seca (g).

$$U = \frac{m_u - m_s}{m_s} * 100 (\%) \quad (5.6)$$

4.4.3 Teor de matéria orgânica

O teor de matéria orgânica foi obtido a partir do método colorimétrico, baseado em Camargo et al. (2009). Pesou-se 1 g de amostra, que foi transferida para um Erlenmeyer de 500 ml. Com uma bureta, 10 mL de solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) 1 N foi adicionado, seguido de 20 mL de ácido sulfúrico concentrado. Agitou-se manualmente por 1 minuto. A suspensão ficou em repouso por 30 minutos e 200 mL de água destilada foram adicionados, seguidos de 10 ml de ácido ortofosfórico concentrado e oito gotas de difenilamina 1 %. Procedeu-se para a titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5 N, até a cor mudar de azul para verde. Também foi feita a titulação com 10 ml de solução de dicromato, para obter o título da solução de sulfato ferroso amoniacal. Calculou-se, então, o fator f , segundo a Equação 5.7.

$$f = \frac{\text{meq } K_2Cr_2O_7}{\text{meq sulfato ferroso amoniacal}} = \frac{10 \times 1}{V_1 \times 0,5} \quad (5.7)$$

Onde V_1 é o volume de sulfato ferroso amoniacal que foi gasto na titulação.

Então, calculou-se o percentual de carbono orgânico na amostra, segundo a Equação 5.8.

$$\%C = \frac{(10 - V_2 \times f \times 0,5) \times 0,4}{p} \quad (5.8)$$

Onde V_2 é o volume de sulfato ferroso amoniacal que foi gasto na titulação da amostra e p é o peso da amostra.

E, por fim, o teor de matéria orgânica (% MO) foi obtido de acordo com a Equação 5.9.

$$\%MO = \%C \times 1,725 \quad (5.9)$$

Onde 1,725 é o fator de Van Bemmelen. Nesse cálculo, assume-se que 58% da matéria orgânica do solo consiste em carbono orgânico (BRUNETTO et al., 2006).

4.4.4 Capacidade de troca de cátions

A capacidade de troca iônica dos solos representa a liberação de vários nutrientes, que favorece a manutenção da fertilidade do meio e reduz ou evita a ocorrência de efeitos tóxicos

de interferentes. A capacidade de troca de cátions (CTC) de um solo, de uma argila ou da matéria orgânica indica, portanto, a quantidade total de cátions retidos à superfície desses materiais em condição permutável (RONQUIM, 2010). A CTC efetiva foi obtida a partir da análise da amostra de solo em pH natural, somando-se os teores dos cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ e Al^{3+} (cálcio, magnésio, potássio, sódio e alumínio, respectivamente) em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, por espectroscopia de emissão atômica (Perkin Elmer, modelo Analyst 400).

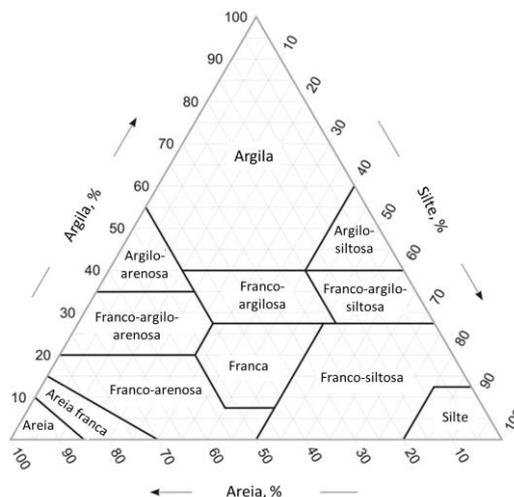
4.4.5 Condutividade elétrica

A análise de condutividade elétrica indica a presença de sais solúveis em água. A depender da quantidade, podem ser tóxicos para a maioria dos vegetais (SILVA, 2018). Para determinação da condutividade elétrica no sobrenadante da solução de solo e água (proporção de 1:2), adicionou-se 10 mg de solo e 20 mL de água destilada em um béquer de 50 mL. Em seguida, misturou-se a solução. Após 30 minutos, o sobrenadante foi retirado com a pipeta e colocado em uma célula condutimétrica ($k=1$) para realizar a leitura no condutivímetro, em mS cm^{-1} (Tecnopom, modelo MCA-150).

4.4.6 Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada em duas etapas, pelos métodos de sedimentação e peneiramento, indicado para amostras com partículas com tamanhos variados (EMBRAPA, 2007).

Figura 26 – Diagrama triangular textural para análise granulométrica.



Fonte: USDA (2017).

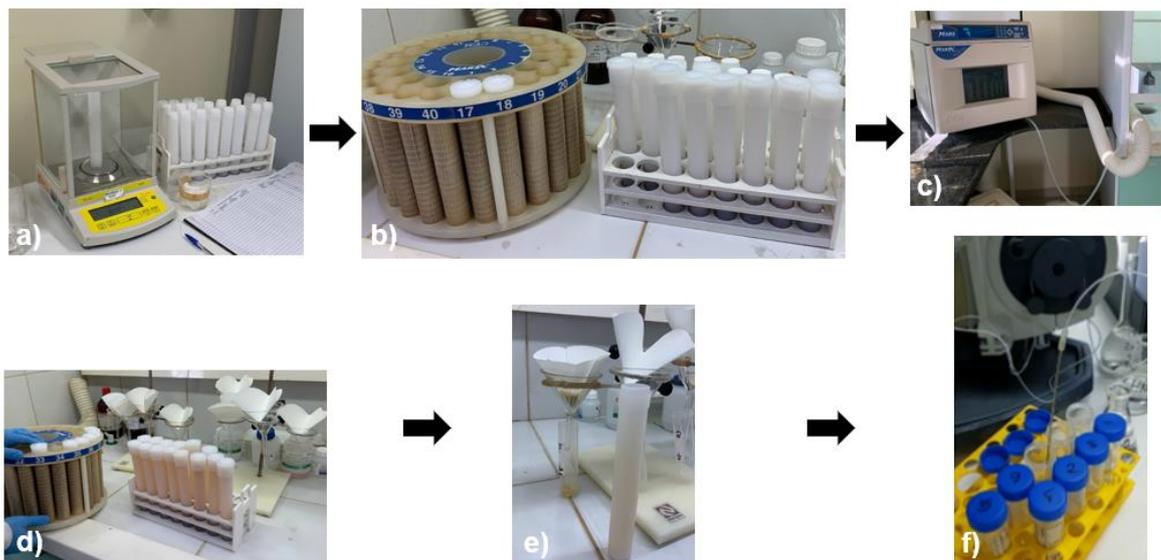
O método de sedimentação permite o detalhamento da fração fina do solo, enquanto o método de peneiramento, da fração grossa do solo. A execução seguiu o método descrito em NBR 7181 (2016) e EMBRAPA (2017). A classificação textural do solo se deu conforme USDA (2017), de acordo com o diagrama triangular textural (Figura 26).

4.5 Análise por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

O tratamento das amostras para a análise por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) consistiu na sua digestão em um digestor por micro-ondas (CEM Corporation, MARSXpress), segundo o Método 3051A da EPA (2007b).

Para cada amostra analisada, pesou-se aproximadamente 0,5 g em um tubo de teflon (Figura 27a). Em seguida, adicionou-se 10 mL de HNO₃ (Figura 27 b) e os vasos foram selados. Após 15 minutos no digestor (Figura 27 c), onde a temperatura atingiu $175 \pm 5^\circ\text{C}$ em aproximadamente $5,5 \pm 0,25$ min e permaneceu por 4,5 minutos (com pressão de 30 bar), seguidos de 5 minutos para o resfriamento, as amostras eram retiradas. Quando esfriavam, os vasos eram abertos e as amostras, filtradas e avolumadas até 50 mL (Figura 27 d, e) com água destilada, para posterior análise (Figura 27 f).

Figura 27 – Etapas do processo de digestão das amostras (a - e) até a análise por ICP-OES (f).



Fonte: imagem do autor.

O ICP-OES (Thermo Fisher Scientific, modelo iCAP 6300 Duo) possui visão radial e axial e detector CID (do inglês, *Charge Injection Device*) simultâneo. Foi utilizado gás argônio

comercial (White Martins-Praxair, pureza de 99,996%) na purga dos instrumentos ópticos para geração do plasma, no sistema de nebulização e como gás auxiliar. As amostras são introduzidas no sistema por uma bomba peristáltica acoplada ao equipamento, passando por um nebulizador (Burgener Mira Mist) e câmara de nebulização ciclônica até o plasma. O sistema foi controlado pelo software iTeva (Thermo Fisher Scientific) e foi utilizada uma tocha de quartzo desmontável.

Além da concentração de Pb, as substâncias químicas arsênio (As) e antimônio (Sb) também foram quantificadas, por ICP-OES, nas amostras MI de solo coletadas na campanha 3. A Tabela 5 indica os parâmetros utilizados para a análise.

A curva de calibração do ICP-OES foi preparada com solução padrão (SpecSol) de 1000 mg L⁻¹ de Pb, As e Sb em 5% (v/v) de ácido nítrico (HNO₃). As análises foram baseadas no Método 6010D da US EPA (2018a), e realizadas no Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (NUPPRAR/UFRN).

Tabela 5 – Parâmetros instrumentais do ICP-OES utilizados para determinação de chumbo nas amostras.

Potência de radiofrequência	1150 W
Taxa do gás de nebulização	0,75 L min ⁻¹
Taxa do gás auxiliar	0,5 L min ⁻¹
Tempo de estabilização	30 s
Configuração	Axial
Réplicas	3
Comprimento de onda (nm)	Pb (220,353) As (193,696) Sb (206,833)

Fonte: autor.

4.6 Análise de fluorescência de raios X

As amostras brutas (Figura 28 a) e tratadas (Figura 28 b) foram analisadas com o equipamento de fluorescência de raios X portátil (pXRF, modelo 800, S1 Titan, Bruker), armazenadas em saco Zip Lock de tamanhos variados.

Figura 28 – Equipamento de fluorescência de raios X portátil (pXRF) analisando (a) amostra bruta, manualmente e (b) amostra tratada, no suporte.



(a)



(b)

Fonte: imagem do autor.

O equipamento pertence à empresa Essencis Technologies, localizada em São Paulo/SP e as análises foram realizadas na empresa. O pXRF possui tubo de raios X de 50 kV e potência de 4 W, com detector por deriva de silício (SDD, do inglês *Silicon Drift Detector*) e janela de grafeno. Selecionou-se o tempo de análise de 30 s, suficiente para determinar o teor Pb (elemento pesado) na amostra. Os resultados da análise podem ser acompanhados tanto no display do equipamento quanto em um computador conectado e com o *software* da Bruker instalado.

4.7 Ensaios de bioacessibilidade *in vitro* (IVBA)

A IVBA é calculada a partir da fração de Pb no solo que é dissolvida em solução gastrointestinal simulada. O ensaio para cálculo da IVBA foi realizado com base no Método 1340 (US EPA, 2017), no NUPEG/UFRN, e amostras de solo tratadas das campanhas 1, 2 e 3, com diferentes concentrações de Pb, foram selecionadas.

Inicialmente, o fluido de extração foi preparado. Pesou-se 61 g de glicina para 2 L de solução, que foi pré-aquecida e ajustada para pH $1,5 \pm 0,5$, com ácido clorídrico. Em seguida, 1 g de amostra de solo foi colocada em frasco com 100 mL do fluido de extração, e mantido a 37 ± 2 °C, sob agitação (30 rpm). Após 1 h, o frasco foi deixado de repouso até o sólido decantar e 40 mL de sobrenadante foi filtrado, utilizando filtro de seringa (25mm, poro 0,45 μ m de

acetato de celulose). A temperatura e o pH finais da solução foram medidos para verificar se as condições do ensaio foram mantidas.

As amostras foram preparadas em triplicata e analisadas no NUPPRAR/UFRN, por ICP-OES (Thermo Fisher Scientific, modelo iCAP 6300 Duo). A Tabela 5, no subtópico 5.5, detalha os parâmetros instrumentais do equipamento.

O cálculo da bioacessibilidade (IVBA) é feito de acordo com a Equação 5.10 e expressado em porcentagem (US EPA, 2017).

$$IVBA = \frac{Pb_{ext} V_{ext} \times 100}{Pb_{solo} \times Soil_{massa}} (\%) \quad (5.10)$$

Onde Pb_{ext} ($mg L^{-1}$) é a concentração de Pb extraído, detectado no sobrenadante; V_{ext} (L) é o volume de extração, $Soil_{massa}$ (kg) é a massa de solo utilizada Pb_{solo} ($mg kg^{-1}$) é a concentração de Pb no solo.

E, por fim, a Equação 5.11 pode ser utilizada para prever os dados de biodisponibilidade relativa (RBA), a partir dos dados da IVBA ($R^2=0,924$) (US EPA, 2017).

$$RBA = 0,878 * IVBA - 0,038 (\%) \quad (5.11)$$

O coeficiente de correlação de Pearson (r) foi utilizado para avaliar a relação entre a concentração de Pb, as características físico-químicas das amostras, e a IVBA. O valor de r pode variar entre -1 e 1. O sinal indica o tipo de correlação (negativa ou positiva), enquanto o valor indica a força dessa correlação, onde 0 significa ausência de correlação e 1 é a correlação perfeita. Para valores de $r < 0,3$, a correlação é insignificante. Entre $0,3 \leq r < 0,5$, a correlação é baixa. Para valores iguais a $0,5 \leq r < 0,7$, a correlação é moderada. Valores de $0,7 \leq r < 0,9$ indicam correlação alta, e acima de 0,9, correlação muito alta (MUKAKA et al., 2012).

4.8 Indicadores de poluição

A seguir serão apresentadas as equações utilizadas no cálculo dos indicadores de poluição, bem como as respectivas tabelas de classificação.

4.8.1 Índice de risco ecológico potencial (PERI)

O método de cálculo do índice de risco ecológico potencial (PERI) está indicado nas Equações 5.12, 5.13 e 5.14 (HAKANSON, 1980).

$$C_{f,i} = \frac{C_{i,m}}{C_{B,i}} \quad (5.12)$$

$$E_{R,i} = T_{R,i} \times C_{f,i} \quad (5.13)$$

$$PERI = \sum_{i=1}^{\infty} E_{R,i} \quad (5.14)$$

Onde $C_{i,m}$ é o valor médio de concentração do metal i em pelo menos 5 amostras da área de estudo; $C_{B,i}$ é o valor de concentração do metal i na área de referência; $C_{f,i}$ é o fator de contaminação referente ao metal i ; $T_{R,i}$ é o fator de resposta de toxicidade, referente ao metal i ; $E_{R,i}$ é o fator de risco ecológico potencial para o metal i e PERI é o índice de risco ecológico potencial. Para o Pb, $T_{R,i}$ é igual a 5 (HAKANSON, 1980). A classificação do índice de risco ecológico está apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 – Classificação do índice de risco ecológico.

Índice de risco ecológico ($E_{R,i}$)	Classificação
$E_R < 40$	Baixo
$40 < E_R \leq 80$	Moderado
$80 < E_R \leq 160$	Considerável
$160 < E_R \leq 320$	Alto
$E_R \geq 320$	Muito alto

Fonte: adaptado de Hakanson (1980).

4.8.2 Índice de geoacumulação (I_{geo})

O I_{geo} foi calculado a partir da Equação 5.15 (MÜLLER, 1979).

$$I_{geo} = \text{Log}_2 \left[\frac{C_i}{1,5 \times C_{B,i}} \right] \quad (5.15)$$

Onde C_i é a concentração do metal i no solo e $C_{B,i}$ é a concentração de referência do metal i no solo. A constante 1,5 é um fator de correlação da concentração de referência relacionado a suas possíveis variações (TUREKIAN; WEDEPOHL, 1961; MATONG; NYABA; NOMNGONGO, 2016; MA et al., 2016). A classificação do risco de poluição está apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 – Classificação do risco de poluição.

I_{geo}	Grau	Risco de poluição
$I_{geo} < 0$	1	Praticamente não poluído
$0 < I_{geo} < 1$	2	Não poluído a moderadamente poluído
$1 < I_{geo} < 2$	3	Moderadamente poluído
$2 < I_{geo} < 3$	4	Moderadamente a fortemente poluído
$3 < I_{geo} < 4$	5	Poluído
$4 < I_{geo} < 5$	6	Fortemente a extremamente poluído
$I_{geo} > 5$	7	Extremamente poluído

Fonte: adaptado de Müller (1979).

4.8.3 Fator de contaminação (CF)

O Fator de contaminação (CF) foi calculado a partir da Equação 5.16.

$$CF = \frac{C_i}{C_{B,i}} \quad (5.16)$$

Onde C_i é a concentração do metal i no solo e $C_{B,i}$ é a concentração de referência do metal i no solo (DINAKE et al., 2018). A classificação do nível de contaminação está apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 – Classificação do nível de contaminação.

Fator de contaminação (CF)	Nível de contaminação
$CF < 1$	Baixa contaminação
$1 \leq CF < 3$	Contaminação moderada
$3 \leq CF \leq 6$	Contaminação considerável
$CF > 6$	Contaminação muito alta

Fonte: adaptado de Dinake et al. (2018).

4.8.4 Fator de enriquecimento (EF)

O Fator de enriquecimento (EF) foi calculado de acordo com a Equação 5.17 (SUTHERLAND et al., 2000).

$$EF = \left[\frac{C_i}{(\text{mediana } C_{B,i}) + (2 \times MAD \ C_{B,i})} \right] \quad (5.17)$$

Onde C_i é a concentração do metal i , $\text{median } C_{B,i}$ é a concentração mediana do metal i na amostra de solo de referência e $MAD \ C_{B,i}$ é o desvio absoluto da mediana, definido de acordo com a Equação 5.18.

$$MAD = \text{mediana } (|C_{B,i} - (\text{mediana } C_{B,i})|) \quad (5.18)$$

As categorias de nível de enriquecimento no solo estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Categorias de nível de enriquecimento no solo.

EF	Nível de enriquecimento
$EF < 1$	Sem enriquecimento
$1 \leq EF < 3$	Pouco enriquecimento
$3 \leq EF < 5$	Enriquecimento moderado
$5 \leq EF < 10$	Enriquecimento moderado a severo
$10 \leq EF < 25$	Enriquecimento severo
$25 \leq EF < 50$	Enriquecimento muito severo
$EF \geq 50$	Enriquecimento extremo

Fonte: adaptado de Sutherland et al. (2000).

5. Resultados e discussão

A seguir, será apresentado o modelo conceitual da área, os resultados da caracterização do solo e das análises de concentração de chumbo, bem como a avaliação da extensão da contaminação. Os cálculos de bioacessibilidade do Pb e dos indicadores de poluição também serão discutidos.

5.1 Modelo conceitual da área

O modelo conceitual da área (MCA) está apresentado no Tabela 10.

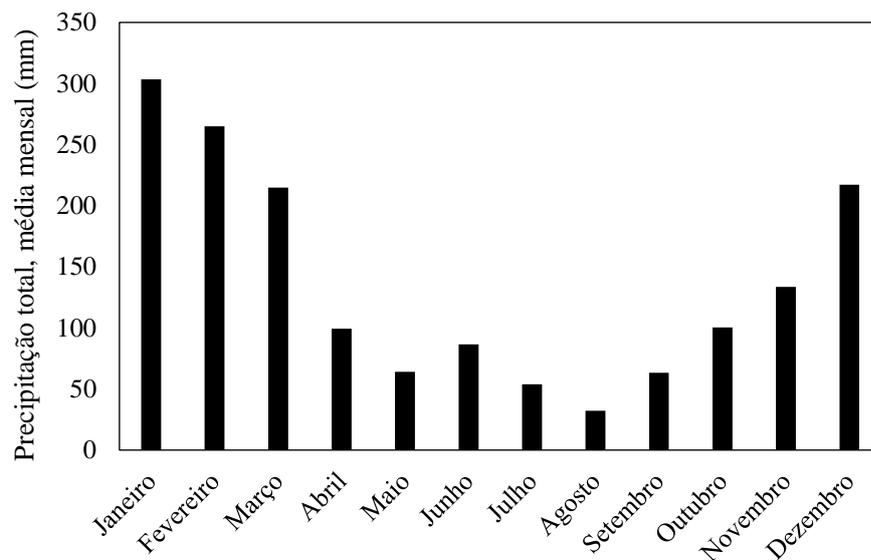
Tabela 10 – Modelo conceitual da área.

Tema	Informações sobre a área de estudo	Referências
Uso e ocupação do solo	<ul style="list-style-type: none"> Área do antigo Clube Paulistano de Tiro: prática de tiro ao alvo, em especial na modalidade Trap. Uso de munição formada por projéteis de chumbo (e outros elementos potencialmente tóxicos, em concentrações menores, como arsênio e antimônio) e, como alvos, utilizavam pratos composto por derivados do petróleo (asfalto prensado) Concessão da área para uso como clube de tiro: 1939 Finalização das atividades: 2010 Entorno: área residencial, comercial e mata nativa. 	Autor e ENGEMA (2010)
Substâncias químicas de interesse	<ul style="list-style-type: none"> Chumbo e outros elementos potencialmente tóxicos em menor proporção, provenientes da munição utilizada. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, provenientes dos pratos. 	Autor e ENGEMA (2010)
Características do meio físico	<p>Solo e relevo</p> <ol style="list-style-type: none"> Latossolo Vermelho-Amarelo, textura argilosa. Associação de Latossolo Vermelho-Amarelo, textura argilosa; com Argissolo Vermelho-Amarelo, textura argilosa. <ul style="list-style-type: none"> Relevo colinoso, com declive suave ondulado a plano; e ondulado a forte ondulado. Formação rochosa: Maciço da Cantareira 	São Paulo (2012, p. 5 e 140)
	<p>Hidrogeologia local</p> <ul style="list-style-type: none"> Nível d'água (NA): de aflorante a 2,5 m, na região do vale. A drenagem na área deságua no Córrego Amália. 	ENGEMA (2006a)
	<p>Outros aspectos fisiográficos</p> <ul style="list-style-type: none"> Temperatura média mensal: máxima de 25,5°C e mínima de 15,9°C. Umidade relativa do ar média mensal de 75,9%. Precipitação total média mensal de 130,1 mm. Evaporação média mensal de 80,2 mm. Velocidade média mensal dos ventos: 2,56 m/s, direção nordeste. pH médio da água da chuva na região da grande São Paulo: 5,19 	INMET (2023), LEAL et al., (2004)
Distribuição da contaminação	<ul style="list-style-type: none"> Concentrações elevadas (até 16440 mg kg⁻¹) de chumbo foram encontradas no horizonte de solo de 0-10 cm e em um ponto situado na parte baixa do terreno, próximo a uma nascente de fundo de vale (bica). Infere-se que esta área próxima à bica pode ser uma região de acúmulo da contaminação devido ao escoamento superficial por água da chuva. Decaimento das concentrações de chumbo com o aumento da profundidade (até 70 cm). Não foi detectada contaminação nas amostras de água subterrânea coletada em dois poços de monitoramento na área (instalados entre 5 m e 7 m de profundidade) e na amostra de água superficial coletada na bica. 	IPEN (2005); ENGEMA (2006a; 2010); São Paulo (2012).
Potenciais riscos à saúde humana	<p>A exposição ao chumbo pode causar riscos por:</p> <ul style="list-style-type: none"> Ingestão, contato dérmico e inalação de partículas de solo contaminado pelos funcionários que fazem a ronda no local e pessoas da comunidade (catadores de chumbinho) que adentram a área; em caso de obras futuras, aos trabalhadores da construção civil; Contato dérmico e ingestão de água subterrânea contaminada caso existam poços de abastecimento na região. 	Autor; ENGEMA (2010).

Fonte: elaborado pelo autor.

A campanha 1 foi realizada em maio/2022, e as campanhas 2 e 3, em agosto/2022. Como observado na Figura 29, que mostra o gráfico de precipitação média mensal na área entre 2010 e 2023, ambas as campanhas ocorreram em meses com menos chuvas. No caso específico dessa área, o fato de as campanhas terem sido realizadas no período de seca não influencia de forma significativa nas concentrações de Pb obtidas, uma vez que o Clube não está mais em operação. Se estivesse, meses mais secos poderiam apresentar concentrações de Pb mais elevadas, se comparado aos meses mais chuvosos, pois o escoamento da água da chuva poderia carrear partículas de solo contaminadas. Nessa situação, seria recomendado coletar amostras nos dois períodos. Além disso, nos estudos de avaliação de risco, seria ideal utilizar concentrações médias de Pb no solo referentes aos meses mais secos, para uma análise mais conservadora do caso.

Figura 29 – Gráfico de precipitação (mm) média mensal para o período de 2010 a 2023.



Fonte: estação do Mirante de Santana (código 83781), de acordo com INMET (2023).

Atualmente, a área onde era praticado tiro ao alvo tem acesso limitado e não há outras atividades no local. A parte de acesso ao público (Polo Ecocultural, academia, parque infantil e área das antigas churrasqueiras), apresentada na Figura 10, no tópico 4, fica à montante da área de estudo e é considerada como não contaminada. Entretanto, em conversa com trabalhadores locais durante visita técnica, houve relatos de prática anterior de tiro nos arredores da atual área da academia.

Essa informação pode justificar a concentração média de Pb igual a 37 mg kg^{-1} , obtida na análise por pXRF da amostra bruta coletada na área de referência, que é maior que o VRQ

(17 mg kg⁻¹) (CETESB, 2021). Entretanto, como o VP é igual a 72 mg kg⁻¹ (CETESB, 2021), deu-se sequência ao planejamento amostral da campanha 3, conforme subtópico 5.2.3, utilizando esse valor como base para a concentração de referência na área.

Nos relatórios consultados para elaborar o MCA (Tabela 10), não há registros de qualquer investigação realizada anteriormente na área da churrasqueira, academia e parque infantil, onde é permitido o acesso ao público.

Buscou-se investigar se a direção dos ventos poderia contribuir para a contaminação na área de estudo. O resultado está apresentado na Figura 30, que mostra a direção média mensal (Figura 30 b) e máxima mensal (Figura 30 c) dos ventos na região, para a área de estudo, destacada na Figura 30 a. Os dados foram também coletados no site do INMET (2023), referentes à estação do Mirante de Santana (código 83781), no período de 31/01/1961 a 31/08/2023. A velocidade média foi de 2,56 m/s, com predominância de dados na faixa de 0,5 e 2,1 m/s, na direção nordeste.

Pode-se inferir que, por ser uma velocidade relativamente baixa, sua contribuição para o espalhamento da contaminação é considerada insignificante, comparado aos níveis de concentração de Pb encontrados no solo da área. Entretanto, é questionável se a concentração de Pb no solo da área de referência foi aumentada devido ao espalhamento de Pb pelo vento, quando o Clube estava em operação. Dessa forma, a possibilidade de contaminação nessas áreas é considerada um ponto de incerteza no MCA apresentado, e deve ser investigada em estudos futuros.

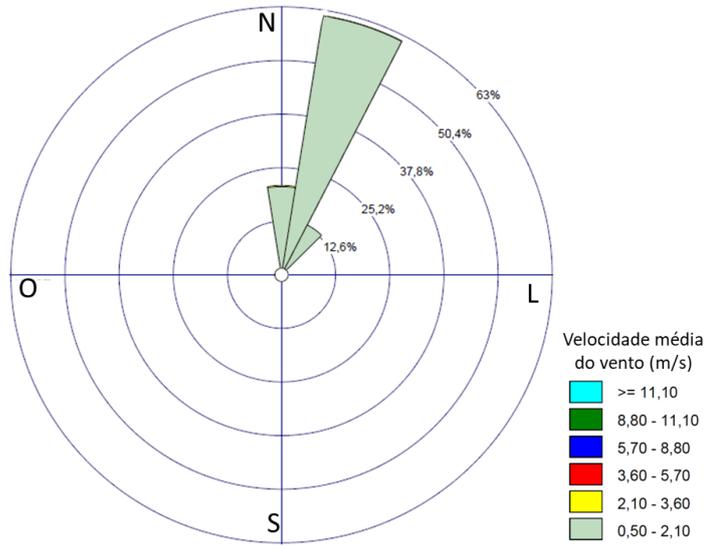
Além disso, não há registros de contaminação na água subterrânea e/ou superficial na área, ou próxima a ela, nos relatórios e documentos consultados. Entretanto, diante das características dos contaminantes e das condições do meio, a análise química de amostras de água subterrânea, na bica e no córrego Vila Amália, que passa pela região a jusante da área de estudo, é recomendada. Assim, seria possível verificar se há contaminação proveniente do escoamento superficial da água da chuva, que leva ao arraste de partículas, ou por lixiviação. Além disso, não se tem conhecimento do consumo de água subterrânea na área.

Fotografias aéreas não foram analisadas neste trabalho porque, diante do objetivo do estudo e da característica da contaminação, principalmente na região do vale, considerou-se que não contribuiriam de forma significativa para as análises. Porém, caso o interesse de estudos futuros seja verificar se há contaminação nas áreas da academia, do parque infantil e das churrasqueiras, ou ainda avaliar de forma mais específica as áreas das canchas do antigo Clube Paulistano de Tiro, é recomendado recorrer a essa ferramenta.

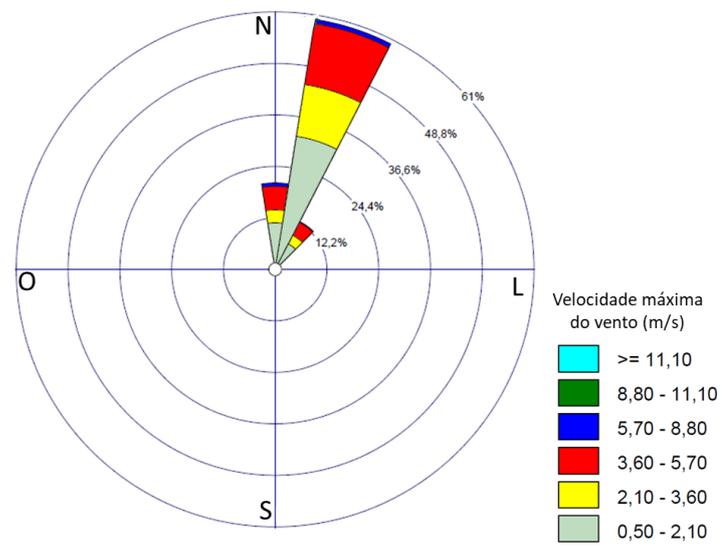
Figura 30 – (a) Área de estudo e direção (b) média mensal e(c) máxima mensal dos ventos.



(a)



(b)



(c)

Fonte: imagem do autor.

Por fim, este estudo avaliou concentrações de Pb no solo até 40 cm, na cancha 1, e até 25 cm, no vale. A presença de Pb no solo em cerca de 2 m de profundidade foi detectada em estudos anteriores (IPEN, 2005). Nas canchas, as concentrações não ultrapassaram o VP atual para o Pb no solo, igual a 72 mg kg⁻¹ CETESB, (2021). No vale, IPEN (2005) analisou 8 amostras, e 2 delas ficaram acima do VP. Um dos pontos de coleta estava localizado no sopé da cancha 1 (96,83 mg kg⁻¹) e o outro, mais ao sul da área (125,70 mg kg⁻¹). Portanto, outro ponto de incerteza no MCA refere-se à possível contaminação por Pb em subsuperfície.

5.2 Caracterização do solo

A Tabela 6 mostra os resultados obtidos nas análises de caracterização das amostras de solo coletadas na área de referência.

Tabela 11 – Caracterização do solo.

pH (CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹)	4,38 ± 0,36
Umidade total (%)	22,44 ± 2,65
Teor de matéria orgânica (MO) (g dm ⁻³)	22,15 ± 1,83
Capacidade de troca de cátions (CTC) (mmol _c dm ⁻³)	74,70 ± 6,65
Condutividade elétrica (CE) (μS cm ⁻¹) ^a	48,54 ± 0,12
Análise granulométrica (%)	
Areia	35,2
Silte	11,1
Argila	53,7

^aT = 25,8 °C e k = 1.

Fonte: autor.

O resultado de pH igual a 4,38 ± 0,36 obtido para a área de estudo indica a possibilidade de transformação química do Pb metálico proveniente dos projéteis em espécies dissolvidas, potencialmente mais tóxicas (ITRC 2005, US EPA, 2005). O valor de pH obtido na área de estudo é maior que o identificado na região do Parque Estadual Alberto Löfgren (Horto Florestal) para a profundidade de 0-20 cm, que foi igual a 3,6 (SÃO PAULO, 2012, p.141). O pH ideal para solos de áreas de tiro é entre 6,5 e 8,5 (ITRC, 2005; US EPA, 2005) porque, nessas condições, há redução do risco de mobilização do Pb. A umidade total do solo foi de 22,44%. Os resultados indicaram CTC igual a 74,70 ± 6,65 mmol_c dm⁻³, e teor de matéria

orgânica igual a $22,15 \pm 1,83 \text{ g.dm}^{-3}$. Em relação à condutividade elétrica (CE), o valor observado foi de $48,54 \pm 0,12 \mu\text{S cm}^{-1}$.

A partir da análise granulométrica, o solo na área foi caracterizado como argilo-arenoso. Esse resultado está de acordo com o apresentado no Plano de Manejo do Parque para a área de estudo (SÃO PAULO, 2012, p. 141). Devido à maior capacidade de absorção do Pb por solos argilosos e sua baixa permeabilidade, o escoamento superficial da água pode carrear partículas de solo contaminadas (ITRC 2005, US EPA, 2005).

5.3 Análises de chumbo no solo

A seguir, serão apresentados os resultados referentes às análises de chumbo (Pb) das amostras coletadas nas campanhas 1, 2 e 3.

5.3.1 Análises iniciais por ICP-OES

Inicialmente, algumas amostras tratadas das campanhas 1 e 2 foram selecionadas para serem analisadas por ICP-OES, a fim de verificar o erro associado ao tratamento empregado e comparar os seus resultados com os valores obtidos por pXRF. Para isso, utilizou-se o coeficiente de variação (CV).

O CV, também conhecido como desvio padrão relativo, permite comparar a dispersão de variáveis com diferentes unidades ou variáveis de diferentes magnitudes. Quanto maior o CV, maior a dispersão de determinada variável. Em amostras de solo, o CV indica o grau de variabilidade relativa da concentração dos contaminantes. Se $CV \leq 20\%$, a variabilidade é baixa; $20 < CV \leq 50$, variabilidade moderada; $50 < CV \leq 100$, variabilidade elevada; e $CV > 100$, variabilidade excepcionalmente elevada (KESHAVARZI et al., 2019). Além disso, o CV pode ser utilizado, ainda, para avaliações de repetitividade e reprodutibilidade de um ensaio. Portanto, quanto maior o CV, maior a incerteza quanto à representatividade da amostra (CAMPOS-MAÑAS et al., 2017).

Na Tabela 12, por exemplo, para a condição de “réplica”, verifica-se que, com exceção da Ref 1, todos os CV são menores que 2%. A condição de “réplica” consiste na análise em replicata de uma amostra tratada a partir do mesmo recipiente. Ou seja, o erro, nesse caso, está associado à heterogeneidade da amostra e à própria análise. Já as amostras analisadas em duplicata são aquelas que passaram por todo o processo de tratamento para amostras discretas, descrito no subtópico 5.3 deste trabalho, a partir de uma mesma amostra bruta. O erro associado

a essa análise é uma combinação dos erros embutidos no tratamento da amostra, da sua heterogeneidade e do erro da própria análise. Este último é ínfimo, comparado aos outros dois, dado os limites de detecção e quantificação do equipamento e as altas concentrações de Pb nas amostras. O CV para a condição de duplicata é consideravelmente maior do que o CV para a condição de réplica. Entretanto, para essas análises, valores abaixo de 20% são aceitáveis, e indicam baixa variabilidade dos dados (CAMPOS-MAÑAS, et al., 2017; KESHAVARZI et al., 2019). Por isso, observou-se que o tratamento aplicado pôde ser reproduzido de forma adequada.

Tabela 12 – Amostras de solo das campanhas 1 e 2 analisadas por pXRF e ICP-OES e erro associado ao tratamento.

Campanha	Ponto	Análise por ICP-OES ^a (amostras tratadas)			Condição
		[Pb] _{média} (mg kg ⁻¹)	Desvio padrão	CV ^b (%)	
1	Ref 1 (20-40 cm)	66,612	4,88	7,32	Réplica
1	Ref 3 (0-20 cm)	35,632	0,57	1,6	Réplica
1	Ponto 4 (20-40 cm)	918,729	2,47	0,27	Réplica
2	Ponto 2 (0-5 cm)	5595,494	8,86	0,16	Réplica
2	Ponto 23 (5-10 cm)	471,0815	8,15	1,73	Réplica
1	Ponto 1 (0-20 cm)	16440,6015	583,59	3,55	Duplicata
2	Ponto 18 (0-5 cm)	1604,292	228,51	14,24	Duplicata
2	Ponto 4 (5-10 cm)	65,3525	10,91	16,69	Duplicata

^aLimite de detecção (LD) = 0,2294 mg kg⁻¹; Limite de quantificação (LQ) = 0,6882 mg kg⁻¹.

^bCoefficiente de variação = (desvio padrão/média *100%).

Fonte: autor.

5.3.2 Campanha 1

Na campanha 1, foram coletadas amostras na área de referência e na área da cancha 1. Os resultados das amostras brutas para a concentração de Pb, analisadas por pXRF, estão apresentados na Tabela 13 para ambas as profundidades de coleta (0-20 cm e 20-40 cm).

O valor médio de referência (amostras coletadas na área de referência) para a concentração de Pb na área foi de 39 mg kg⁻¹, para o solo de 0-20 cm, e de 34 mg kg⁻¹ para o solo coletado em 20-40 cm. Para as amostras coletadas na cancha 1, o valor médio encontrado foi de 4335 mg kg⁻¹ para o solo de 0-20 cm, e 2155 mg kg⁻¹ para o solo de 20-40 cm. Com exceção da amostra 6, para a profundidade de 20-40 cm, todos os coeficientes de variação estão abaixo de 20%, variabilidade considerada aceitável para o caso em estudo neste trabalho (CAMPOS-MAÑAS, et al., 2017).

Tabela 13 – Resultados da análise por pXRF das amostras brutas de solo coletadas na campanha 1 para a concentração de chumbo (mg kg⁻¹), tanto na área de referência (pontos Ref 1 - Ref 3) quanto na cancha 1 (pontos 1-8), em duas profundidades: 0-20 cm e 20-40 cm.

Amostra ^a	Profundidade 0-20 cm			Profundidade 20-40 cm		
	[Pb] _{média} (mg kg ⁻¹)	Desvio Padrão	CV ^b (%)	[Pb] _{média} (mg kg ⁻¹)	Desvio Padrão	CV ^b (%)
Ref 1	64	0	0	51	1	3
Ref 2	33	1	2	25	1	3
Ref 3	21	1	3	25	1	6
1	6787	641	9	2794	74	3
2	5705	171	3	2365	269	11
3	6700	672	10	2174	310	14
4	1851	292	16	516	25	5
5	1347	121	9	828	88	11
6	2913	524	18	2677	1049	39
7	4000	286	7	2573	117	5
8	5380	139	3	3317	602	18

^aAmostra bruta.

^bCoefficiente de variação = (desvio padrão/média*100%).

Fonte: autor.

Os resultados da análise de pXRF para as amostras tratadas estão apresentados na Tabela 14. O valor médio de referência para a concentração de Pb na área foi de 149 mg kg⁻¹, para o solo de 0-20 cm, e de 170 mg kg⁻¹ para o solo coletado em 20-40 cm. Para as amostras coletadas na cancha 1, o valor médio encontrado foi de 11711 mg kg⁻¹ para o solo de 0-20 cm, e 3957 mg kg⁻¹ para o solo de 20-40 cm. Os resultados obtidos nesse estudo corroboram com o que foi observado em estudos anteriores na área da cancha 1, em especial referente aos dados apresentados por CETESB (2013).

Analisando o resultado de concentração de Pb na cancha 1 para as amostras brutas (Tabela 13), o solo coletado em 0-20 cm de profundidade apresenta cerca de 2 vezes mais

contaminação que o solo em 20-40 cm de profundidade. Já os resultados das amostras tratadas (Tabela 14) mostram que esse valor pode dobrar, ou seja, a contaminação superficial pode ser 4 vezes maior que a contaminação subsuperficial.

Tabela 14 – Resultados da análise por pXRF das amostras de solo tratadas coletadas na campanha 1 para a concentração de chumbo (mg kg^{-1}), tanto na área de referência (pontos Ref 1 - Ref 3) quanto na cancha 1 (pontos 1-8), em duas profundidades: 0-20 cm e 20-40 cm.

Amostra ^a	Profundidade 0-20 cm			Profundidade 20-40 cm		
	[Pb] _{média} (mg kg^{-1})	Desvio Padrão	CV ^b (%)	[Pb] _{média} (mg kg^{-1})	Desvio Padrão	CV ^b (%)
Ref 1	186	9	5	179	6	3
Ref 2	183	1	1	111	1	1
Ref 3	79	3	4	189	11	6
1	20307	408	2	3912	90	2
2	14085	302	2	5344	14	0
3	16284	1265	8	4185	232	6
4	4342	625	14	1463	52	4
5	3822	217	6	1815	249	14
6	8164	579	7	7063	112	2
7	9942	604	6	3532	53	2
8	16740	1161	7	4344	324	7

^aAmostra tratada.

^bCoefficiente de variação = (desvio padrão/média*100%).

Fonte: autor.

De acordo com a literatura, a concentração dos elementos na camada superficial de até 20 cm é, de fato, mais elevada em áreas de clubes de tiros, e reduz à medida que a profundidade aumenta (REIGOSA-ALONSO et al., 2021). Vários autores relatam a ocorrência de concentrações mais elevadas de Pb na porção superficial do solo, em comparação com a porção subsuperficial. Mariussen, Johnsen e Stromseng (2017) observaram um rápido decaimento das concentrações de Pb verticalmente no solo de uma área de tiro abandonada na Noruega, que operou por 80 anos, até 1997. Cerca de 90-99% da contaminação estava no solo superficial. Já Okkenhaug et al. (2018) encontraram elevada contaminação por Pb no solo superficial de uma antiga área de tiro. Na profundidade de 0-15 cm, a concentração média de Pb foi igual a 1400 mg kg^{-1} . Já no solo subsuperficial (profundidade 15-30 cm), a concentração média foi igual a 82 mg kg^{-1} . Reigosa-Alonso et al. (2021), por sua vez, coletaram amostras de solo em uma área onde havia prática de tiro ao alvo, nas profundidades de 0-15 cm e 15-30 cm. No solo

superficial, as concentrações variaram de 83 a 725 mg kg⁻¹, enquanto no solo subsuperficial, a variação foi de 40 a 504 mg kg⁻¹.

Além do tipo de atividade praticada na área, que implica em uma deposição superficial do contaminante, as interações das partículas de Pb com o solo contribuem para sua imobilização. O destino do Pb dependerá das propriedades físico-químicas do solo e fatores como clima e precipitação na área (SOLOMONS; STIGLIANI, 1995; ITRC, 2005).

Neste estudo, as amostras coletadas na campanha 1, em ambas as profundidades, possuem a mesma massa. Dessa forma, comparando os valores médios de concentração, é possível inferir que o solo superficial da área (0-20 cm) é capaz de reter as partículas de Pb, imobilizando-as. Reforçando essa observação, IPEN (2005) relatou a ocorrência de baixas concentrações de Pb (entre 6 e 10 mg kg⁻¹) na profundidade de 2,0-2,1 m, em três amostras coletadas na cancha 1. A imobilização do Pb reduz os riscos de espalhamento da contaminação através do arraste de partículas pela água que percola no solo, verticalmente, durante o processo de lixiviação.

5.3.3 Campanha 2

Para que seja possível fazer inferências a respeito de uma determinada população (por exemplo, o solo do antigo Clube Paulistano de Tiro), a partir de um conjunto amostral representativo, considera-se uma quantidade ideal de 30 amostras. Além de definir uma quantidade amostral ideal, deve-se garantir uma retirada de amostras de forma absolutamente aleatória (ITRC, 2012).

Na campanha 2, foram coletadas 31 amostras em duas profundidades, totalizando 62 amostras. Os resultados para a concentração de Pb obtidos a partir da análise das amostras brutas e tratadas por pXRF estão apresentados nas Tabelas 15 e 16, respectivamente. A coleta das amostras ocorreu de forma aleatória, segundo a coluna “Ordem de coleta”, que mostra a sequência em que as amostras foram coletadas (Tabelas 15 e 16).

O valor médio de concentração de Pb para as amostras brutas de solo coletadas na profundidade de 0-5 cm foi de aproximadamente 2160 mg kg⁻¹, enquanto para o solo de 5-10 cm, foi de 1547 mg kg⁻¹. Já para as amostras tratadas, o valor médio de concentração de Pb para as amostras coletadas na profundidade de 0-5 cm foi de aproximadamente 4830 mg kg⁻¹, enquanto para o solo de 5-10 cm, foi de 3699 mg kg⁻¹.

Tabela 15 – Resultados da concentração de chumbo (mg kg^{-1}) pela análise por pXRF das amostras de solo brutas coletadas na campanha 2, em duas profundidades: 0-5 cm e 5-10 cm.

Ordem de coleta	Amostra ^a	Profundidade 0-5 cm			Profundidade 5-10 cm		
		[Pb] _{média} (mg kg^{-1})	Desvio padrão	CV ^b (%)	[Pb] _{média} (mg kg^{-1})	Desvio padrão	CV ^b (%)
11	1	948	218	23	689	28	4
20	2	3505	6	0	3815	187	5
17	3	156	54	35	121	47	39
15	4	160	13	8	103	15	14
30	5	6818	435	6	3980	418	11
21	6	2947	515	17	1008	363	36
25	7	4997	503	10	4207	1193	28
8	8	193	15	8	217	37	17
6	9	552	55	10	486	57	12
10	10	218	57	26	155	6	4
22	11	4321	252	6	3949	43	1
28	12	3923	454	12	1835	388	21
13	13	216	5	2	172	25	14
27	14	2292	319	14	1816	223	12
5	15	556	56	10	337	30	9
7	16	757	28	4	480	25	5
18	17	4494	351	8	2430	395	16
24	18	1264	81	6	1450	1	0
31	19	2779	692	25	3313	165	5
1	20	473	28	6	443	1	0
9	21	662	29	4	47	10	21
29	22	5052	478	9	4938	634	13
3	23	1116	115	10	229	16	7
16	24	363	45	12	252	25	10
4	25	432	11	3	456	27	6
19	26	2671	312	12	1701	11	1
26	27	5200	47	1	1546	69	4
14	28	252	50	20	1073	52	5
23	29	2777	148	5	1353	28	2
2	30	1075	78	7	601	34	6
12	31	5797	120	2	4769	791	17

^aAmostra bruta.

^bCoefficiente de variação = (desvio padrão/média*100%).

Fonte: autor.

Tabela 16 – Resultados da concentração de chumbo (mg kg^{-1}) pela análise por pXRF das amostras de solo tratadas coletadas na campanha 2, em duas profundidades: 0-5 cm e 5-10 cm.

Ordem de coleta	Amostra ^a	Profundidade 0-5 cm			Profundidade 5-10 cm		
		[Pb] _{média} (mg kg^{-1})	Desvio padrão	CV ^b (%)	[Pb] _{média} (mg kg^{-1})	Desvio padrão	CV ^b (%)
11	1	2673	341	13	1619	69	4
20	2	8342	533	6	7858	26	0
17	3	326	64	20	367	67	18
15	4	260	34	13	174	17	10
30	5	18448 ^c	NA	NA	12095	2482	21
21	6	7299	539	7	2632	405	15
25	7	8490	441	5	6191	1682	27
8	8	697	159	23	449	36	8
6	9	1469	52	4	1112	1	0
10	10	346	45	13	474	51	11
22	11	9734	1069	11	9237	443	5
28	12	7168	955	13	3861	128	3
13	13	612	97	16	493	3	1
27	14	5063	311	6	4129	240	6
5	15	1334	179	13	587	14	2
7	16	2387	12	1	1326	209	16
18	17	10803	854	8	6111	385	6
24	18	2402	386	16	2664	257	10
31	19	5619	697	12	9291	455	5
1	20	1314	28	2	953	62	7
9	21	1560	210	13	257	31	12
29	22	13446	1440	11	13927	2372	17
3	23	2810 ^c	NA	NA	721	165	23
16	24	878 ^c	NA	NA	791 ^c	NA	NA
4	25	1127	104	9	1190	140	12
19	26	6065	629	10	3270	69	2
26	27	8503	20	0	4383	389	9
14	28	793	73	9	2698	395	15
23	29	5495	129	2	3475	129	4
2	30	1970	109	6	1194 ^c	NA	NA
12	31	12301	236	2	11125	996	9

^aAmostra tratada.

^bCoefficiente de variação = (desvio padrão/média*100%).

^cValores individuais

NA: não aplicável

Fonte: autor.

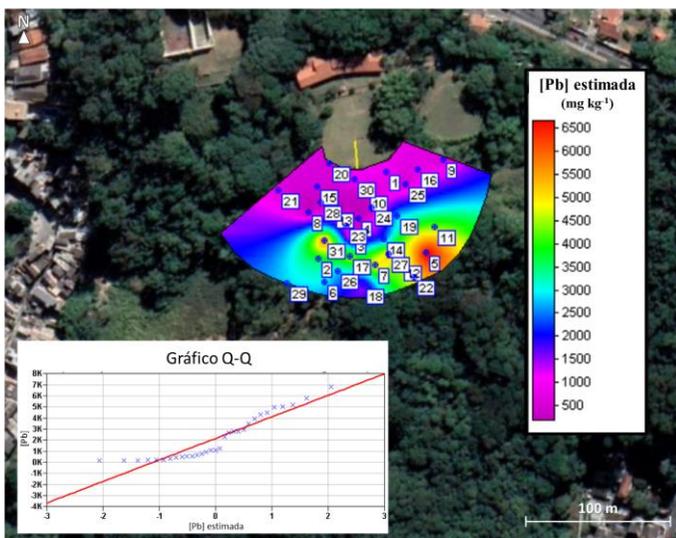
Observou-se que, em alguns pontos, a concentração de Pb no solo subsuperficial foi maior do que a concentração no solo superficial (0-5 cm), por exemplo nas amostras 2, 18 e 28 (Tabela 15) e nas amostras 18 e 19 (Tabela 16). Isso pode ter acontecido devido à menor

profundidade total de solo coletado na campanha 2, se comparado à campanha 1. Enquanto a campanha 1 avaliou solo até 40 cm, na campanha 2 as coletas ocorreram até 10 cm. Entretanto, os valores médios de concentração de Pb obtidos para o solo superficial (0-5 cm) foram maiores do que os valores no solo subsuperficial (5-10 cm), como esperado.

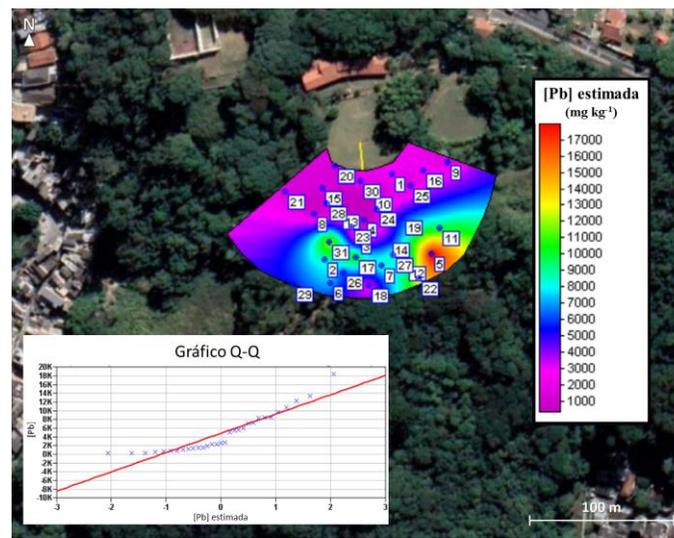
A partir dos resultados de concentração média de Pb obtidos para as amostras coletadas na campanha 2, foi realizada a interpolação pelo método de krigagem ordinária. Esse método utiliza a dependência espacial entre amostras vizinhas para estimar valores em locais não amostrados, com variância mínima (MATHERON, 1963). Então, a interpolação foi feita para estimar a concentração de Pb em toda a área de estudo da campanha 2, tanto para os resultados de concentração de Pb das amostras brutas quanto das amostras tratadas, em ambas as profundidades de coleta (0-5 e 5-10 cm). Os gráficos Q-Q (*Q-Q Plot*), também indicados em cada caso apresentado na Figura 31, compara os quartis das distribuições das concentrações reais e estimadas em um mesmo ponto. De forma geral, os modelos se mostraram adequados para representar as curvas de isoconcentração de Pb e os gráficos Q-Q indicaram que, em todos os casos, os pontos se encontraram mais agrupados em torno dos valores intermediários de concentração de Pb.

Nas imagens da Figura 31, observa-se que a concentração de Pb na região próxima à cancha 1 está entre aos valores inferiores de concentração obtidos para o conjunto de dados, (representados pela cor lilás), em ambas as profundidades, tanto para os resultados das amostras brutas (Figuras 31 a e c) quanto das amostras tratadas (Figuras 31 b e d). Ao avançar na área, na direção sul, as concentrações de Pb aumentam e duas regiões de concentração intermediária (cor verde) aparecem: à esquerda (em torno da amostra 31) e à direita (em torno da amostra 19), atingindo o valor máximo obtido nas amostras dessa campanha à sudeste (cor vermelho-alaranjada) (ponto 5).

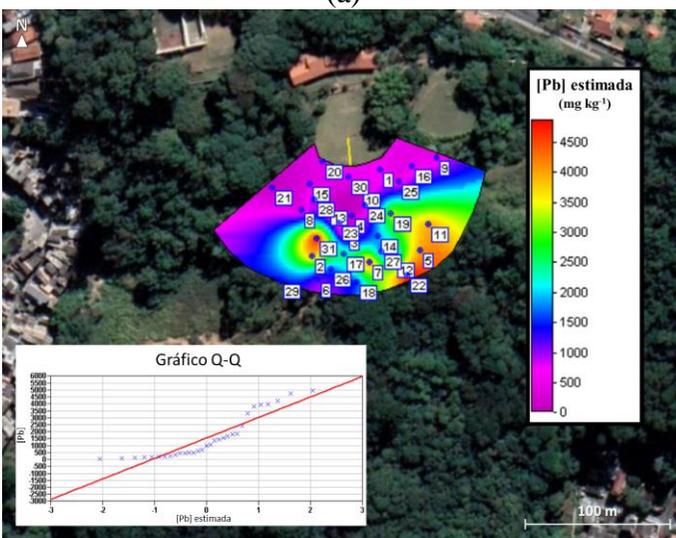
Figura 31– Concentração de Pb estimada por interpolação com krigagem ordinária em a) 0-5 cm, amostras brutas; b) 0-5 cm, amostras tratadas; c) 5-10 cm, amostras brutas; d) 5-10 cm, amostras tratadas e os respectivos gráficos Q-Q.



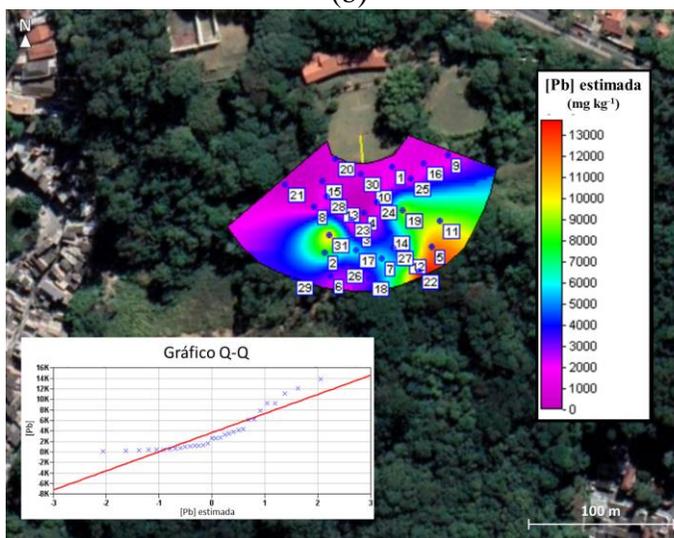
(a)



(b)



(c)

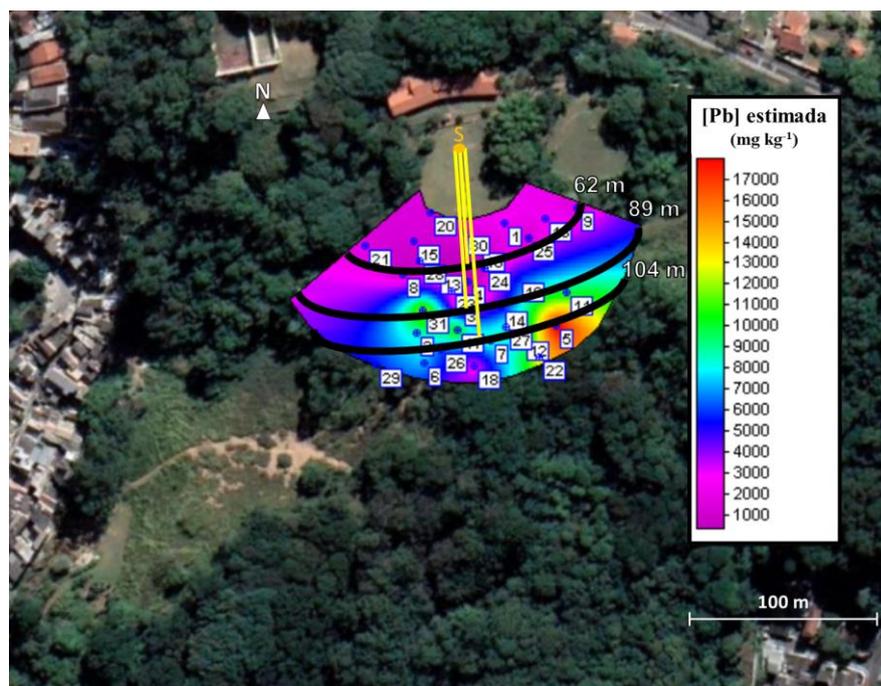


(d)

Fonte: Google Earth Pro (imagem de 2021), com marcações do autor.

Então, a partir da Figura 31 b, elaborou-se a Figura 32, para avaliar a distribuição das concentrações na área. As curvas destacadas em preto mostram a distância do ponto S, que é a posição do atirador. As concentrações mais elevadas foram observadas entre 90 e 105 m, aproximadamente, o que está em conformidade com outros estudos da literatura. Por exemplo, dados obtidos por IPEN (2005) mostram alcance médio do tiro variando entre 50 e 100. Edwards (2002) afirma que valores máximos de concentração de Pb foram observados em 80 m e 180 m de distância em relação à posição do atirador. Já ITRC (2005) relata que a maior concentração de queda pode estar entre 115 e 183 m, a partir da posição do atirador, e que o chumbo proveniente da munição utilizada na modalidade Trap de tiro ao alvo estará presente até cerca de 214 m de distância.

Figura 32 – Distâncias observadas em relação à posição do atirador (ponto S) para valores de concentração relativa baixa, intermediária e alta.



Fonte: Google Earth Pro (imagem de 2021), com marcações do autor.

Nesse sentido, há dois motivos possíveis para a elevada concentração de Pb observada na região do ponto 5. O primeiro seria que a região de máxima concentração ainda pode estar além da área que foi selecionada para a campanha 2, corroborando com o indicado por ITRC (2005). O segundo seria que, devido à topografia da área (Figura 17, subtópico 4.2.2), o escoamento da água da chuva contribuiu para o acúmulo de projéteis de Pb e partículas de solo contaminado nessa região. Além disso, por ser uma área de declive, as pessoas que costumavam

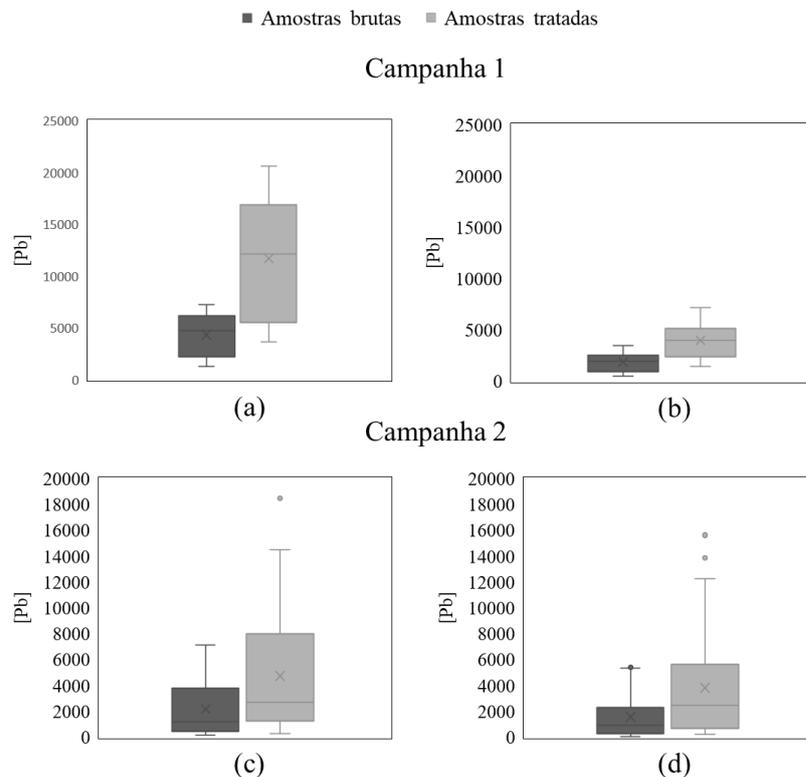
coletar os chumbinhos no solo enquanto o Clube estava em funcionamento não tinham fácil acesso à essa parte da área, o que também pode ter contribuído para o acúmulo de Pb.

Outro ponto observado a partir da topografia da área (Figura 17, subtópico 4.2.2) é que tanto a região à esquerda (em torno do ponto 31) quanto a região à direita (em torno do ponto 11) da posição do atirador (S), na Figura 32, estão em uma porção mais baixa do terreno, i.e., há declividade em relação à região de menores concentrações (cor lilás), o que também pode contribuir para o acúmulo de Pb nessas áreas.

5.3.4 Campanhas 1 e 2: avaliação do tratamento aplicado

Os resultados de pXRF para a concentração de Pb nas amostras discretas das campanhas 1 e 2 foram apresentados em gráficos box-plot, conforme Figura 33. A análise através dos box-plots permite comparar graficamente mais de um conjunto de medidas com respeito à média, à dispersão e à distribuição.

Figura 33 – Gráficos box-plot para cada conjunto de dados comparando amostras tratadas versus brutas, nas seguintes profundidades: a) campanha 1, 0-20 cm; b) campanha 1, 20-40 cm; c) campanha 2, 0-5 cm e d) campanha 2, 5-10 cm.



Fonte: imagem do autor.

No geral, os valores de concentração de Pb para as amostras tratadas é maior em relação às amostras brutas e, em todos os casos, as amostras tratadas apresentam maior dispersão. O valor da mediana está próximo ao valor da média para todos os casos da campanha 1, Figuras 33 a e b. Já para as amostras tratadas da campanha 2, apresentadas nas Figuras 33 c e d, o valor da média foi consideravelmente superior ao da mediana, se comparado às amostras brutas.

Além disso, para o caso da campanha 2 (Figuras 33 c e d), com exceção do conjunto de dados das amostras brutas, profundidade de 0-5 cm (Figura 33 c), as amostras apresentaram *outliers*, o que pode indicar a presença de *hot-spots* na área de estudo (NEZHAD et al., 2015). Ainda, a distribuição neste caso foi mais assimétrica.

A partir das análises realizadas por pXRF para avaliar a concentração de Pb nas amostras discretas das campanhas 1 e 2, buscou-se verificar se o tratamento aplicado resultou em valores médios de concentração significativamente diferentes para os conjuntos de dados das amostras brutas e das amostras tratadas. O teste de hipóteses (Tabela 17), então, indicou que a hipótese nula ($H_0: \bar{x} = x_0$) pode ser rejeitada, para todos os casos, ao nível de 5% de significância. Isto mostra que há evidências para afirmar que as médias são diferentes, ou seja, os resultados de concentração de Pb encontrados para as amostras tratadas são superiores aos obtidos para as amostras brutas.

Tabela 17 – Dados dos testes de hipóteses referentes aos conjuntos de amostras de solo coletados nas campanhas 1 e 2, em ambas as profundidades.

Campanha 1		Campanha 2	
0-20 cm		0-5 cm	
Média (mg kg ⁻¹)	7376	Média (mg kg ⁻¹)	2566
Desvio padrão	3937	Desvio padrão	2489
Graus de liberdade	15	Graus de liberdade	59
α	0,05	α	0,05
t de <i>Student</i>	1,753	t de <i>Student</i>	1,6701
x_c	920	x_c	141
20-40 cm		5-10 cm	
Média (mg kg ⁻¹)	2118	Média (mg kg ⁻¹)	2194
Desvio padrão	1316	Desvio padrão	2511
Graus de liberdade	15	Graus de liberdade	60
α	0,05	α	0,05
t de <i>Student</i>	1,753	t de <i>Student</i>	1,6701
x_c	308	x_c	140

α : nível de significância.

x_c : valor crítico.

Fonte: autor.

Os resultados de concentração de Pb para as amostras tratadas foram, em média, 1,3 (campanha 1) e 1,4 (campanha 2) vezes maiores do que os resultados para as respectivas amostras brutas (dados detalhados no Apêndice 4). Fatores que podem interferir na análise por pXRF são teor de umidade e tamanho de partícula da amostra (RIBEIRO et al., 2017). Weindorf et al. (2014) e Sahraoui e Hachicha (2017) também obtiveram resultados subestimados ao analisar, por pXRF, a concentração de vários elementos (cálcio, enxofre, Cd, Pb, Zn, entre outros metais) em amostras de solo úmidas. Nesse caso, a água absorve parte dos raios X que incidem sobre a amostra ou espalham os raios X primários (STOCKMANN et al., 2016).

Ao analisar partículas com tamanhos menores, a intensidade da fluorescência de raios X aumenta devido aos menores ângulos de incidência entre os grãos. Para partículas de solo mais finas, é esperado maior concentração. Portanto, os dados obtidos em condições de campo, principalmente no caso de análises diretas do solo, pode ter diferenças significativas em relação aos resultados obtidos a partir de amostras deformadas em laboratório (RIBEIRO et al., 2017). Horta et al. (2021) também fizeram análises com pXRF e observaram um aumento dos valores de concentrações nas amostras que passaram por um processamento em laboratório, a fim de remover efeito da matriz e teor de umidade.

Outro fator que deve ser considerado é que, neste estudo, as amostras apresentaram elevadas concentrações de chumbo. Entretanto, em áreas onde não se tem conhecimento prévio a respeito da contaminação, ou se os valores de concentração do contaminante estão próximos do valor de intervenção estipulado pelas agências ambientais reguladoras, o tratamento permite avaliar de forma mais criteriosa a real situação da contaminação na área. Por exemplo, para as amostras de referência, a concentração na amostra tratada aumentou, em média 3,6 vezes (Apêndice 4) e os resultados se aproximaram e até passaram um pouco do valor de intervenção agrícola para o Pb, igual a 140 mg kg^{-1} (CETESB, 2021).

Portanto, ao realizar o tratamento das amostras durante o estudo da área, é possível estimar a concentração média mais próxima possível da real, o que permitirá construir um modelo conceitual da área mais preciso. Conhecer a contaminação na área resulta em tomadas de decisão mais acertadas e, conseqüentemente, na definição e execução de um projeto de remediação mais eficiente.

5.3.5 Campanha 3

Considerando a atividade de tiro ao alvo na modalidade Trap praticada na área e os aspectos teóricos que envolvem a distribuição da contaminação nesse caso, será exposto a

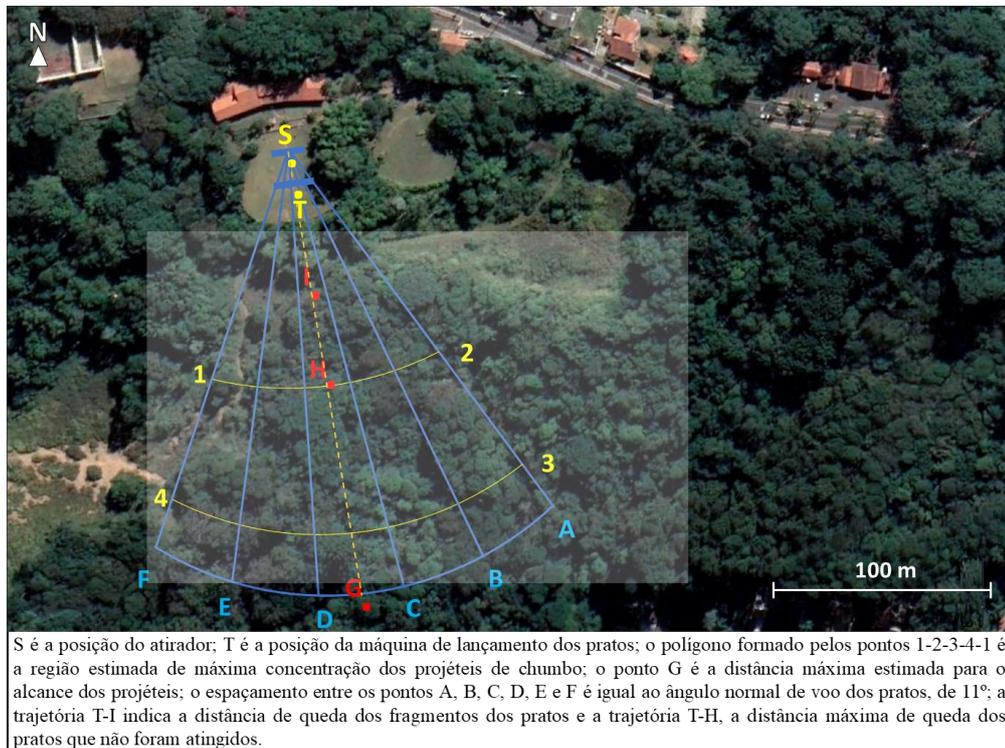
seguir um esquema representativo dessa prática em conjunto com a área abrangida na campanha 3 de amostragem.

5.3.5.1 A prática de tiro ao alvo (modalidade Trap) na área de estudo

A partir das regras e informações expostas no subtópico 3.1 deste trabalho, referentes à prática de tiro ao alvo na modalidade Trap, foi possível delimitar a região esperada de queda dos projéteis de Pb.

Na Figura 34, o ponto G indica a distância máxima estimada para o alcance dos projéteis e o polígono formado pelos pontos 1-2-3-4-1 é a região estimada de máxima concentração dos projéteis de Pb. Em relação ao lançamento dos pratos, a trajetória T-I indica a distância de queda dos fragmentos dos pratos atingidos e a trajetória T-H, a distância máxima de queda dos pratos que não foram atingidos. Ainda, na Figura 34 está destacada a área de amostragem abrangida na campanha 3.

Figura 34 – Esquema representativo da área de estudo com foco na região de queda dos projéteis e distâncias alcançadas pelos pratos; destaque sombreado para a área de coleta das amostras na campanha 3.



Fonte: Google Earth Pro (imagem de 2021), com marcações do autor.

5.3.5.2 Ajuste do equipamento de análise de campo (pXRF)

A análise com o equipamento de campo pode trazer incertezas para as medições, uma vez que fatores como a matriz do solo, tamanho das partículas e teor de umidade podem interferir no sinal do equipamento (HORTA et al., 2021). Portanto, é recomendado que seja realizado o ajuste do equipamento de campo antes das análises, para reduzir essas incertezas. Esse ajuste pode ser feito de duas formas: 1) através da contaminação artificial do solo da área de referência com o contaminante de estudo em solução padrão ou 2) por meio da coleta de amostras na área de estudo, que são então analisadas por um método padrão definido e, em seguida, analisadas também no equipamento de campo. A segunda opção foi aplicada neste trabalho.

Dessa forma, para as análises das amostras da campanha 3 com o pXRF, foi feito, inicialmente, o ajuste do equipamento. As amostras utilizadas para o ajuste já haviam passado pelo tratamento (e digestão, no caso do ICP-OES) e, portanto, possuíam diâmetro de partícula $< 0,106$ mm, conforme procedimento apresentado no subtópico 5.3. Optou-se por realizar o ajuste do equipamento neste caso porque, no período em que as análises no pXRF foram feitas, os resultados de concentração de Pb obtidos por ICP-OES, para as mesmas amostras, já estavam disponíveis. Entretanto, é ideal que o equipamento seja ajustado antes das análises de todas as amostras. Nesse caso, há um maior custo relacionado à ida ao campo para coleta inicial dessas amostras, e também devido à análise inicial em laboratório, mas, a longo prazo, (1) os resultados representarão melhor a contaminação na área, (2) tornando o MCA mais robusto, além de (3) contribuir para tomadas de decisão mais acertadas. Consequentemente, a melhor caracterização da área contribuirá para redução de custos na etapa de remediação.

Os resultados das amostras tratadas analisadas por ICP-OES e os resultados das mesmas amostras analisadas no pXRF estão indicados na Tabela 18, e a curva de regressão obtida está apresentada na Figura 35, com coeficiente de determinação $R^2=0,989$.

Tabela 18 – Dados para cálculo da curva de regressão para ajuste do equipamento de campo (pXRF), a partir dos valores de referência (amostras de solo analisadas por ICP-OES).

Amostra ^a	Valor de referência	Resultado medido
	ICP-OES ^b (mg kg ⁻¹)	pXRF (mg kg ⁻¹)
L7	130,21	307
L7S	508,49	809
C5	1857,41	2968

(Continuação)

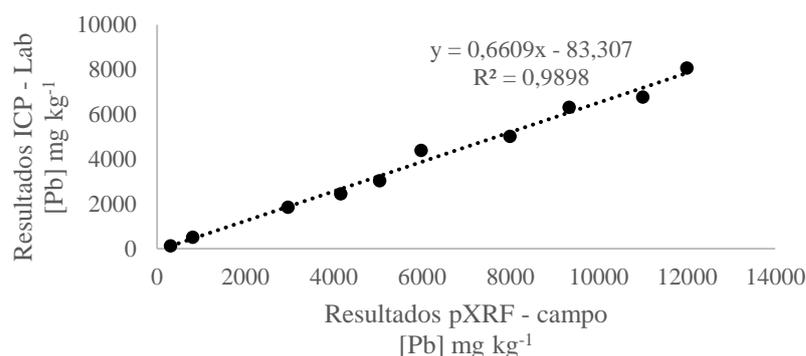
Amostra ^a	Valor de referência	Resultado medido
	ICP-OES ^b (mg kg ⁻¹)	pXRF (mg kg ⁻¹)
C3	2455,54	4158
C6	3029,71	5041
L4	4384,31	5982
C7S	5019,58	7991
C5S	6314,32	9333
L5S	6772,59	11000
C4S	8074,51	12000

^aAmostra analisada após tratamento, com diâmetro de partícula < 0,106 mm.

^bLimite de detecção (LD) = 0,2294 mg kg⁻¹; Limite de quantificação (LQ) = 0,6882 mg kg⁻¹.

Fonte: autor.

Figura 35 - Curva de regressão para ajuste do equipamento de campo (pXRF).



Fonte: imagem do autor.

5.3.5.3 Análise das amostras multi-incremento

As concentrações médias de Pb obtidas a partir da análise por ICP-OES das amostras multi-incremento (MI) coletadas na campanha 3 estão apresentadas nas Tabelas 19 e 20, para o solo coletado nas duas profundidades (0-5 cm e 5-25 cm, respectivamente). Esses resultados referem-se a valores médios, a partir do preparo das amostras em triplicata e das suas análises também em triplicata, conforme apresentado nos subtópicos 5.3, 5.5 e 5.6 deste trabalho.

Os resultados das amostras na porção superficial do solo (0-5 cm) apresentam concentração mais elevada do que as amostras na porção subsuperficial (5-25 cm). Entretanto, essas amostras, que foram coletadas em diferentes profundidades, possuem um volume

diferente, o que não permite uma comparação direta dos seus resultados de concentração. Apesar disso, destaca-se que o valor máximo obtido para o solo superficial foi de $8074,51 \pm 592,13 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto para o solo subsuperficial foi de $4384,31 \pm 111,78 \text{ mg kg}^{-1}$. Já os menores valores de concentração de Pb obtidos foram $508,49 \pm 28,84 \text{ mg kg}^{-1}$ e $130,21 \pm 1,46 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. De forma geral, porém, é esperado que a porção superficial do solo apresente maior concentração de Pb, e essa concentração tende a diminuir, à medida que a profundidade do solo aumenta (FAYIGA; SAHA, 2016; YAN et al., 2019).

Tabela 19 – Resultados das análises por ICP-OES para a concentração de Pb nas amostras MI da campanha 3, solo coletado na profundidade 0-5 cm.

Amostra MI ^a	[Pb] _{média} (mg kg ⁻¹) ^c	Desvio Padrão	CV (%) ^b
L1S	4869,34	431,71	8,87
L2S	5999,77	268,89	4,48
L3S	6582,75	513,47	7,80
L4S	6694,88	601,16	8,98
L5S	6772,59	638,66	9,43
L6S	6072,73	491,63	8,10
L7S	508,49	28,84	5,67
C1S	2111,53	147,56	6,99
C2S	3985,70	227,42	5,71
C3S	3310,78	568,97	17,19
C4S	8074,51	592,13	7,33
C5S	6314,32	970,27	15,37
C6S	6088,55	305,74	5,02
C7S	5019,58	236,47	4,71

^aTratada, com tamanho de partícula <0,106 mm.

^bCoefficiente de variação = (desvio padrão/média*100%).

^cLimite de detecção (LD) = 0,2294 mg kg⁻¹; Limite de quantificação (LQ) = 0,6882 mg kg⁻¹.

Fonte: autor

Tabela 20 – Resultados das análises por ICP-OES para a concentração de Pb nas amostras MI da campanha 3, solo coletado na profundidade 5-25 cm.

Amostra MI ^a	[Pb] _{média} (mg kg ⁻¹) ^c	Desvio Padrão	CV (%) ^b
L1	1814,66	162,71	8,97
L2	3403,00	296,91	8,73
L3	4178,40	48,71	1,17
L4	4384,31	111,78	2,55
L5	2598,80	92,24	3,55
L6	3782,22	120,61	3,19
L7	130,21	1,46	1,12

(Continuação)

Amostra MI ^a	[Pb] _{média} (mg kg ⁻¹) ^c	Desvio Padrão	CV (%) ^b
C1	1014,94	43,93	4,33
C2	2532,05	160,09	6,32
C3	2455,54	275,84	11,23
C4	2919,01	140,38	4,81
C5	1857,41	27,10	1,46
C6	3029,71	205,69	6,79
C7	1592,68	157,39	9,88

^aTratada, com tamanho de partícula <0,106 mm.^bCoefficiente de variação = (desvio padrão/média*100%).^cLimite de detecção (LD) = 0,2294 mg kg⁻¹; Limite de quantificação (LQ) = 0,6882 mg kg⁻¹.

Fonte: autor

As Tabelas 21 e 22 apresentam os resultados das análises por pXRF para as amostras MI tratadas, nas profundidades 0-5 e 5-25 cm, respectivamente. As análises foram feitas em triplicata. O valor máximo obtido para o solo superficial foi de 8078 ± 811 mg kg⁻¹ e o valor mínimo foi igual a 444 ± 20 mg kg⁻¹. Já para o solo subsuperficial, os valores foram 4579 ± 117 e 100 ± 24 mg kg⁻¹, respectivamente.

Tabela 21 – Resultados das análises por pXRF para a concentração de Pb nas amostras MI da campanha 3, solo coletado na profundidade 0-5 cm.

Amostra MI ^a	[Pb] _{média} (mg kg ⁻¹)	Desvio Padrão	CV (%) ^b
L1S	5399	427	8
L2S	6111	465	8
L3S	6384	379	6
L4S	6315	494	8
L5S	7283	368	5
L6S	5622	115	2
L7S	444	20	5
C1S	2503	194	8
C2S	4301	354	8
C3S	3814	444	12
C4S	8079	812	10
C5S	6752	729	11
C6S	5905	1073	18
C7S	4963	169	3

^aTratada, com tamanho de partícula <0,106 mm.^bCoefficiente de variação = (desvio padrão/média*100%).

Fonte: autor

Tabela 22 – Resultados das análises por pXRF para a concentração de Pb nas amostras MI da campanha 3, solo coletado na profundidade 5-25 cm.

Amostra MI ^a	[Pb] _{média} (mg kg ⁻¹)	Desvio Padrão	CV (%) ^b
L1	1837	95	5
L2	3537	368	10
L3	4270	288	7
L4	4579	117	3
L5	2841	207	7
L6	3750	446	12
L7	100	24	24
C1	1005	70	7
C2	2682	175	7
C3	2669	352	13
C4	3328	179	5
C5	1936	59	3
C6	3212	135	4
C7	1531	32	2

^aTratada, com tamanho de partícula <0,106 mm.

^bCoefficiente de variação = (desvio padrão/média*100%).

Fonte: autor

A Tabela 23 resume os valores mínimos, máximos, médios e o desvio padrão para cada tipo de análise (ICP-OES e pXRF) e profundidade de coleta (0-5 e 5-25 cm), da campanha 3.

Tabela 23 – Resumo dos valores de concentração de Pb nas amostras de solo a partir das análises de ICP-OES e pXRF.

Valor	[Pb] (mg kg ⁻¹) - ICP-OES		[Pb] (mg kg ⁻¹) - pXRF	
	Solo superficial (0-5 cm)	Solo subsuperficial (5-25 cm)	Solo superficial (0-5 cm)	Solo subsuperficial (5-25 cm)
Mínimo	508,49	130,21	444	100
Máximo	8074,51	4384,31	8079	4579
Médio	5183,53	2549,49	5277	2663
Desvio padrão	2141,13	1202,21	1996	1264

Fonte: autor.

Fazendo a comparação dos resultados entre os solos coletados em cada uma das profundidades, percebe-se que os dados obtidos com o equipamento de campo foram ligeiramente superiores aos dados obtidos em laboratório, com uma diferença de 1,8% para o solo superficial e 4,45% para o solo subsuperficial (Tabela 23). É importante ressaltar que todas as amostras foram tratadas previamente em laboratório e, das 28 amostras MI analisadas (14 para solo superficial e 14 para solo subsuperficial), 10 delas foram utilizadas para o ajuste do

equipamento. Esses dois fatores podem ter contribuído para essa semelhança. Entretanto, isso não invalida a análise de campo, mas sim reafirma a sua utilização como método eficaz para caracterização da área de estudo, uma vez que é capaz de reproduzir, de forma aproximada, os resultados obtidos em laboratório.

Rouillon, Taylor e Dong (2017) também fizeram a comparação entre as técnicas de análise por pXRF e por ICP-MS (espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente). Ao contrário do que foi feito neste trabalho, as amostras analisadas em seu estudo, por ICP-MS, não foram tratadas previamente, nem em laboratório e nem em campo, a fim de refletir os padrões de análises comerciais. Os autores afirmaram que o tratamento prévio das amostras teria permitido uma melhor comparação entre as técnicas analíticas estudadas.

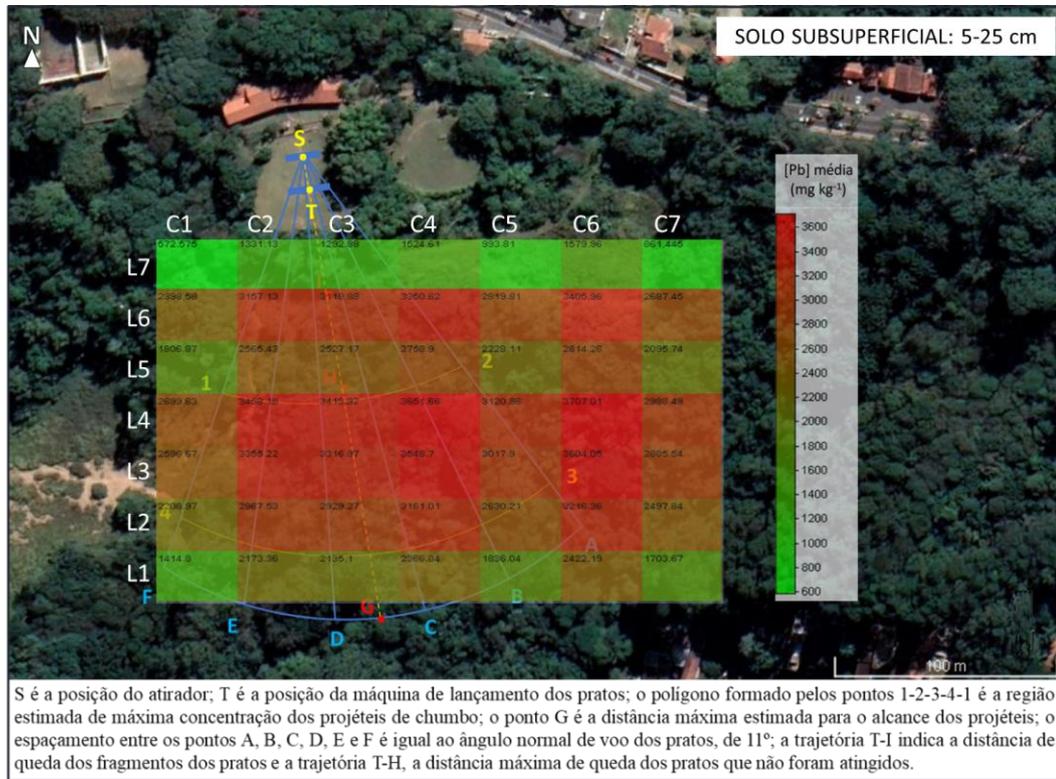
5.4 A extensão da contaminação na área de estudo da campanha 3

A partir do planejamento amostral elaborado na campanha 3 e da formação e análise por ICP-OES e pXRF das amostras MI, conforme especificado nos subtópicos 5.2.3, 5.3, 5.5 e 5.6 deste trabalho, obtém-se um panorama geral da extensão da contaminação na área de estudo, e as áreas de elevada concentração (*hot-spots*) podem ser identificadas.

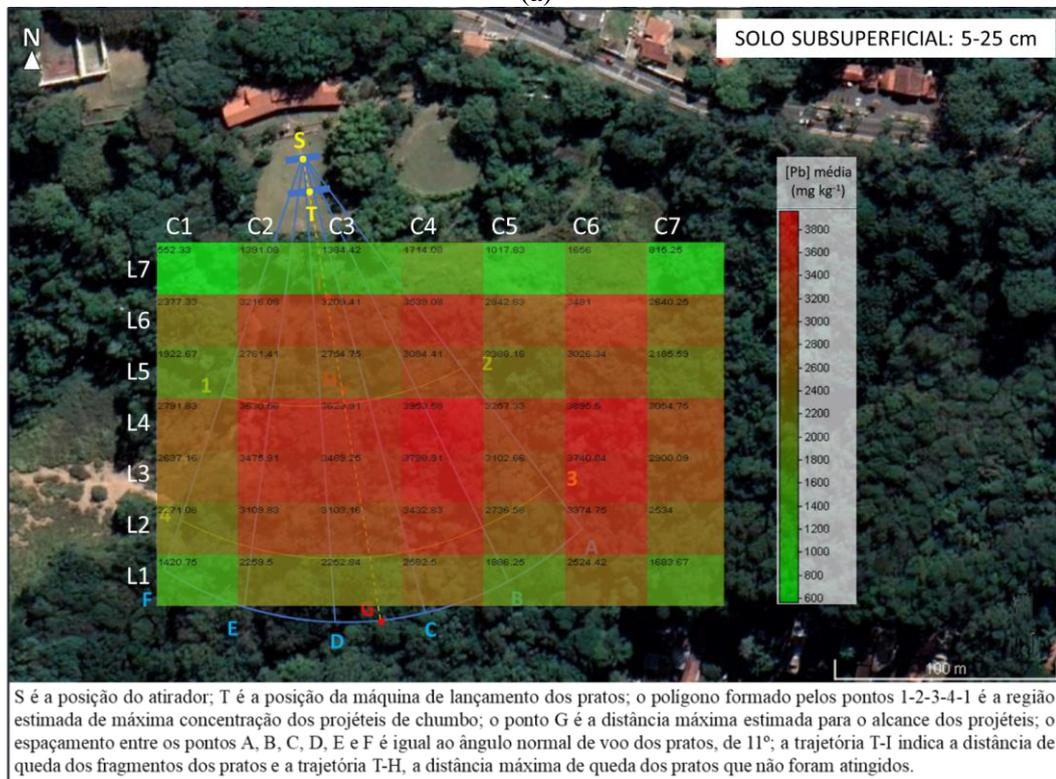
As Figuras 36 e 37 trazem, respectivamente, os resultados da extensão da contaminação para o solo superficial (0-5 cm) e subsuperficial (5-25 cm), plotados em cima do esquema apresentado no tópico 6.3.5.1. Para recapitular, o esquema refere-se às principais características da prática de tiro ao alvo na modalidade Trap, no que diz respeito à contaminação ambiental. Os valores apresentados em cada célula do *grid* do planejamento amostral referem-se às concentrações médias calculadas a partir do valor das amostras MI de cada linha e de cada coluna, conforme explicado no subtópico 5.2.3.

Quanto à contaminação na porção superficial do solo, percebe-se que a região de concentração mais elevada (*hot-spot*) está levemente deslocada para a direita, comparando-se com o polígono formado pelos números 1-2-3-4-1, no esquema. Esse polígono indica a região estimada de máxima concentração de Pb (Figuras 36 e 37). A justificativa para esse deslocamento se deve, provavelmente, à prática que se iniciou nos anos 90, quando catadores de chumbinho adentravam a área para a coleta dos projéteis de Pb no solo, visando a revenda desse material (ENGEMA, 2010). Além disso, a região com concentração mais elevada apresenta um terreno acidentado, com declive forte ondulado. Essa característica do relevo, além de dificultar o processo de garimpagem do Pb, contribui para o arraste e acúmulo dos projéteis.

Figura 37 – Extensão da contaminação de Pb para o solo subsuperficial (5-25 cm), a partir da análise por (a) ICP-OES e (b) pXRF. VI Residencial: 240 mg kg⁻¹ (CETESB, 2021).



(a)



(b)

Fonte: Google Earth Pro (imagem de 2021), com marcações do autor.

Em relação à contaminação do solo subsuperficial (Figura 37), concentrações mais elevadas de Pb aparecem na região indicada pelo polígono 1-2-3-4-1. Também se observam regiões de maior concentração (*hot-spots*) nas colunas 2 a 4, linha 6; e linhas 2 a 4, coluna 6. Ambos os casos estão em regiões de declive forte ondulado, o que favorece o acúmulo de Pb.

Quanto ao resultado do teste de hipóteses, pode-se concluir com 95% de confiança que pelo menos uma área de *hot-spot* existe na área de estudo, a partir dos valores de desvio padrão de valores de referência para as concentrações de Pb assumidos. Essa afirmação vale para ambas as profundidades, a partir das amostras MI analisadas tanto por ICP-OES quanto pelo pXRF.

De forma geral, os resultados do equipamento de campo (pXRF) mostram a viabilidade da sua aplicação para analisar a extensão da contaminação da área, uma vez que os dados se equiparam àqueles obtidos a partir do equipamento de laboratório (ICP-OES). Entretanto, é importante ressaltar que houve o tratamento prévio das amostras MI, e que o pXRF foi ajustado antes das análises, conforme explicado anteriormente (subtópico 6.3.5.2). Ainda assim, o uso do pXRF, principalmente em estudos ambientais, apresenta grandes vantagens, em especial no que diz respeito ao conhecimento da área. Destaca-se (1) a análise de um volume maior de amostras, o que reflete em uma caracterização mais representativa da área, (2) a obtenção de uma melhor resolução do mapeamento da extensão da contaminação e (3) redução da incerteza ao redor do valor de concentração média do contaminante, bem como redução nas incertezas relacionadas à amostragem (RIBEIRO et al., 2017; ROUILLON; TAYLOR; DONG, 2017; SAHRAOUI; HACHICHA, 2017; KIM et al., 2019; HORTA et al., 2021).

5.4.1 Bioacessibilidade do Pb

A Tabela 24 apresenta os resultados de bioacessibilidade *in vitro* (IVBA) (Tabela 24 a) e os dados referentes ao pH, teor de matéria orgânica (MO), capacidade de troca de cátions (CTC) e condutividade elétrica (CE) (Tabela 24 b) para cada amostra.

Nas discussões a seguir, a expressão “concentração de chumbo” será representada por [Pb].

Tabela 24 – (a) Resultados dos ensaios de bioacessibilidade *in vitro* (IVBA) e (b) dados de caracterização das amostras de solo.

Amostra	Profundidade (cm)	[Pb] (mg kg ⁻¹)	[Pb] _{média} ^f (mg L ⁻¹)	DP ^a	CV ^c (%)	IVBA (%)	RBA (%)
Referência 1	20-40	35,63	0,0907	0,0015	1,68	16,48	14,45
Referência 2	0-20	66,61	0,3770	0,0139	3,68	30,78	26,99
MI 1	5-25	2532,05	33,7300	0,2152	0,64	53,28	46,76
MI 2	5-25	4384,31	70,0133	2,4008	3,43	63,88	56,06
MI 3	0-5	5019,58	64,6367	4,7638	7,37	51,51	45,20

(a)

Amostra	Profundidade (cm)	pH	MO ^d (g dm ⁻³)	CTC ^e (mmol _c dm ⁻³)	CE ^b _{média} (μS cm ⁻¹)	DP ^a	CV ^c (%)
Referência 1	20-40	4,1	19,7	81,5	48,54	0,12	0,25
Referência 2	0-20	4,09	23,4	79,1	96,21	7,01	7,28
MI 1	5-25	4,51	21,8	67,6	61,01	0,12	0,20
MI 2	5-25	4,23	23,7	70,6	70,32	1,68	2,38
MI 3	0-5	4,95	38	106,6	102,60	0,35	0,34

(b)

^aDesvio padrão.

^bCondutividade elétrica.

^cCoefficiente de variação = (desvio padrão/média*100%).

^dMatéria orgânica.

^eCapacidade de troca de cátions.

^fLimite de detecção (LD) = 0,2294 mg kg⁻¹; Limite de quantificação (LQ) = 0,6882 mg kg⁻¹.

Fonte: autor.

Segundo a Tabela 24 a, a IVBA para as três amostras MI foi considerada semelhante, com um valor médio de $56,22 \pm 6,69\%$ e $CV = 12\%$. Analisando as amostras MI 1 e MI 2 (coleta em profundidade de 5-25 cm), percebe-se que o aumento de 73% na [Pb] provocou um aumento de 31% na IVBA. A CTC de ambas as amostras foi semelhante (67,6 e 70,6 mmol_c dm⁻³), assim como o teor de MO (21,8 e 23,7 g dm⁻³). Já a amostra MI 3, que possui aproximadamente o dobro da [Pb] em relação à MI 1, apresentou IVBA próxima à da MI 1. Entretanto, o teor de MO da MI 3 foi mais elevado (38 g dm⁻³), bem como a CTC (106,6 mmol_c dm⁻³) e a CE (102,60 μS cm⁻¹), provavelmente devido à profundidade de coleta da MI 3 (0-5 cm).

Além disso, os valores das amostras MI na Tabela 24 b indicaram um aumento da CE com o aumento da [Pb]. Em solos com pH entre 4 e 6, complexos orgânicos de Pb podem se tornar solúveis (FORTUNATO, 2009) e a presença de íons dissolvidos influenciam na CE (HEATH, 2004). Entretanto, outros fatores como a salinidade do solo, umidade, quantidade de argila e matéria orgânica podem alterar a CE (RABELLO, 2009). Esses fatores podem justificar

o valor mais elevado de CE na amostra Referência 2 (Tabela 24 b), que apresentou o menor pH dentre as amostras e teor de MO próximo ao valor máximo obtido.

Yan et al. (2019) observaram correlação significativa entre EC, CTC, [Pb] e IVBA. Das 31 amostras analisadas em seu estudo, 3 eram de áreas de tiro. A bioacessibilidade foi igual a $84,9 \pm 7,48\%$ para o solo n.25, com pH igual a 5.86 e $76,8 \pm 1,22\%$ para o solo n.26, com pH igual a 9,01. O valor mais alto de bioacessibilidade ($94,9 \pm 4,04\%$) foi obtido no solo n.27, com pH neutro (7,85). Entretanto, a CTC para o solo n.26 foi a mais elevada ($4,25 \text{ cmol kg}^{-1}$), assim como o percentual de argila (7,60%), o que pode ter contribuído para reduzir a bioacessibilidade do Pb nessa amostra. CAO et al. (2003) afirmam que, quanto maior a CTC, maior a capacidade de ligação do Pb com o solo. Assim, há redução em sua mobilidade e, conseqüentemente, na sua biodisponibilidade.

A [Pb] e a IVBA apresentaram correlação positiva alta ($r = 0,87$), assim como a [Pb] e o pH ($r = 0,75$). A IVBA e o pH, por sua vez, apresentaram correlação positiva moderada ($r=0,505$). Assim, para o solo da área de estudo, quanto maior [Pb], há tendência de apresentar maior bioacessibilidade. Esse comportamento é esperado para solos com pH mais ácido, que facilitam a dissolução do Pb, o que também foi observado pelos resultados de correlação positiva com o pH. Sehuba et al. (2017), por exemplo, observaram bioacessibilidade de Pb média igual a $93 \pm 2\%$. Em seu estudo, 48 amostras de solo de uma área de tiro foram analisadas. A [Pb] na área foi igual a 13992 mg kg^{-1} e o pH do solo foi igual a 4.4 (SEHUBE et al., 2017).

Os dados deste estudo não indicaram correlação entre a IVBA e CTC ($r = -0,107$). Da mesma forma, não houve correlação entre IVBA e CE ($r = 0,246$). A [Pb] parece ter pouca influência nos valores de CTC e CE, dada a correlação positiva baixa que foi obtida entre esses parâmetros ($r = 0,33$ e $r = 0,34$, respectivamente). Yan et al. (2019), por sua vez, apresentaram dados de correlação positiva moderada entre IVBA e CTC ($r = 0,324$), indicando que um aumento da CTC pode influenciar na mobilidade do Pb como cátion trocável e, conseqüentemente, aumentar sua biodisponibilidade no meio. Já em relação à CE, os autores notaram correlação negativa moderada ($r = -0,309$), possivelmente porque o aumento da CE produz formas insolúveis de Pb, principalmente nas frações de carbonatos e óxidos de Mn-Fe, o que reduziria a bioacessibilidade do Pb no solo (YAN et al., 2019).

A matéria orgânica do solo também é capaz de se ligar fortemente ao Pb, reduzindo sua biodisponibilidade (BOOTH et al., 2003; Nezhad et al., 2015). A correlação entre a [Pb] e o teor de MO foi moderada ($r = 0,69$), mas a correlação foi baixa entre a IVBA e o teor de MO ($r = 0,378$).

Percebe-se a importância de uma análise multifatorial para avaliar a bioacessibilidade do Pb no solo, uma vez que todos os parâmetros que influenciam na sua mobilidade devem ser levados em consideração, por exemplo pH, matéria orgânica, CTC, CE, [Pb], e textura do solo. Entretanto, a baixa correlação observada entre alguns dos parâmetros analisados neste trabalho pode ter ocorrido devido ao pequeno número de amostras testadas nos ensaios de bioacessibilidade. Em estudos futuros, recomenda-se aumentar o número de amostras do ensaio, para ter um conjunto de dados mais representativo e que possibilite avaliar melhor a relação entre os parâmetros de bioacessibilidade e as características físico-químicas do solo da área de estudo.

5.4.2 Relação entre As e Sb com o Pb na área da campanha 3

Para avaliar a presença de As e Sb na área da campanha 3, suas concentrações foram analisadas nas amostras coletadas na área de referência, por ICP-OES. Para o As, o valor foi igual a $2,04 \pm 0,56 \text{ mg kg}^{-1}$ e para o Sb, foi igual a $0,60 \pm 0,08 \text{ mg kg}^{-1}$. O CV foi igual a 3,81% e 12,88%, respectivamente. Nota-se que, para o Sb, o valor encontra-se acima do VRQ ($<0,5 \text{ mg kg}^{-1}$) estipulado pela CETESB (2021), porém, o limite de quantificação (LQ) do equipamento é igual a $0,6627 \text{ mg kg}^{-1}$, que está dentro da variação observada para essa substância.

A Tabela 25 traz os dados de concentração média de As para as amostras de solo coletadas nas profundidades de 0-5 cm e 5-25 cm. Avaliar a correlação entre os metais permite prever a relação entre sua presença no solo. Se há correlação positiva, é provável que tenham sido depositados a partir da mesma fonte de contaminação, ou de uma fonte proveniente de mesma direção (BASUNIA; LANDSBERGER, 2001). Os dados de concentração de As (Tabela 25) e Pb (Tabelas 19 e 20, subtópico 6.3.5.3) foram plotados em um gráfico de dispersão para avaliar o coeficiente de correlação de Pearson (r) (Figura 38). Tanto para as amostras de solo superficial, coletadas em 0-5 cm, quanto para as amostras de solo subsuperficial, coletadas em 5-25 cm, a correlação foi positiva alta, segundo escala apresentada por Mukaka et al. (2012), com $r_{0-5\text{cm}} = 0,802$ e $r_{5-25\text{cm}} = 0,797$, respectivamente. Esse resultado indica que o As presente no solo está possivelmente relacionado à prática de tiro ao alvo, sendo proveniente, portanto, da munição utilizada, assim como o Pb (BASUNIA; LANDSBERGER, 2001).

Tabela 25 – Resultados de concentração de arsênio (As) no solo a partir de análises por ICP-OES nas amostras MI da campanha 3.

Amostra ^a	0-5 cm de profundidade			Amostra ^a	5-25 cm de profundidade		
	[As] _{média} ^c , mg kg ⁻¹	Desvio Padrão	CV ^b (%)		[As] _{média} ^c , mg kg ⁻¹	Desvio Padrão	CV ^b (%)
L1S	15,45	0,48	3,11	L1	3,76	0,10	2,72
L2S	22,64	9,21	40,69	L2	10,77	1,54	14,30
L3S	22,24	8,64	38,82	L3	13,54	1,21	8,90
L4S	12,92	2,45	18,96	L4	11,79	0,07	0,60
L5S	17,60	2,50	14,22	L5	9,41	0,84	8,96
L6S	10,86	1,77	16,31	L6	7,27	0,50	6,86
L7S	0,86 ^d	0,85	98,92	L7	1,47	0,73	49,71
C1S	4,78	0,73	15,22	C1	1,47	0,21	14,36
C2S	9,01	2,72	30,21	C2	7,24	0,89	12,26
C3S	6,03	1,36	22,63	C3	8,75	1,31	14,92
C4S	21,87	3,05	13,96	C4	3,70	0,30	8,17
C5S	16,23	4,73	29,14	C5	6,32	1,38	21,85
C6S	11,49	0,71	6,19	C6	14,33	2,92	20,35
C7S	21,93	1,74	7,92	C7	4,67	1,06	22,68

^aTratada, com tamanho de partícula <0,106 mm.

^bCoefficiente de variação = (desvio padrão/média*100%).

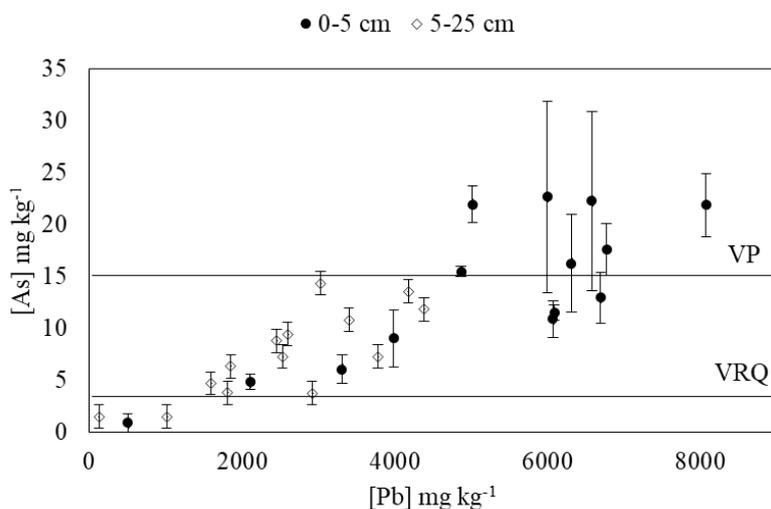
^cLimite de detecção (LD) = 0,3746 mg kg⁻¹; Limite de quantificação (LQ) = 1,1237 mg kg⁻¹.

^dResultado abaixo do LQ.

Fonte: autor.

As barras de erro na Figura 38 mostram que variações maiores foram obtidas para as amostras do solo superficial, em relação ao solo subsuperficial. Além de menor massa de solo superficial ter sido coletada (100 g) em relação ao solo subsuperficial (250 g), as amostras MI do solo superficial foram formadas a partir de 5g de cada incremento, enquanto as amostras de solo subsuperficial, com 30 g de cada incremento. Esses fatores estão relacionados à representatividade da amostra, uma vez que o seu tamanho reflete a variação da presença e concentração do contaminante na área de estudo. E ainda, o tamanho da amostra interfere nos resultados analíticos devido à heterogeneidade em microescala, ou seja, dentro da própria amostra, pois uma concentração elevada do contaminante se torna acentuada em amostras de menor tamanho.

Figura 38 – Dados de concentração de arsênio (As) *versus* concentração de chumbo (Pb) para as profundidades de coleta em 0-5 cm e 5-25 cm, com as barras de erro referentes às análises de As. VP: valor de prevenção; VRQ: valor de referências de qualidade.



Com base em CETESB (2021), o VRQ para o As é igual a $3,5 \text{ mg kg}^{-1}$ e o VP é igual a 15 mg kg^{-1} . Esses dois valores orientadores estão indicados na Figura 38, e é possível notar que, no caso das amostras coletadas em subsuperfície, a concentração de As está abaixo do VP, mas acima do VRQ, em sua maioria. Já no solo superficial, a concentração de As é superior ao VP para 50% das amostras analisadas (amostras L1S, L2S, L3S, L5S, C4S, C5S e C7S, conforme Tabela 25). É importante ressaltar que o VP indica a concentração acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais do solo. Ou seja, caso haja presença da substância em concentração a partir desse valor, é provável que o solo não conseguirá manter suas principais funções, relacionadas à proteção da biota, da água e da saúde humana. Caso o VP seja ultrapassado, os responsáveis pela introdução das cargas poluentes devem fazer o monitoramento dos impactos decorrentes (CETESB, 2005a). Os valores de intervenção para o As, considerando solo agrícola (35 mg kg^{-1}), residencial (55 mg kg^{-1}) e industrial (150 mg kg^{-1}) não foram excedidos.

A Tabela 26 traz os dados de concentração média de Sb para as amostras de solo coletadas nas profundidades 0-5 cm e 5-25 cm. Em relação às concentrações médias de Sb (Tabela 26) e Pb (Tabelas 19 e 20, subtópico 6.3.5.3) no solo, os dados apresentaram correlação positiva baixa para as amostras de solo superficial ($r_{0-5\text{cm}} = 0,406$), ou não tiveram correlação, no caso do solo subsuperficial ($r_{5-25\text{cm}} = 0,280$). Esse resultado não necessariamente indica que a presença de Sb não está relacionada à prática de tiro ao alvo. Por exemplo, Okkenhaug et al. (2018) relataram altas concentrações de Sb à jusante da área de tiro em seu estudo, quando comparado à concentração de Pb. Os autores observaram baixa associação de Sb com a matéria

orgânica do meio, mas afirmam que o Sb possui alta associação com (hidr)óxidos de ferro, o que pode contribuir para sua mobilidade (OKKENHAUG et al., 2018).

Tabela 26 – Resultados de concentração de antimônio (Sb) no solo a partir de análises por ICP-OES nas amostras MI da campanha 3.

0-5 cm de profundidade				5-25 cm de profundidade			
Amostra ^a	[Sb] _{média} ^c , mg kg ⁻¹	Desvio Padrão	CV ^b (%)	Amostra ^a	[Sb] _{média} ^c , mg kg ⁻¹	Desvio Padrão	CV ^b (%)
L1S	1,22	0,41	33,17	L1	1,03	0,42	40,37
L2S	1,61	0,28	17,31	L2	0,72	0,44	61,27
L3S	2,51	0,67	26,67	L3	1,21	0,38	31,13
L4S	1,20	0,13	10,41	L4	0,37 ^e	0,14	37,36
L5S	1,58	0,77	48,50	L5	0,52 ^e	0,39	75,15
L6S	1,03	0,12	12,03	L6	0,35 ^e	0,22	63,07
L7S	0,28 ^e	0,10	35,97	L7	0,22 ^d	0,00	0,00
C1S	0,97	0,17	17,51	C1	0,34 ^e	0,20	60,02
C2S	1,43	0,51	35,85	C2	0,77	0,33	43,00
C3S	0,38 ^e	0,14	37,70	C3	0,75	0,54	72,27
C4S	1,51	0,26	17,08	C4	0,30 ^e	0,09	29,36
C5S	2,09	0,38	17,94	C5	0,37 ^e	0,15	40,77
C6S	1,05	0,15	14,40	C6	0,40 ^e	0,18	45,31
C7S	3,53	1,33	37,76	C7	0,60 ^e	0,19	31,50

^aTratada, com tamanho de partícula <0,106 mm.

^bCoefficiente de variação = (desvio padrão/média*100%).

^cLimite de detecção (LD) = 0,2209 mg kg⁻¹; Limite de quantificação (LQ) = 0,6627 mg kg⁻¹.

^dNas três amostras desse ponto, analisadas em triplicata, a concentração de Sb foi menor que o LD do equipamento. De forma conservativa, optou-se por adotar o valor de LD para a concentração média de Sb nessa amostra.

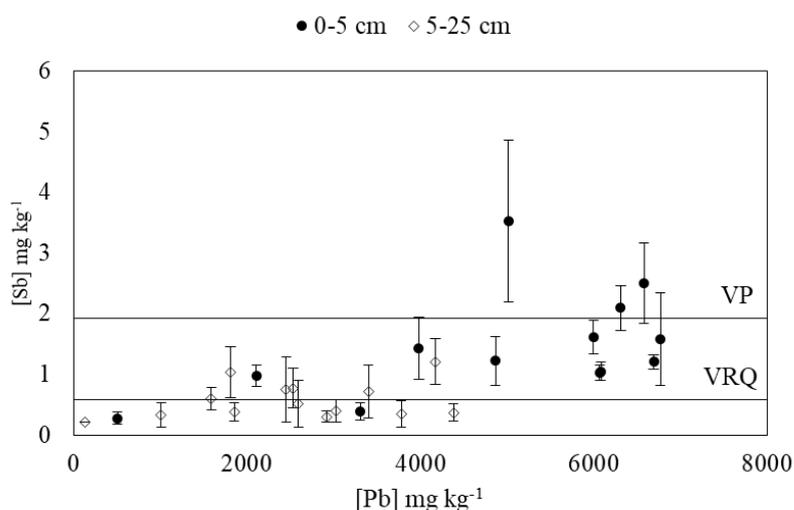
^eResultado abaixo do LQ.

Fonte: autor.

Dessa forma, as propriedades físico-químicas do Sb e sua interação com as partículas de solo podem ter influenciado no seu deslocamento, e, portanto, na dispersão da sua concentração no meio. Basunia e Landsberger (2001), por sua vez, observaram correlação positiva, através de regressão linear, entre Pb e Sb, detectadas em amostras de solo retiradas do acostamento de terra de uma área de tiro (na frente: $r^2 = 0,59$; atrás: $r^2 = 0,69$). Os autores afirmaram que as concentrações de Sb poderiam ser provenientes de pequenas partículas dos fragmentos de bala, espalhadas pela área, que resultaram na detecção do Sb em pontos dispersos (BASUNIA; LANDSBERGER, 2001).

Conforme indicado na Figura 39, as concentrações de Sb no solo subsuperficial ficaram abaixo do VP (2 mg kg^{-1}), mas parte delas está acima do VRQ ($< 0,5 \text{ mg kg}^{-1}$). Ainda, três amostras de solo superficial excederam o VP (amostras L3S, C5S, C7S, conforme Tabela 26). Os valores de intervenção para o Sb, em solo agrícola (5 mg kg^{-1}), residencial (10 mg kg^{-1}) e industrial (25 mg kg^{-1}) não foram excedidos.

Figura 39 – Dados de concentração de antimônio (Sb) versus concentração de chumbo (Pb) para as profundidades de coleta em 0-5 cm e 5-25 cm, com as barras de erro referentes às análises de Sb. VP: valor de prevenção; VRQ: valor de referência de qualidade.



Fonte: imagem do autor.

Os dados de concentração de Sb apresentaram desvios relativamente elevados (Figura 39) tanto na porção superficial quanto subsuperficial do solo, se comparado aos resultados para o As (Figura 38). Além da contribuição da heterogeneidade em microescala, explicada anteriormente, baixas concentrações do analito podem justificar essas variações. Ou seja, nesse caso, fatores relacionados à coleta e manuseio das amostras, bem como às etapas do tratamento e o procedimento analítico, podem contribuir de forma pronunciada para o erro associado ao resultado. Para efeito comparativo, a Tabela 27 traz os valores médios de concentração de Sb e As em ambas as profundidades. Para o solo superficial, a concentração de As foi 9,5 vezes maior que a concentração do Sb. Para o solo subsuperficial, esse valor sobe para 13 vezes.

Tabela 27 – Valores médios de concentração de As e Sb nas amostras de solo coletadas em 0-5 cm e 5-25 cm.

0-5 cm de profundidade		5-25 cm de profundidade	
As (mg kg ⁻¹)	Sb (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	Sb (mg kg ⁻¹)
13,85	1,46	7,46	0,57

Fonte: autor.

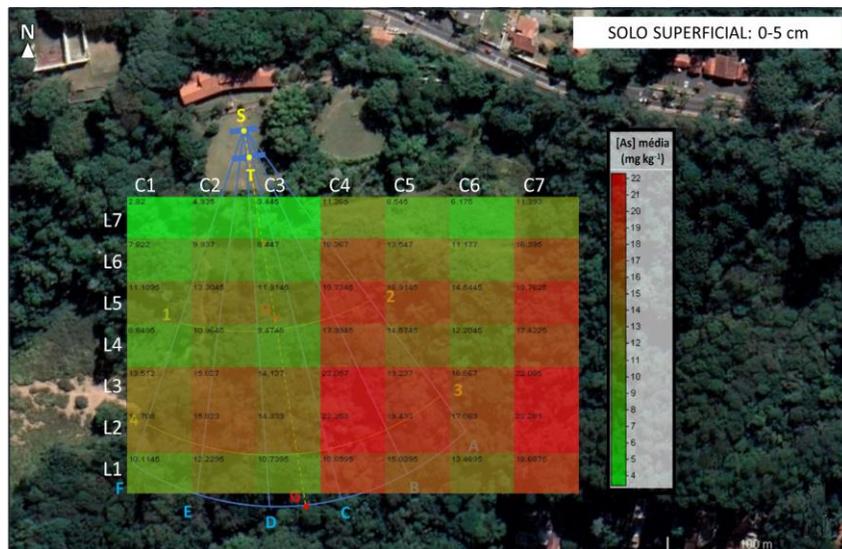
Outro ponto que deve ser destacado é o valor do coeficiente de variação (CV), apresentado nas Tabelas 25 e 26. De forma geral, os dados de concentração obtidos para o As e o Sb apresentaram valores de CV relativamente altos, se comparado com os dados obtidos para o Pb, que foram de até 20%, indicando que a concentração dos metais nas amostras de solo apresentam variabilidade moderada a alta (KESHAVARZI et al., 2019). Essa variabilidade acentuada pode estar relacionada às baixas concentrações desses dois analitos, As e Sb, nas amostras, quando comparado ao Pb. Além disso, deve ser observado que as amostras que apresentam maior CV são também aquelas cujos valores são menores ou próximos ao limite de quantificação (LQ), o que também acarreta incertezas, uma vez que o LQ é a menor concentração do analito que pode ser determinada com nível aceitável de precisão e exatidão. De maneira geral, a concentração de Pb foi cerca de 500 vezes maior do que a concentração de As e, para o Sb, cerca de 6000 vezes maior.

A Figura 40 apresenta a estimativa da extensão da contaminação tanto por As (Figuras 40 a e b) quanto por Sb (Figuras 40 c e d) na área de estudo da campanha 3, e foram elaboradas da mesma forma que apresentado no subtópico 5.2.3, para o Pb. É necessário ressaltar que as variações de concentração em cada imagem devem ser analisadas individualmente, a partir da legenda de cores indicada. Por exemplo, para o As no solo superficial (Figura 40 a), a variação de concentração média (em mg kg⁻¹) vai de 4 (verde) a 22 (vermelho), enquanto para o Sb em solo subsuperficial (Figura 40 d), vai de 0,3 (verde) a 0,95 (vermelho).

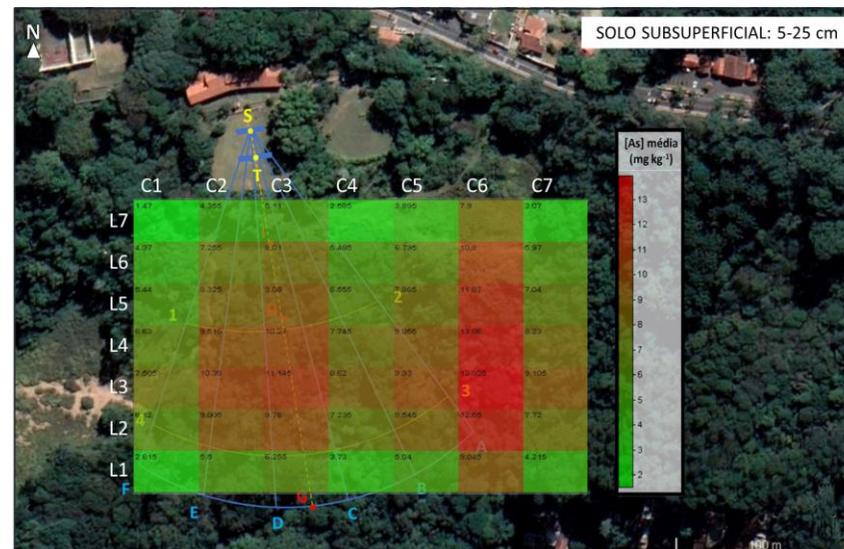
Na Figura 40 a, é possível ver que a região em vermelho apresenta valores de concentração de As estimadas acima do VP (15 mg kg⁻¹), principalmente entre as colunas 4 a 7. Já para o solo subsuperficial, as estimativas de concentração de As não excederam o VP (Figura 40 b), mas a maior parte do solo subsuperficial apresenta concentração de As acima do VRQ (3,5 mg kg⁻¹).

Da mesma forma, a região em vermelho na Figura 40 c indica as concentrações de Sb estimadas que estão acima do VP (2 mg kg⁻¹). No solo subsuperficial, o VP não foi excedido (Figura 40 d), somente o VRQ (<0,5 mg kg⁻¹).

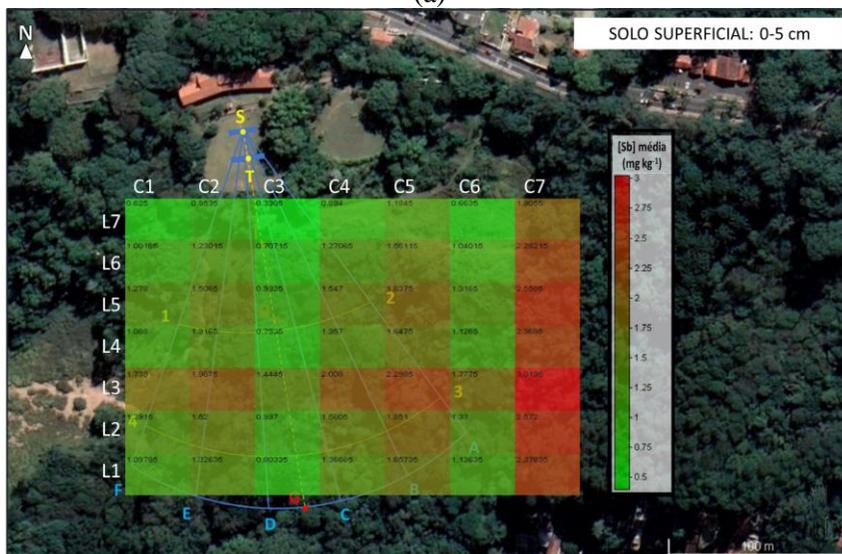
Figura 40 - Concentração no solo para a) e b) arsênio (As) e c) e d) antimônio (Sb).



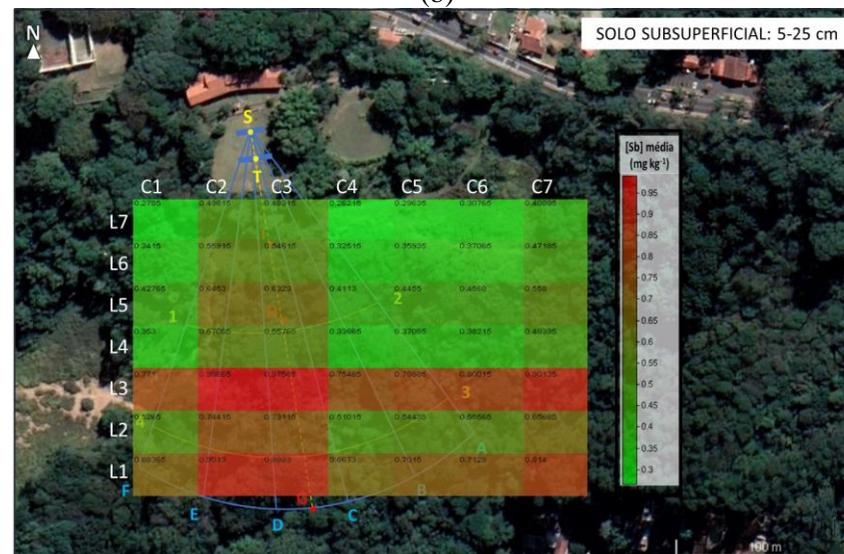
(a)



(b)



(c)



(d)

S é a posição do atirador; T é a posição da máquina de lançamento dos pratos; o polígono formado pelos pontos 1-2-3-4-1 é a região estimada de máxima concentração dos projéteis de chumbo; o ponto G é a distância máxima estimada para o alcance dos projéteis; o espaçamento entre os pontos A, B, C, D, E e F é igual ao ângulo normal de voo dos pratos, de 11°; a trajetória T-I indica a distância de queda dos fragmentos dos pratos e a trajetória T-H, a distância máxima de queda dos pratos que não foram atingidos.

Fonte: imagem do autor.

5.5 Indicadores de poluição

A Tabela 28 apresenta os indicadores de poluição pelo Pb e as respectivas classificações para a área de estudo da campanha 3 desde trabalho. Informações detalhadas dos cálculos desses indicadores encontram-se no Apêndice 5. Dados do As e do Sb não foram utilizados para calcular os indicadores de poluição porque as concentrações no solo não ultrapassaram os valores de intervenção. Ainda, considerou-se que sua contribuição seria mínima, frente às elevadas concentrações de Pb no solo da área de estudo.

Tabela 28 – Indicadores de poluição por Pb a partir das amostras de solo da campanha 3.

Indicador	Resultado		Nível	Classificação
	0-5 cm	5-25 cm		
PERI	699	345	$E_R \geq 320$	Muito alto
I_{geo}	6	5,5	$I_{geo} > 5$	Grau 7, extremamente poluído
CF	140	69	$CF > 6$	Contaminação muito alta
EF	126	62	$EF \geq 50$	Enriquecimento extremo

Fonte: autor.

O índice de risco ecológico potencial (PERI) foi de 699 para o solo superficial e 345 para o solo subsuperficial, e está no nível $E_R \geq 320$, classificado como muito alto. Islam et al (2016) obtiveram um resultado igualmente elevado para duas áreas de estudo onde houve prática de tiro ao alvo, nos valores de 725 e 3446. Outros autores também observaram contaminação por Pb, como Sabir et al. (2022), cuja variação do valor de PERI foi de 91,31 – 195,84 no solo. Vale ressaltar que o PERI avalia a sensibilidade relativa da biota ao Pb tóxico e fornece uma medida do risco potencial causado pelo elemento no meio (DINAKE et al., 2018). Este resultado reforça a necessidade de serem tomadas decisões imediatas a respeito da remediação da área. Medidas restritivas de acesso à área já existem, mas eliminar o Pb do meio, ou diminuir sua concentração para níveis aceitáveis, contribuirá para reduzir o risco ecológico potencial na área, que está inserida em uma unidade de conservação de proteção integral.

O índice de geoacumulação (I_{geo}) calculado foi igual a 6 e a 5,5 para os solos superficial e subsuperficial, respectivamente, e aponta o meio como extremamente poluído (nível $I_{geo} > 5$). Esse resultado reflete o impacto das atividades do antigo Clube Paulistano de Tiro na área do vale, que contribuíram fortemente para a presença de Pb no solo, em relação ao Pb natural do meio. Urrutia-Goeyes et al. (2017) também identificaram que o solo estava extremamente poluído a partir da análise do I_{geo} , com valores até 6,31 para o Pb. Islam et al. (2016)

encontraram valores iguais a 6,6 e 8,8 para o I_{geo} do Pb, nas duas áreas de tiro onde realizaram seus estudos.

O fator de contaminação (CF) foi 140 para o solo superficial e 69 para o solo subsuperficial. CF maior que 6 já indica contaminação muito alta. Dinake et al (2018) observaram valores de até 11255, considerando 7 áreas de tiro estudadas. O fator de enriquecimento (EF), por sua vez, mostra que há enriquecimento extremo de Pb no solo devido à ação antropogênica, tanto superficial quanto subsuperficial (igual a 126 e 62, respectivamente), encontrando-se no nível $EF \geq 50$. Basunia e Landsberger (2001) calcularam valores de EF de até 277 em uma área de treinamento de tiro, no Texas, enquanto Urrutia-Goeyes et al. (2017) reportou valor de EF igual a 115.

De modo geral, é possível perceber que esse cenário de contaminação extrema não é incomum em áreas onde há prática de tiro ao alvo. É urgente a aplicação de ações mais efetivas de controle durante esse tipo de atividade, nos casos de áreas de tiro ativas, de modo a evitar ou reduzir contaminações no futuro. Para o caso de áreas de tiro desativadas, há preocupação com o espalhamento da contaminação e o impacto em outros ecossistemas. Daí a importância do desenvolvimento de estudos visando avaliar a extensão da contaminação. Esses estudos podem contribuir para direcionar ações de remediação, evitando que tais áreas se tornem obsoletas, pois a contaminação presente representa um obstáculo para sua reutilização.

Uma estratégia que tem sido adotada para viabilizar boas práticas de tiro ao alvo é o uso de munição livre de Pb. Porém, são necessários mais estudos para avaliar como a presença de outras impurezas (por exemplo, Ni, Bi e Cr) pode afetar o meio ambiente (SANDERSON et al., 2012; LI et al., 2015; RODRÍGUEZ-SEIJO et al., 2016; MARIUSSEN; JOHNSEN; STROMSENG, 2017). Mecanismos para o recolhimento das munições e sistemas de reciclagem contínua na área, além da implementação de legislação que regulamente ações preventivas de contaminação durante a prática de tiro ao alvo, podem ser alternativas para controlar a propagação da contaminação.

Quanto às ações corretivas para a área impactada pelo antigo Clube Paulistano de Tiro, um estudo técnico mais aprofundado a respeito das técnicas de remediação efetivas para a diminuição ou eliminação dos riscos é recomendado. Entretanto, a partir dos resultados deste trabalho, pode-se considerar que, na região do vale (campanha 3), é importante ter maior atenção para a camada superficial do solo (0-5 cm), cuja contaminação chega a ser 50% maior do que na porção subsuperficial (5-25 cm). Para essa etapa, a remoção da porção superficial por raspagem, nas áreas de maior concentração de Pb (*hot-spots*), poderia ser uma opção viável, visto que os níveis de contaminação são muito elevados. Recomenda-se, ainda, a análise das

plantas na área, que podem agir como acumuladoras de metais (fitoacumulação). Caso contrário, avaliar a aplicação da fitorremediação (KHAN et al., 2021; SÁNCHEZ-CASTRO et al., 2023). Para a região da cancha 1, além da remoção da porção superficial, poderia ser avaliada a aplicabilidade da estabilização química (MANNINEN; TANSKANEN, 1993; WU et al., 2006; LIU; ZHAO, 2007; PART et al, 2011; AHMAD et al., 2012; SANDERSON; NAIDU; BOLAN, 2013, 2014) Entretanto, é necessário investigar a concentração da contaminação em profundidades maiores que 40 cm.

Medidas de controle institucional, como limitar o acesso à área, já são realizadas. Entretanto, foi observado que pessoas desavisadas ou curiosas, da comunidade e do bairro, ainda tem acesso ao local, em pontos onde a cerca está rompida. Recomenda-se o conserto da cerca e sinalização no local, alertando do risco de contaminação. E ainda, aumentar a fiscalização e a orientação da população quanto aos motivos da restrição.

6. Conclusões

As atividades de tiro praticadas no antigo Clube Paulistano de Tiro, em especial na modalidade Trap, resultaram na degradação de uma extensa porção de solo, para além das canchas onde aconteciam as atividades (no vale). Estudos de investigação ambiental que aconteceram entre 2004 e 2010 deram início ao processo de gerenciamento da área contaminada, mas como não houve sequência desses estudos, até o momento essa área encontra-se isolada.

O MCA, elaborado neste trabalho, resumiu as principais informações referentes ao uso e ocupação do solo, características do meio físico, distribuição da contaminação e potenciais riscos à saúde humana. Constatou-se a necessidade de uma investigação que permitisse avaliar a extensão superficial da contaminação na área do vale, uma vez que as investigações anteriores a delimitaram somente por amostragens discretas.

A caracterização do solo, realizada com as amostras coletadas na área de referência durante a campanha 1, demonstrou que o solo tem caráter ácido (pH igual a $4,38 \pm 0,36$) e argilo-arenoso (35,2% de areia; 11,1% de silte e 53,7% de argila). O teor de matéria orgânica e de umidade total foi igual a $22,15 \pm 1,83 \text{ g dm}^{-3}$ e $22,44 \pm 2,65\%$, respectivamente. A CTC foi de $74,70 \pm 6,65 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e a CE, igual a $48,54 \pm 0,12 \mu\text{S cm}^{-1}$.

O planejamento amostral elaborado para campanha 3, baseado em uma amostragem multi-incremento, resultou na identificação de áreas de elevada concentração (*hot-spots*) de Pb

em uma região de 43000 m², no vale. O tratamento aplicado às amostras antes das análises mostrou-se adequado e permitiu inferir, a partir de um teste de hipóteses, que o valor médio de concentração obtido para as amostras tratadas é maior do que para as amostras brutas. Entretanto, dado o tempo e os custos investidos, é mais indicado realizar o tratamento no caso de amostras com concentrações próximas aos valores de intervenção, ou quando a variação de concentração do contaminante no meio é desconhecida, pois permite uma avaliação mais criteriosa da área de estudo.

A concentração máxima de Pb obtida para o solo superficial (0-5 cm) na área do vale, na campanha 3, foi de $8074,51 \pm 592,13 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto para o solo subsuperficial (5-25 cm) foi de $4384,31 \pm 111,78 \text{ mg kg}^{-1}$. Já os menores valores de concentração de Pb obtidos foram $508,49 \pm 28,84 \text{ mg kg}^{-1}$ e $130,2 \pm 1,46 \text{ mg kg}^{-1}$ para os solos de 0-5 cm e 5-25 cm, respectivamente, nas análises por ICP-OES. A comparação feita com os dados gerados no equipamento de campo (pXRF) mostrou que os resultados foram semelhantes, com uma diferença de 1,8% para o solo superficial e 4,45% para o solo subsuperficial, indicando que o pXRF é uma ferramenta eficaz para caracterizar a área de estudo, em especial quando há ajuste prévio desse equipamento.

A IVBA do Pb apresentou valor médio de $56,22 \pm 6,69\%$ e percebeu-se que o aumento de 73% na concentração de Pb provocou um aumento de 31% na IVBA. O As quantificado nas amostras de solo da campanha 3 apresentou correlação positiva alta com o Pb nas duas profundidades de análise, com valores iguais a $r_{0-5\text{cm}} = 0,802$ e $r_{5-25\text{cm}} = 0,797$. Já para o Sb, os dados apresentaram correlação positiva baixa para as amostras de solo superficial ($r_{0-5\text{cm}} = 0,406$), ou não tiveram correlação, no caso do solo subsuperficial ($r_{5-25\text{cm}} = 0,280$). Concluiu-se que o As presente no solo está possivelmente relacionado à prática de tiro ao alvo, sendo proveniente, portanto, da munição utilizada, assim como o Pb. Já para os dados de Sb, seria necessário realizar um ensaio com mais amostras para que fosse confirmado se de fato não há correlação com o Pb. Entretanto, com base em dados da literatura, é muito provável que a baixa (ou ausente) correlação se deva ao comportamento do Sb no meio e à baixa concentração no meio.

Os indicadores de poluição foram analisados com base na concentração de Pb das amostras da campanha 3, e indicaram um nível de contaminação muito alto ($E_R \geq 320$). Isto significa que, em ambas as profundidades de coleta (0-5 cm e 5-25 cm), foi verificado um enriquecimento extremo ($E_F \geq 50$) de Pb no solo da área.

Portanto, este trabalho traz resultados relevantes no contexto de investigação de áreas contaminadas por atividades de tiro. Ainda, contribui diretamente com a análise da

contaminação na área do antigo Clube Paulistano de Tiro, hoje pertencente ao Horto Florestal, no município de São Paulo, e localizada em uma unidade de conservação de proteção integral. Além disso, contribui com a literatura no que diz respeito às técnicas aplicadas, ao planejamento amostral estudado e ao uso do equipamento de campo (pXRF), que não é comumente utilizado no gerenciamento de áreas contaminadas no Brasil, em especial em áreas que investigam a contaminação por uso de munição.

7. Recomendações

Para os próximos estudos na área, recomenda-se:

- Utilizar um número maior de amostras para os ensaios de bioacessibilidade, a fim de melhor avaliar as correlações entre a IVBA e parâmetros como CTC, CE e pH.
- Estudar a especiação do Pb através de etapas sequenciais de extração, bem como de ensaios de lixiviação, a fim de verificar sua capacidade de percolação no solo da área de estudo.
- Analisar a concentração de Pb nas raízes das plantas da área, que podem agir como acumuladoras de metais (fitoacumulação).
- Realizar um estudo técnico a respeito das opções de remediação efetivas para diminuir ou eliminar os riscos na área impactada pelo antigo Clube Paulistano de Tiro.
- Instalar novos poços de monitoramento para verificar se há aporte de Pb para a água subterrânea e monitorá-los periodicamente, além de analisar a água superficial na bica e do Córrego Vila Amália.
- Verificar a concentração média de Pb no solo da área de acesso ao público (academia, churrasqueiras e parque infantil), a partir de um planejamento amostral como o indicado neste trabalho.

Para outros casos de contaminação em áreas de tiro, recomenda-se utilizar o pXRF em campo para análise dos incrementos, o que poderá direcionar a tomada de decisão em tempo real, otimizar a caracterização da área e, conseqüentemente, reduzir o tempo do estudo.

Referências

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7181. *Solo - Análise granulométrica*. 2016.
- AHMAD M. et al. Immobilization of lead in a Korean military shooting range soil using eggshell waste: an integrated mechanistic approach. *Journal of Hazardous Materials*, v. 209–210, p. 392–401, 2012.
- ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Substance Priority List*, 2019. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html#2019spl>>. Acesso em: julho de 2022.
- BANNON, D. I. et al. Evaluation of small arms range soils for metal contamination and lead bioavailability. *Environmental Science & Technology*, v. 43, p. 9071–9076, 2009.
- BARRA, C. M. et al. Especificação de arsênio - uma revisão. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 58–70, 2000.
- BASUNIA, S.; LANDSBERGER, S. Contents and leachability of heavy metals (Pb, Cu, Sb, Zn, As) in soil at the Pantex firing range, Amarillo, Texas. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v. 51, p. 1428–1435, 2001.
- BEDROSIAN, B.; CRAIGHEAD, D. *Blood lead levels of bald and golden eagles sampled during and after hunting seasons in the greater yellowstone ecosystem*. 2009. Disponível em: <https://www.biologicaldiversity.org/campaigns/get_the_lead_out/pdfs/Bedrosian_and_Craighead_2009.pdf>. Acesos em: agosto de 2022.
- BENEDET, L. et al. X-ray fluorescence spectrometry applied to digital mapping of soil fertility attributes in tropical region with elevated spatial variability. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 93, p. 1–21, 2021.
- BENNETT, J. R. et al. Ecological risk assessment of lead contamination at rifle and pistol ranges using techniques to account for site characteristics. *Science of the Total Environment*, v. 374, n. 1, p. 91–101, 2007.
- BILO, F. et al. TXRF analysis of soils and sediments to assess environmental contamination. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, n. 23, p. 13208–13214, 2014.
- BODE, H. “*Lead Acid Batteries*”, John Wiley & Sons, N. Y., 1977.
- BOOTH, L. et al. The effect of lead-contaminated soil from Canadian prairie skeet ranges on the neutral red retention assay and fecundity in the earthworm *Eisenia fetida*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 10, p. 2446-53, 2003.
- BOSSU, C. M.; MENEZES, E. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Bioacessibilidade de zinco, cálcio e fósforo em extrato de soja e amostras de leite bovino, caprino e ovino. *Química Nova*, v. 43, p. 718–722, 2020.
- BRADL, H. B. *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation*. 2005. 282 p.
- BROOMANDI, P. et al. Soil contamination in areas impacted by military activities: A critical review. *Sustainability*, v. 12, 2020.
- BRUNETTO, G. et al. Avaliação do método de perda de peso por ignição na análise de matéria orgânica em solos da Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul. *Ciência Rural*, v. 36, n. 6, p. 1936-1939, 2006.
- CAMARGO, O. A. et al. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas. Boletim técnico, n. 106, 77 p, 2009.
- CAMPOS, C. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais. *Ambiência*, v.6, p. 547–565, 2010.
- CAMPOS-MAÑAS, M. C. et al. Fast determination of pesticides and other contaminants of emerging concern in treated wastewater using direct injection coupled to highly sensitive ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1507, p. 84–94, 2017.

CAO, X. et al. Lead transformation and distribution in the soils of shooting ranges in Florida, USA. *Science of the Total Environment*, v. 307, p.179–189, 2003a.

CAO, X. et al. Weathering of lead bullets and their environmental effects at outdoor shooting ranges. *Journal of Environmental Quality*, v. 32, p. 526–534, 2003b.

Center for Biological Diversity. *Ban on Hunting with Lead Ammo to Go Into Effect in California* 2019. Disponível em: < <https://biologicaldiversity.org/w/news/press-releases/ban-hunting-lead-ammo-go-effect-california-2019-06-27/>>. Acesso em: agosto de 2023.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *DD 038/2017C - Decisão de Diretoria nº 038/2017/C, de 07 de fevereiro de 2017*. Dispõe sobre a aprovação do “Procedimento para a Proteção da Qualidade do Solo e das Águas Subterrâneas”, da revisão do “Procedimento para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas” e estabelece “Diretrizes para Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito do Licenciamento Ambiental”, em função da publicação da Lei Estadual nº 13.577/2009 e seu Regulamento, aprovado por meio do Decreto nº 59.263/2013, e dá outras providências. 2017. Disponível: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/11/2014/12/DD-038-2017-C.pdf>>. Acesso em: julho de 2023.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Decisão de Diretoria nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005*. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. 2005a. Disponível em: < https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/wp-content/uploads/sites/13/2013/11/tabela_valores_2005-1.pdf>. Acesso em: outubro de 2023.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Informação Toxicológica (FIT): Arsênio. 2022. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2022/04/Arsenio.pdf>>. Acesso em dezembro de 2023.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Informação Toxicológica (FIT): Antimônio. 2022. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2022/02/Antimonio.pdf>>. Acesso em dezembro de 2023.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Parecer Técnico nº 033/ESCA/05, Processo nº 29/00791/04, de 28 de março de 2005, São Paulo/SP. 2005b.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Parecer Técnico nº 235/ESCA/06, Processo nº 29/00791/04, de 26 de julho de 2006, São Paulo/SP. 2006.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Parecer Técnico nº 001/ESCA/07, Processo nº 29/00791/04, de 12 de janeiro de 2007, São Paulo/SP. 2007.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Parecer Técnico nº 202/TACA/10, Processo PA/29/00052/10, Processo nº 29/01248/08 e Processo nº 29/00548/09, de 13 de setembro de 2010, São Paulo/SP. 2010.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Decisão de Diretoria nº 125/2021/E, de 09 de dezembro de 2021*. Dispõe sobre a Aprovação da Atualização da Lista de Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2021/12/DD-125-2021-E-Atualizacao-dos-Valores-Orientadores-paa-solo-e-aguas-subterraneas.pdf>>. Acesso em: agosto de 2023.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Informação Técnica Nº 001/CAAA/2013 – Assunto: Investigação confirmatória. 5 p. 2013.

CHAPMAN, P. M. et al. Conducting ecological risk assessments of inorganic metals and metalloids: current status. *Human and Ecological Risk Assessment*, v. 9, n. 4, p. 641–97, 2003.

CHEN, M.; DAROUB, S.H. Characterization of lead in soils of a rifle/pistol shooting range in central Florida. *Soil and Sediment Contamination*, v. 7, p. 1–17, 2002.

CHESTER, R. et al. Pollution reconnaissance in stream sediments using non-residual trace metals. *Environmental Pollution (B)*, v. 10, p. 213–238, 1985.

CLAUSEN, J. L. et al. Applying Incremental Sampling Methodology to Soils Containing Heterogeneously Distributed Metallic Residues to Improve Risk Analysis. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 100, p. 155–161, 2018.

CLAUSEN, J. L.; BOSTICK, B.; KORTE, N. Migration of lead in surface water, pore water, and groundwater with a focus on firing ranges. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 41, n. 15, p. 1397–1448, 2011.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente - Ministério do Meio Ambiente. *RESOLUÇÃO No 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009 Dispõe Artigo 225 da Constituição de 1988*, 16 p., 2009.

CONFEDERAÇÃO BRASILEIRA DE TIRO ESPORTIVO. *REGULAMENTO GERAL TRAP NACIONAL 2020*, 2020. Disponível em: < <http://cppt.com.br/docs/trap/Regulamento%20CBTE%20Trap%202020.pdf>>. Acesso em: março de 2022.

CORRÊA, F. *A Reserva da Biosfera da Mata Atlântica - Caderno nº. 2 - Série Gestão da RBMA*. 1995. Disponível em: <http://www.rbma.org.br/rbma/pdf/Caderno_02.pdf>. Acesso em maio de 2022.

CORRIVEAU, E. J.; CLAUSEN, J. L. Application of Incremental Sampling Methodology for Subsurface Sampling. U.S. Army Engineer Research and Development Center (ERDC), 28 p., 2021.

DARLING, C. T. R.; THOMAS, V. G. The distribution of outdoor shooting ranges in Ontario and the potential for lead pollution of soil and water. *Science of the Total Environment*, v. 313, p. 235–43, 2003.

DESHOMMES, E. et al. Experimental determination of the oral bioavailability and bioaccessibility of lead particles. *Chemistry Central Journal*, v. 6, 2012.

DEUTSCH, W. J.; SIEGEL, R. *Groundwater Geochemistry: Fundamentals and Applications to Contamination* (1st ed.). CRC Press, 1997.

DINAKE, P. et al. Dynamic Risk Assessment of Lead Pollution of Shooting Range Soil by Applying the Delayed Geochemical Hazard Model—A Case Study in Botswana. *Soil and Sediment Contamination*, v. 29, n. 5, p. 503–515, 2020.

DINAKE, P. et al. Quantitative assessment of environmental risk from lead pollution of shooting range soils. *Chemical Speciation and Bioavailability*, v. 30, n. 1, p. 76–85, 2018.

DUGGAN, J.; DHAWAN, A. Speciation and vertical distribution of lead and lead shot in soil at a recreational firing range. *Soil and Sediment Contamination*, v. 16, n. 4, p. 351–369, 2007.

Edwards, D. H. *Lead Distribution at a Public Shooting Range*. Master of Science in Geology. Blacksburg, Virginia, 2002.

EMBRAPA. Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de Métodos de Análise de Solo / editor técnico, Paulo César Teixeira et al. – 3. ed. ver. ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 573 p. 2017.*

ENGEMA. Engenharia do Meio Ambiente. Análise de risco à saúde humana: avaliação da contaminação do solo e da água subterrânea e superficial por chumbo e PAH. 55p. 2006a.

ENGEMA. Engenharia do Meio Ambiente. Análise de risco à saúde humana: complementações exigidas pela CETESB conforme Parecer Técnico N° 235/ESCA/06. 40 p. 2006b.

ENGEMA. Engenharia do Meio Ambiente. Relatório consolidado de investigação ambiental: investigação detalhada, análise de risco à saúde humana e plano de intervenção – complementações exigidas pela CETESB conforme auto de infração n° 29003419. 56 p. 2010.

FAYIGA A. O.; SAHA, U. K. Soil pollution at outdoor shooting ranges: Health effects, bioavailability and best management practices. *Environmental Pollution*, v. 216, p. 135–145, 2016.

FAYIGA, A.O. Remediation of inorganic and organic contaminants in military ranges. *Environmental Chemistry*, v. 16, p. 81–91, 2019.

FERNÁNDEZ, Z. H. *Análise de metais pesados em solos de Pernambuco com diferentes atividades antrópicas*. 2017. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade de Pernambuco, 2017. Disponível em: < <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/27599>>. Acesso em: outubro 2023.

FORTUNATO, J. M. *Comportamento Dos Íons Chumbo, Cobre, Níquel E Zinco Em Área De Manguezal Associado a Antigo Lixão No Município de Santos-SP*. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de pós-graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Universidade de São Paulo, 2000. Disponível em: < <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44138/tde-08092009-154457/publico/JMF.pdf> >. Acesso em: outubro 2023.

FRANK, J. J. et al. Systematic review and meta-analyses of lead (Pb) concentrations in environmental media (soil, dust, water, food, and air) reported in the United States from 1996 to 2016. *Science of the Total Environment*, v. 694, 2019.

GAIERO, D. M. Spatial and temporal variability of total non-residual heavy metals content in stream sediments from the Suquia River system, Cordoba, Argentina. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 93, p. 303–319, 1997.

GOOGLE EARTH PRO. Imageamento aéreo. Disponível em: <<https://www.google.com.br/intl/pt-BR/earth/>>. Acesso em junho de 2022.

GORECKI, S. et al. Human health risks related to the consumption of foodstuffs of plant and animal origin produced on a site polluted by chemical munitions of the First World War. *Science of the Total Environment*, v. 599–600, p. 314–323, 2017.

GUSIATIN, Z. M.; KULIKOWSKA, D.; KLIK, B. New-Generation Washing Agents in Remediation of Metal-Polluted Soils and Methods for Washing Effluent Treatment: A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 17, n. 17, p. 6220, 2020.

HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach. *Water Research*, v. 14, p. 975–1001, 1980.

HATHAWAY, J. et al. Cross-combined composite sampling designs for identification of elevated regions. *Environ Ecol Stat*, v. 20, p. 69–90, 2013.

HEATH, R. C. *Basic Ground-Water Hydrology*. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2220, 81 p., 2004.

HORTA, A. et al. Integrating portable X-ray fluorescence (pXRF) measurement uncertainty for accurate soil contamination mapping. *Geoderma*, v. 382, p. 114712, 2021.

IARC – International Agency for Research on Cancer. *Inorganic and Organic Lead Compounds/IARC: Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. v. 87. 2004.

IARC – International Agency for Research on Cancer. *A review of human carcinogens. Part C: Arsenic, metals, fibres, and dusts*. 527 p., 2012. Disponível em: < <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Arsenic-Metals-Fibres-And-Dusts-2012>>. Acesso em dezembro de 2023.

IARC – International Agency for Research on Cancer. *Cobalt, antimony compounds, and weapons-grade tungsten alloy*. IARC Monographs, v. 131, 594 p., 2023.

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia do Brasil. Banco de dados meteorológicos, Estação 83781, 1961 até 2023. Brasília - DF, 2023.

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. *Avaliação ambiental do solo e da água no Clube Paulistano de Tiro*. 57 p. 2005.

ISLAM, E. et al. Assessing potential dietary toxicity of heavy metals in selected vegetables and food crops. *Journal of Zhejiang University Science B*, v. 8, p. 1–13, 2007

ISLAM, M.N. et al. Chemical Speciation and Quantitative Evaluation of Heavy Metal Pollution Hazards in Two Army Shooting Range Backstop Soils. *Bull. Environmental Contamination and Toxicology*, v. 96, p. 179–185, 2016.

ITRC – Interstate Technology and Regulatory Council. *Bioavailability of Contaminants in Soil: Considerations for Human Health Risk Assessment*. 2017. Disponível em: <<https://bcs-1.itrcweb.org/6-lead/>>. Acesso em outubro de 2023.

ITRC – Interstate Technology and Regulatory Council. *Characterization and Remediation of Soils at Closed Small Arms Firing Ranges Prepared by Interstate Technology and Regulatory Council Small Arms Firing Range Team*. 2003. Disponível em: <www.itrcweb.org>. Acesso em julho de 2022.

ITRC – Interstate Technology and Regulatory Council. *Environmental Management at Operating Outdoor Small Arms Firing Ranges Technical Guideline*, 2005. Disponível em: <www.itrcweb.org>. Acesso em maio de 2022.

ITRC – Interstate Technology and Regulatory Council. *Incremental Sampling Methodology Technical and Regulatory Guidance*, 2012.

ITRC – Interstate Technology and Regulatory Council. *Incremental Sampling Methodology Update*. 2020. Disponível em: <<https://ism-2.itrcweb.org/>>. Acesso em julho de 2022.

JOHNSEN, I. V.; AANEBY J. Soil intake in ruminants grazing on heavy-metal contaminated shooting ranges. *Science of the Total Environment*, v. 687, p. 41–49, 2019.

JOON, N. K. et al. On-line microcolumn-based dynamic leaching method for investigation of lead bioaccessibility in shooting range soils. *Chemosphere*, v. 256, P. 127022, 2020.

JORGENSEN, S. S.; WILLEMS, M. The Fate of Lead in Soils: The transformation of Lead Pellets in Shooting-Range Soils. *Ambio*, v. 16, n. 1, 1987.

KASTURY, F. et al. Relationship between Pb relative bioavailability and bioaccessibility in phosphate amended soil: Uncertainty associated with predicting Pb immobilization efficacy using in vitro assays. *Environment International*, v. 131, p. 104967, 2019.

KESHAVARZI, B. et al. Risk-based assessment of soil pollution by potentially toxic elements in the industrialized urban and peri-urban areas of Ahvaz metropolis, southwest of Iran. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 167, p. 365–375, 2019.

KHAN, A. Z. et al. Lead contamination in shooting range soils and its phytoremediation in Pakistan: a greenhouse experiment. *Arabian Journal of Geosciences*, v. 14, n. 1, p. 1–7, 2021.

KIM, H. R. et al. Better assessment of the distribution of As and Pb in soils in a former smelting area, using ordinary co-kriging and sequential Gaussian co-simulation of portable X-ray fluorescence (PXRF) and ICP-AES data. *Geoderma*, v. 341, p. 26–38, 2019.

KOWALSKA, J. et al. Soil pollution indices conditioned by medieval metallurgical activity – A case study from Krakow (Poland). *Environmental Pollution* v. 218, p. 1023–1036, 2016.

LAPORTE-SAUMURE M., MARTEL, R., MERCIER, G. Characterization and metal availability of copper, lead, antimony and zinc contamination at four Canadian small arms firing ranges. *Environmental Technology*. v. 32, p. 767–781, 2011.

LEAL, T. F. M. et al. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. *Química Nova*, v. 27, n. 6, p. 855-861, 2004.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B.; LUCHESE, E. B. *Introdução à química da água - ciência, vida e sobrevivência*. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora SA, v.1, 604 p., 2009.

LI, Y. et al. The weathering and transformation process of lead in China's shooting ranges. *Environmental Science: Processes & Impacts*, v. 17, p. 1620–1633, 2015.

LIGA NACIONAL TIRO AO PRATO. *REGULAMENTO DA LIGA NACIONAL DE TRAP AMERICANO - TEMPORADA 2020*, 2020. Disponível em: <<http://cppt.com.br/docs/trap/Regulamento%20Liga%20Nacional%202020.pdf>> Acesso em março de 2021.

LIMA, D. et al. Impact of ammunition and military explosives on human health and the environment. *Rev. Environ. Health*, v. 26, p. 101–110, 2011.

LIN, Z. et al. The chemical and mineralogical behavior of Pb in shooting range soils from central Sweden. *Environmental Pollution*, v. 89, p. 303, 1995.

LIU, R.; ZHAO, D. Reducing leachability and bioaccessibility of lead in soils using a new class of stabilized iron phosphate nanoparticles. *Water Research*, v. 41, p. 2491–2502, 2007.

MA, X. et al. Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. *Chemosphere*, v. 144, p. 264–272, 2016.

MANNINEN, S.; TANSKANEN, N. Transfer of lead from shotgun pellets to humus and three plant species in a Finnish shooting range. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 24, p. 410–414, 1993.

MARIUSSEN E., JOHNSEN I.V., STROMSENG, A.E. Distribution and mobility of lead (Pb), copper (Cu), zinc (Zn), and antimony (Sb) from ammunition residues on shooting ranges for small arms located on mires. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 11, p. 10182–10196, 2017.

MARTINS, V. T. *Aplicação de isótopos de Pb, Sr, H e O como traçadores da recarga e da contaminação de aquíferos metropolitanos: um exemplo da bacia do Alto Tietê*. 2008. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica. Universidade de São Paulo, 2008.

MATHERON, G. Principles of geostatistics. *Economic Geology*, v. 58, p. 1246–1266, 1963.

MATONG, J. M.; NYABA, L.; NOMNGONGO, P.N. Fractionation of trace elements in agricultural soils using ultrasound assisted sequential extraction prior to inductively coupled plasma mass spectrometric determination. *Chemosphere*, v. 154, p. 249–257, 2016.

MAWIA, A. M. et al. Inorganic arsenic toxicity and alleviation strategies in rice. *Journal of Hazardous Materials*, v. 408, p. 124751, 2021.

MAYER, M. M.; BASTA, N. T.; SCHECKEL, K. G. Using phosphate amendments to reduce bioaccessible Pb in contaminated soils: A meta-analysis. *Frontiers in Soil Science*, v. 2, p. 1–14, 2022.

MAZUREK, R. et al. Assessment of heavy metals contamination in surface layers of Roztocze National Park forest soils (SE Poland) by indices of pollution. *Chemosphere*, v. 168, p. 839–850, 2017.

MENDES, G. P. et al. Lead (pb) in shooting range soil: a systematic literature review of contaminant behavior, risk assessment, and remediation options. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 235, n. 1, p. 1–20, 2024.

MILLER, M. L. Visual Sample Plan (VSP) Overview. Office of Nonproliferation and International Security (NIS), 62 slides. Disponível em: <https://www.osti.gov/servlets/purl/1116183>>. Acesso em junho de 2022.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Revista Panamericana de Salud Pública*, v. 15, p. 119–129, 2004.

MUKAKA, M. M. Statistics corner: A guide to appropriate use of correlation coefficient in medical research. *Malawi Medical Journal*, v. 24, p. 69–71, 2012.

- MÜLLER, G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*, v. 2, p. 108-118, 1969.
- NASCIMENTO FILHO, V. F. *Técnicas Analíticas Nucleares De Fluorescência De Raios X Por Dispersão De Energia (Ed-Xrf) E Por Reflexão Total (Txrf)*. 25 p., 1999. Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~giorgia/fluorescencia.pdf>>. Acesso em março de 2022.
- NEZHAD, M. T. K.; TABATABAI, S. M.; GHOLAMI, A. Geochemical assessment of steel smelter-impacted urban soils, Ahvaz, Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 152, p. 91–109, 2015.
- OKKENHAUG, G. et al. Shooting range contamination: mobility and transport of lead (Pb), copper (Cu) and antimony (Sb) in contaminated peatland. *Journal of Soils and Sediments*, v. 18, p. 3310–3323, 2018.
- OLIVEIRA, A. S. *Comportamento do chumbo em um solo típico de uma área de destruição de munição*. Tese de doutorado. UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, RJ. 144 p. 2017.
- PAIN, D. J. et al. Potential Hazard to Human Health from Exposure to Fragments of Lead Bullets and Shot in the Tissues of Game Animals. *PLOS ONE*, v. 5, n. 4, p.10315, 2010.
- PAPANIKOLAOU, N. C.; HATZIDAKI, E. G.; BELIVANIS S. Lead toxicity update. A brief review. *Medical Science Monitor*, v. 11, p. 329–336, 2005.
- PARK J. H. et al. Bacterial-assisted immobilization of lead in soils: Implications for remediation. *Pedologist*, v. 54, p.162-174, 2011.
- PEREIRA, T. H. D. *Avaliação do comportamento geoquímico do chumbo em uma área urbana-Taboão da Serra - análise crítica das ações empresariais em questões de contaminação ambiental: Estudo de Caso*. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Universidade de São Paulo, 162 p. 2014.
- PERSSON, I. et al. Coordination Chemistry Study of Hydrated and Solvated Lead(II) Ions in Solution and Solid State. *Inorganic Chemistry*, v. 50, p. 1058–1072, 2011.
- PICHTEL, J. Distribution and Fate of Military Explosives and Propellants in Soil: A Review. *Applied and Environmental Soil Science*, p. 617236, 2012.
- POESEN, J. Soil erosion in the Anthropocene: Research needs: Soil erosion in the Anthropocene. *Earth Surf. Process. Landforms*, v. 43, p. 64–84, 2017.
- PULSIPHER, B. A. et al. Visual Sample Plan (VSP): A Tool for Balancing Sampling Requirements Against Decision Error Risk. In: International Congress on Environmental Modelling and Software, 2004. Disponível em: <<https://scholarsarchive.byu.edu/iemssconference/2004/all/99>>. Acesso em junho de 2022.
- QING, X.; YUTONG, Z.; SHENGGAO, L. Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 120, p. 377–385, 2015.
- RABELLO, L. M. Condutividade elétrica do solo, tópicos e equipamentos. Embrapa Instrumentação Agropecuária, Documentos, n. 43, 19 p., São Carlos/SP, 2009.
- REIGOSA-ALONSO, A. et al. Soils from abandoned shooting range facilities as contamination source of potentially toxic elements: distribution among soil geochemical fractions. *Environmental Geochemistry and Health*, v. 43, n. 10, p. 4283-4297, 2021.
- RIBEIRO, B. T. et al. Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science Aplicações da fluorescência de raios-X portátil (pXRF) na Ciência do Solo tropical. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 41, p. 245–254, 2017.
- ROCHA, E. D. *Análise de riscos toxicológicos e ambientais na exposição ocupacional aos resíduos de armas de fogo (GSR/firing ranges): Uma proposta de normalização*. 2015. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2015.

RODRÍGUEZ-SEIJO, A. et al. Copper, Chromium, Nickel, Lead and Zinc Levels and Pollution Degree in Firing Range Soils. *Land Degradation and Development*, v. 27, p. 1721–1730, 2016a.

RODRÍGUEZ-SEIJO, A. et al. Lead and PAHs contamination of an old shooting range: A case study with a holistic approach. *Science of the Total Environment*, v. 575, p. 367–377, 2017.

RONQUIM, C. C. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento - Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. 30 p. 2010.

ROUILLON, M.; TAYLOR, M. P. Can field portable X-ray fluorescence (pXRF) produce high quality data for application in environmental contamination research? *Environmental Pollution*, v. 214, p. 255–264, 2016.

ROUILLON, M.; TAYLOR, M. P.; DONG, C. Reducing risk and increasing confidence of decision making at a lower cost: In-situ pXRF assessment of metal-contaminated sites. *Environmental Pollution*, v. 229, p. 780–789, 2017.

SABIR, M. et al. Bioaccumulation of Heavy Metals in a Soil–Plant System from an Open Dumpsite and the Associated Health Risks through Multiple Routes. *Sustainability*, v. 14, n. 20, 2022.

SAHRAOUI, H.; HACHICHA, M. Effect of soil moisture on trace elements concentrations using portable x-ray fluorescence spectrometer. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, v. 9, p. 468, 2017.

SALOMONS, W.; STIGLIANI, W. M. Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments: risk assessment of delayed and non-linear responses. Springer. 358 p. 1995.

SÁNCHEZ-CASTRO, I. et al. Past, present and future trends in the remediation of heavy-metal contaminated soil - Remediation techniques applied in real soil-contamination events. *Heliyon* v. 9, n. 6, 2023.

SANDERSON, P. et al. Effect of soil type on distribution and bioaccessibility of metal contaminants in shooting range soils. *Science of the Total Environment*, v. 438, p. 452–462, 2012.

SANDERSON, P., NAIDU, R., BOLAN, N. Effectiveness of chemical amendments for stabilization of lead and antimony in risk-based land management of soils of shooting range. *Environmental Science Pollution Research*, v. 20, p. 1-15, 2013.

SANDERSON, P., NAIDU, R., BOLAN, N. Ecotoxicity of chemically stabilised metal(loid)s in shooting range soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 100, p. 201–208, 2014.

SANDERSON, P. et al. Effect of soil type on distribution and bioaccessibility of metal contaminants in shooting range soils. *Science of the Total Environment*, v. 438, p. 452–462, 2012.

SAO PAULO (Estado). Secretaria do Meio Ambiente; Instituto Florestal. Parque Estadual Alberto Löfgren: Plano de Manejo. 710 p., 1 ed.; São Paulo, 2012.

SÃO PAULO. Decreto do Estado de São Paulo nº 59.263/2013. Regulamenta a Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá providências correlatas. Seção III - Das definições. São Paulo, SP. Brasil. 2013.

SCHEUHAMMER, A. M., NORRIS, S.L. *A Review of the Environmental Impacts of Lead Shotgun Ammunition and Lead Fishing Weights in Canada*. Hull, QC. Can. Wildlife Serv., Nat. Wildlife Res. Cent., Occas. Pap. No. 88. 1995.

SCHUMACHER, B. A. *METHODS FOR THE DETERMINATION OF TOTAL ORGANIC CARBON (TOC) IN SOILS AND SEDIMENTS*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-02/069 (NTIS PB2003-100822), 2002.

SCORIZA, R. N.; CORREIA, M. E. F. Establishment of Leguminous Trees in the Soil of a Shooting Range. *Floresta e Ambiente*, v. 26, n. 4, 2019.

SILVA, S. B. *Análise De Solo Para Ciências Agrárias*. 2a ed. 174 p. Belém: Universidade Federal Rural da Amazônia, 2018.

SILVA, S. H. G. et al. Modeling and prediction of sulfuric acid digestion analyses data from pXRF spectrometry. *Scientia Agricola*, v. 77, n. 4, 2020.

SILVA, S. H. G. et al. Tropical soils characterization at low cost and time using portable X-ray fluorescence spectrometer (PXRF): Effects of different sample preparation methods. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 42, p. 80–92, 2018.

SIMA. Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente. 2018. Disponível em: <<https://smastr16.blob.core.windows.net/iflorestal/2018/09/PE-Alberto-Lofgren.pdf>>. Acesso em julho de 2022.

SMITH, E. et al. Assessment of lead bioaccessibility in peri-urban contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, p. 300–305, 2011.

SMITH, M. C. et al. Lead shot poisoning in swans: sources of pellets within Whatcom County, WA, USA, and Sumas Prairie, BC, CANADA. Disponível em: <https://www.biologicaldiversity.org/campaigns/get_the_lead_out/pdfs/Smith_et_al_2009.pdf>. Acesso em agosto de 2021.

SORVARI, J. Environmental risks at Finnish shooting ranges - A case study. *Human and Ecological Risk Assessment*, v. 13, n. 5, p. 1111–1146, 2007.

SORVARI, J. Shooting ranges: environmental contamination. *Encyclopedia of Environmental Health*, p. 41–50, 2011.

SOUZA, V. Avaliação da contaminação do solo por metais tóxicos (cádmio, cromo, chumbo e alumínio) em estandes de tiro no estado do Paraná/Brasil. 2016. Tese (Doutorado em Ambiente e Desenvolvimento) - Centro Universitário UNIVATES, 131 p., 2016.

STILLE, P.; SHIELDS, G. *Radiogenic Isotope Geochemistry of Sedimentary and Aquatic Systems*. Springer-Verlag, Berlin, 217 p., 1997.

STOCKMANN, U. et al. Utilizing portable X-ray fluorescence spectrometry for in-field investigation of pedogenesis. *Catena*, v. 139, p. 220–231, (2016).

SUTHERLAND, R. A. et al. Characterization of selected element concentrations and enrichment ratios in background and anthropogenically impacted roadside areas. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 38, p. 428–438, 2000.

TEIXEIRA, A. F. S. et al. Portable x-ray fluorescence (pXRF) spectrometry applied to the prediction of chemical attributes in inceptisols under different land use. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 42, p. 501–512, 2018.

TOMLINSON, D. L. et al. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, v. 33, p. 566–575, 1980.

TUREKIAN, K. K.; WEDEPOHL, K. H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bulletin of Geological Society of America*, v. 72, p. 175–192, 1961.

URRUTIA-GOYES, R.; ARGYRAKI, A.; ORNELAS-SOTO, N. Assessing lead, nickel, and zinc pollution in topsoil from a historic shooting range rehabilitated into a public urban park. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 14, n. 7, p. 698, 2017.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. *Best Management Practices for Lead at Outdoor Shooting Ranges*. 103 p. 2005.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. *Guidance on Systematic Planning Using the Data Quality Objectives Process*. 120 p. 2006.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. *METHOD 3051A - MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, SOILS, AND OILS*. 2007b.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. *METHOD 6010D - INDUCTIVELY COUPLED PLASMA—OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY* (2018a).

US EPA – United States Environmental Protection Agency. *METHOD 6200 - FIELD PORTABLE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY FOR THE DETERMINATION OF ELEMENTAL CONCENTRATIONS IN SOIL AND SEDIMENT*. 2007a.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. Soils washing technologies for site remediation. 479 p. 1991.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. *SW-846, Chapter Three: Inorganic Analytes*. 2018b.

USDA – Soil Science Division Staff. Soil survey manual. Handbook 18. Government Printing Office, Washington, D.C. 2017

USGS – United States Geological Survey. Geochemical and mineralogical maps for soils of the conterminous United States. 386 p. 2014.

USGS – United States Geological Survey. *Minerals Yearbook. Lead*. 2013. Disponível em: < <https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/lead/myb1-2013-lead.pdf>>. Acesso em julho de 2022.

USGS – United States Geological Survey. *Minerals Yearbook. Lead*. 2017. Disponível em: < <https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/myb1-2017-lead.pdf>>. Acesso em julho de 2022.

VIANNA M. M. G. R. (org.). Guia de Modelo Conceitual no Gerenciamento de Áreas Contaminadas. ISBN 978-65-981314-0-1. (no prelo).

WANI, A. L.; ARA, A.; USMANI, J. A. Lead toxicity: A review. *Interdisciplinary Toxicology*, v. 8, n. 2, p. 55–64, 2015.

WEINDORF, D. C. et al. Direct Soil Gypsum Quantification via Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Soil Science Society of America Journal*, v. 77, p. 2071–2077, 2013.

WU S. C. et al. Influence of bacteria on Pb and Zn speciation, mobility and bioavailability in soil: a laboratory study. *Environmental Pollution*, v.144, p. 765-773, 2006.

WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *ISRN Ecology*, p. 1–20, 2011.

YAN, K. et al. Quantifying statistical relationships between commonly used in vitro models for estimating lead bioaccessibility. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, p. 6873–6882, 2016.

YAN, K. et al. The source of lead determines the relationship between soil properties and lead bioaccessibility. *Environmental Pollution*, v. 246, p. 53-59, 2019.

YI, X. et al. Remediation of Heavy Metal-Polluted Agricultural Soils Using Clay Minerals: A Review. *Pedosphere*, v. 27, p. 193–204, 2017.

YANG, Z. et al. Using polyglutamic acid as soil-washing agent to remediate heavy metal-contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, p. 5231–5242, 2018.

ZHENG, X. J., et al. Remediation of Heavy Metal-Contaminated Soils with Soil Washing: A Review. *Sustainability*, v. 14, n. 20, 2022.

APÊNDICE 1

A Tabela 1.1 apresenta informações obtidas a partir de pesquisa na plataforma Neoway (<https://www.neoway.com.br/>), em agosto de 2021, com a pesquisa: Clube de Tiro (nome fantasia/razão social) / CNAE 9312-3/00 (atividade: clube de tiro esportivo)

Tabela 1.1 – Informações sobre as empresas que possuem relação com tiro ao alvo no Brasil, referente a: a) situação da empresa, b) estado, c) região, d) nível de atividade.

Total	1253
Empresas ativas	1112
Empresas baixadas	72
Empresas inaptas	69

(a)

Informações por estado	
Acre	8
Alagoas	23
Amazonas	4
Amapá	1
Bahia	78
Ceará	25
Distrito Federal	34
Espírito Santo	26
Goiás	106
Maranhão	21
Mato Grosso	60
Mato Grosso do Sul	30
Minas Gerais	149
Pará	41
Paraíba	24
Paraná	138
Pernambuco	35
Piauí	16
Rio de Janeiro	40
Rio Grande do Norte	17
Rio Grande do Sul	78
Rondônia	34
Roraima	3
Santa Catarina	109
São Paulo	122
Sergipe	5
Tocantins	26
Total	1253

(b)

Informações por região	
Sul	325
Sudeste	337
Centro-oeste	230
Nordeste	244
Norte	117
Total	1253

(c)

Nível de atividade	
Alto	135
Médio	544
Baixo	307
Muito baixo	117
Inativo	147
Sem informação	3

(d)

Fonte: autor.

APÊNDICE 2

A Tabela 2.1 indica as coordenadas Zona UTM 23K, dos 3 pontos da área de referência e 8 pontos coletados na cancha 1, durante a campanha 1.

Tabela 2.1 – Coordenadas dos pontos coletados na Campanha 1, zona 23, da área de referência (pontos Ref1-Ref3) e da cancha 1 (pontos 1-8).

Ponto	Coordenada UTM X	Coordenada UTM Y
Ref1	331894	7404607
Ref2	331876	7404627
Ref3	331845	7404647
1	331924	7404527
2	331907	7404520
3	331913	7404518
4	331903	7404538
5	331920	7404539
6	331925	7404523
7	331914	7404531
8	331920	7404516

Fonte: autor.

A Tabela 2.2 indica as coordenadas Zona UTM 23K, dos 31 pontos coletados na campanha 2.

Tabela 2.2 – Coordenadas Zona UTM 23K dos pontos coletados na campanha 2, e a ordem em que foram coletados.

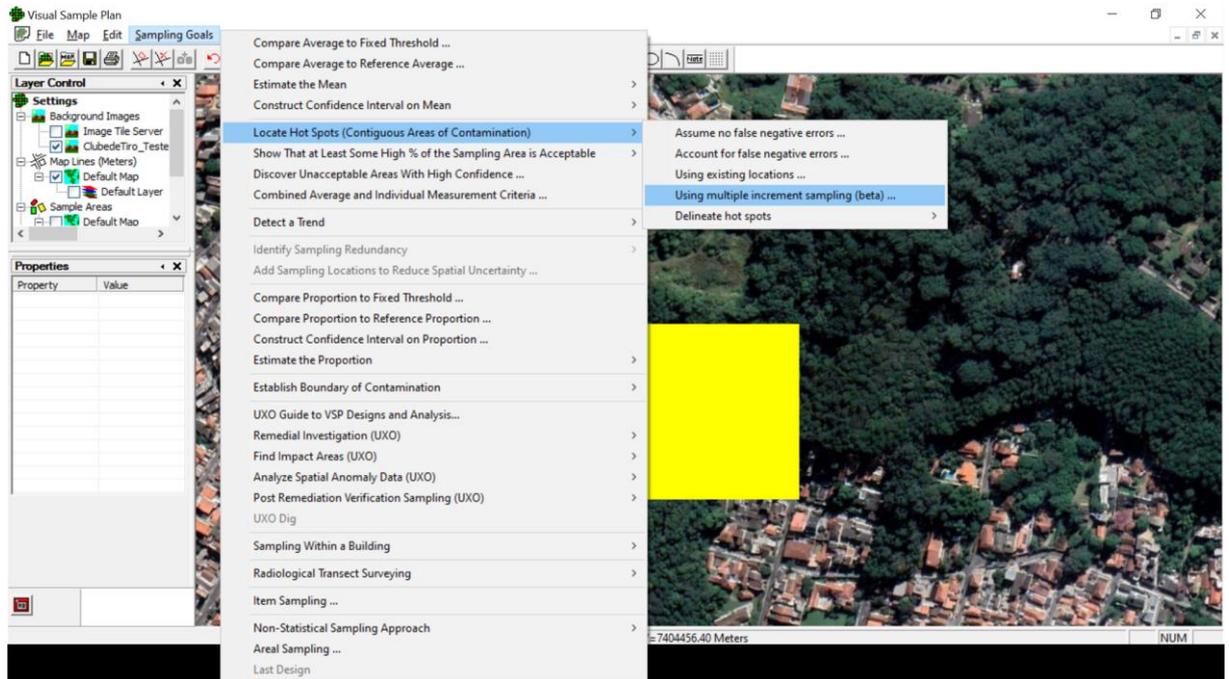
Ordem de coleta	Ponto	Coordenada UTM X	Coordenada UTM Y
11	1	331848	7404477
20	2	331855	7404448
17	3	331863	7404462
15	4	331869	7404478
30	5	331872	7404439
21	6	331874	7404461
25	7	331880	7404441
8	8	331885	7404484
6	9	331891	7404501
10	10	331896	7404439
22	11	331902	7404486
28	12	331905	7404446
13	13	331910	7404476
27	14	331913	7404456
5	15	331914	7404469
7	16	331918	7404480
18	17	331921	7404437
24	18	331924	7404497
31	19	331936	7404510
1	20	331938	7404457
9	21	331946	7404452
29	22	331949	7404502
3	23	331951	7404495
16	24	331957	7404512
4	25	331962	7404494
19	26	331962	7404458
26	27	331968	7404475
14	28	331973	7404518
23	29	331976	7404465
2	30	331984	7404473
12	31	332002	74045031

Fonte: autor.

APÊNDICE 3

A Figura 3.1 mostra a seleção do objetivo do planejamento amostral da campanha 3, que consistiu em localizar uma área de concentração elevada (*hot-spot*) através de amostragem multi-incremento.

Figura 3.1 – Imagem ilustrativa do objetivo do planejamento amostral.



Fonte: Imagem do *software Visual Sample Plan* (<https://www.pnnl.gov/projects/visual-sample-plan>).

A Figura 3.2 apresenta os parâmetros utilizados para o planejamento amostral da campanha 3, utilizados como informação de entrada no *software Visual Sample Plan* (VSP).

Figura 3.2 – Imagem ilustrativa do procedimento para realizar o planejamento amostral do tipo multi-incremento no *software Visual Sample Plan (VSP)*, com os parâmetros especificados na campanha 3.

ioDo
ls

Detecting Elevated Contamination Using Multiple Increment Sampling (beta)

MI Sampling | Increment Placement and Ordering | Data Entry and Analysis | Analytes

Null Hypothesis: Elevated constituent concentration does not exist in an area within a cell.
Alternative Hypothesis: An elevated constituent concentration exists in an area represented by a cell.

These design parameters apply to **Lead**

Specify Parameter to Calculate:
I want to calculate:

the minimum size elevated area that can be detected and the maximum permissible number of cells.
 the probability of detecting an elevated concentration given a specified number of cells.

Specify Design Parameters:

I want at least % probability of detecting (power) an area
with contamination levels greater than ppm

I expect my site to have a background standard deviation between increments of ppm
and a background mean of ppm.

If no elevated areas exist, then I only want a % chance (alpha) of identifying an area as elevated.

A maximum* of rows and columns can be used to meet the prescribed detection objectives.

Thus, the smallest detectable elevated area will be square meters

*If fewer rows and columns are used a higher detection power can be achieved but each increment location will represent a larger region.

Each cell in the grid of 7 rows and 7 columns will have 2 total increments placed within it, with 1 to be combined into columns and 1 to be combined into rows. A total of 98 increments will be taken, to be combined a total of 14 MI samples to be analyzed. The probability of detecting an elevated area that is more than 150 ppm, or more than 7.53333 standard deviations above the background mean will be at least 99.00%.

OK Cancel Apply Help

Fonte: Imagem do *software Visual Sample Plan* (<https://www.pnnl.gov/projects/visual-sample-plan>), com parâmetros indicados pelo autor.

APÊNDICE 4

As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam uma análise do aumento de concentração percentual de Pb em relação às amostras brutas e tratadas das campanhas 1 e 2, respectivamente, para ambas as profundidades de coleta.

Tabela 4.1 – Análise do aumento de concentração percentual de Pb em relação às amostras brutas e tratadas da companhia 1 (amostras de referência e da cancha 1), nas respectivas profundidades de coleta.

Ponto	Profundidade 0-20 cm		Profundidade 20-40 cm	
	Diferença entre as concentrações (ppm) de amostras brutas e pré-tratadas	Aumento de:	Diferença entre as concentrações (ppm) de amostras brutas e pré-tratadas	Aumento de:
Ref1	122	190%	128	250%
Ref2	150	456%	86	345%
Ref3	58	277%	164	656%
Média		308%		417%
1	13521	199%	1118	40%
2	8381	147%	2979	126%
3	9584	143%	2011	93%
4	2491	135%	947	183%
5	2476	184%	988	119%
6	5251	180%	4387	164%
7	5942	149%	958	37%
8	11360	211%	1027	31%
Média		168%		99%

Fonte: autor.

Tabela 4.2 – Análise do aumento de concentração percentual de Pb em relação às amostras brutas e tratadas da companhia 2, nas respectivas profundidades de coleta.

Ponto	Profundidade 0-5 cm		Profundidade 5-10 cm	
	Diferença entre as concentrações (ppm) de amostras brutas e pré-tratadas	Aumento de:	Diferença entre as concentrações (ppm) de amostras brutas e pré-tratadas	Aumento de:
1	1725	182%	930	135%
2	4837	138%	4043	106%
3	170	109%	245	202%
4	100	63%	71	70%
5	11631	171%	8116	204%
6	4352	148%	1624	161%
7	3493	70%	1985	47%
8	504	262%	232	107%
9	917	166%	626	129%

10	128	59%	320	207%
11	5413	125%	5288	134%
12	3245	83%	2027	110%
13	397	184%	322	188%
14	2772	121%	2313	127%
15	779	140%	250	74%
16	1630	216%	847	177%
17	6309	140%	3681	152%
18	1139	90%	1214	84%
19	2840	102%	5978	180%
20	842	178%	510	115%
21	898	136%	210	448%
22	8394	166%	8989	182%
23	1694	152%	493	216%
24	516	142%	539	214%
25	695	161%	734	161%
26	3395	127%	1569	92%
27	3303	64%	2837	184%
28	541	215%	1625	151%
29	2718	98%	2122	157%
30	896	83%	593	99%
31	6504	112%	6356	133%
Média		136%		153%

Fonte: autor.

APÊNDICE 5

A Tabela 5.1 apresenta os dados da campanha 3 e das amostras de referência, utilizados para o cálculo dos indicadores de poluição.

Tabela 5.1 – Valores de concentração de chumbo (Pb) para as amostras da campanha 3, solo superficial (índice S) ($C_{i,0-5cm}$) e solo subsuperficial ($C_{i,5-25cm}$), e amostras de referência ($C_{B,i}$), que foram utilizados para o cálculo dos indicadores de poluição.

Dados					
Amostra	$C_{i,0-5cm}$	Amostra	$C_{i,5-25cm}$	Amostra	$C_{B,i}$
L1S	4869,34	L1	1814,66	Ref1	21
L2S	5999,77	L2	3403,00	Ref2	25
L3S	6582,75	L3	4178,40	Ref3	25
L4S	6694,88	L4	4384,31	Ref4	33
L5S	6772,59	L5	2598,80	Ref5	51
L6S	6072,73	L6	3782,22	Ref6	64
L7S	508,49	L7	130,21	$C_{B,i,m}$	37
C1S	2111,53	C1	1014,94		
C2S	3985,7	C2	2532,05		
C3S	3310,78	C3	2455,54		
C4S	8074,51	C4	2919,01		
C5S	6314,32	C5	1857,41		
C6S	6088,55	C6	3029,71		
C7S	5019,58	C7	1592,68		
$C_{i,m}$	5171,8	$C_{i,m}$	2549,49438		

Fonte: autor.

A Tabela 5.2 apresenta os parâmetros utilizados para obter os valores dos indicadores, de acordo com as equações apresentadas no tópico 5.8 deste trabalho.

Tabela 5.2 – Parâmetros utilizados para o cálculo dos indicadores de poluição PERI, Igeo, CF e EF no solo superficial (0-5 cm).

PERI			Igeo		CF	EF			
$C_{f,i}$	$E_{R,i}$	$T_{R,i}$	$x = \frac{C_{i,m}}{1,5 \times C_{B,i,m}}$	$Log_2(x)$		<i>mediana</i> $C_{B,i}$	$ C_{B,i} - (mediana C_{B,i}) $	Ordem crescente	<i>MAD</i>
139,7	699	5	93,2	6		29	8	4	6
							4	4	
							4	4	
							4	8	
							22	22	
							35	35	
	699			6	140			126	

Fonte: autor.

Tabela 5.3 – Parâmetros utilizados para o cálculo dos indicadores de poluição PERI, Igeo, CF e EF no solo subsuperficial (5-25 cm).

PERI			Igeo		CF	EF			
$C_{f,i}$	$E_{R,i}$	$T_{R,i}$	$x = \frac{C_{i,m}}{1,5 \times C_{B,i,m}}$	$Log_2(x)$		<i>mediana</i> $C_{B,i}$	$ C_{B,i} - (mediana C_{B,i}) $	Ordem crescente	<i>MAD</i>
68,9	345	5	45,9	5,5		29	8	4	6
							4	4	
							4	4	
							4	8	
							22	22	
							35	35	
	345			5,5	69			62	

Fonte: autor.