

# ANÁLISE GEOQUÍMICA DE SOLOS SUPERFICIAIS DE UMA ÁREA CONTAMINADA COM HEXACLOROCICLOHEXANO (HCH)

GEOCHEMICAL ANALYSIS OF SUPERFICIAL SOILS OF A CONTAMINATED SITE WITH HEXACHLOROCYCLOHEXANE (HCH)

DUILIO RONDINELLI

*Consultor, São Paulo - SP, Brasil. rondinelliduilio@bol.com.br*

ALEXANDRE MUSELLI BARBOSA

*Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo-SP, Brasil. muselli@ipt.br*

GIULLIANA MONDELLI

*Universidade Federal do ABC, Santo André-SP, Brasil. g.mondelli@ufabc.edu.br*

## RESUMO ABSTRACT

O artigo apresenta a análise geoquímica associada ao tratamento estatístico dos dados de uma investigação dos solos superficiais de uma área contaminada por isômeros de hexaclorociclohexano (HCH). A área de estudo localiza-se em Santo André - SP, Brasil, e possui 7 células com cerca de 3 m de profundidade, construídas para armazenamento de resíduos contendo HCH. Ao todo, foram coletadas 94 amostras de solo superficial nos condomínios vizinhos à área das células e 83 amostras no entorno imediato das células. Uma análise estatística com base nas concentrações obtidas em replicata dos isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , e  $\delta$  por meio de cromatografia gasosa foi realizada, determinando-se que os valores de *background* são aqueles correspondentes ao Percentil 50 e que as anomalias são correspondentes ao Percentil 95. Desta forma, foi possível obter os mapas de isolinhas de concentração para cada isômero e compará-los com os valores de intervenção disponibilizados pelas agências ambientais. De maneira geral, as áreas das anomalias acima do Percentil 95 superam as áreas das plumas de contaminação (considerando valor de intervenção para uso residencial), conforme esperado, indicando que a análise geoquímica é mais abrangente a favor da segurança. Observa-se também que existe uma tendência de as amostras consideradas anômalas e contaminadas se sobreporem nas mesmas

The paper presents the geochemical analysis employed using statistical survey of an investigation of superficial soils from a contaminated site by isomers of hexachlorocyclohexane (HCH). The study site is located in Santo Andre - SP, Brazil, and has 7 cells constructed 3 m deep for storage of waste containing HCH. In total, 94 samples were collected from topsoil in neighboring condominiums to the area of the cells and 83 samples were collected in the immediate surroundings of the cells. A statistical analysis based on the concentrations determined in replicate of the isomers  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\delta$  by gas chromatography was performed by determining the background values, which are those corresponding to the Percentile 50 and the anomaly are those corresponding to the Percentile 95. Thus, it was possible to obtain the contour maps of concentration for each isomer and compare them with the intervention values provided by the environmental agencies. In general, the anomaly areas detect above the Percentile 95 outweigh areas of contamination plumes (considering intervention values for residential use), as expected, indicating that the geochemical analysis is more embracing. It was observed that there is a tendency of the samples considered anomalous and contaminated appear in the same and / or similar sampling points for different isomers of

áreas e/ou pontos de amostragem, para os diferentes isômeros de HCH investigados, o que confirma a validade tanto do método estatístico empregado como da amostragem, conservação e análises empregadas. Conclui-se que este tipo de análise pode ser empregado em apoio à investigação em casos de contaminação de áreas complexas, que possuem diferentes tipos de poluentes, de fontes, solos, rochas, bacias hidrográficas, e sofreram muitas intervenções antrópicas ao longo do tempo.

**Palavras-chave:** Contaminação; Background; Anomalia; Pesticida; HCH.

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas três décadas, a questão da contaminação do solo, juntamente com a água subterrânea, tem sido alvo de grande preocupação em países industrializados. Atividades realizadas anteriormente com o objetivo de promover o desenvolvimento humano, criaram novos desafios ambientais. O crescimento do conhecimento de áreas contaminadas é um dos difíceis desafios a serem enfrentados pelas futuras gerações, para que possam reutilizar estas áreas de uma maneira saudável e segura.

O Hexaclorociclohexano (HCH) é um composto químico de origem industrial que ocorre em formas químicas chamadas de isômeros, não sendo encontrado naturalmente no ambiente. Foi descoberto em 1825 e utilizado na 1ª Guerra Mundial como gás tóxico para fins bélicos. Suas propriedades inseticidas foram descobertas em 1942 e, a partir de 1949 o HCH passou a ser largamente produzido como pesticida, sendo conhecido como HCH grau técnico (t-HCH), uma mistura de isômeros, sendo os principais:  $\alpha$ -HCH (alfa),  $\beta$ -HCH (beta),  $\delta$ -HCH (delta) e  $\gamma$ -HCH (gama), também chamado lindano. Além de pesticida, o HCH foi utilizado como droga para tratamentos tópicos contra ectoparasitas do ser humano e de animais, participando de campanhas de Saúde Pública no combate ao vetor da malária e dos triatomídeos vetores da doença de Chagas.

Em diversos países, o HCH deixou de ser produzido a partir do final da década de 1970 e parou de ser utilizado entre 1983 e 1985, devi-

HCH investigated, confirming the validity of both the statistical method employed, as for sampling, preservation and analysis employed. It was concluded that this type of analysis could be an additional tool of investigation in cases of contamination of complex sites, where are different types of polluting sources, soils, rocks, watersheds and have undergone many human intervention over time.

**Keywords:** Contamination; Background; Anomaly; Pesticide; HCH.

do às descobertas de danos a saúde. Em 1985 foi aprovada no Brasil a Portaria 329 (BRASIL 1985), que passou a fazer parte do artigo 143 do Regulamento aprovado pelo Decreto 24.114 de 1934, pelo Ministério da Agricultura (1985), de proibição da comercialização, uso e distribuição de pesticidas organoclorados, destinados à agropecuária. Portanto, o uso destes pesticidas ainda é permitido pelos órgãos públicos em situações de emergência na agricultura e em epidemias de insetos transmissores de doenças, assim como na preservação da madeira. O lindano, segundo a Resolução 165, de 29 de agosto de 2003, tem produção e uso permitido para a preservação da madeira com finalidade de registro no Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA). Até o início do ano de 1986 a Indústria Matarazzo ainda produzia o BHC que era utilizado pelos órgãos públicos no combate a insetos transmissores de doenças infecciosas (CETESB 2005).

Os resíduos de HCH remanescentes necessitam de disposição adequada, pois a contaminação por HCH continua sendo um problema global, já que estes compostos têm moderada volatilidade e podem ser transportados a partir do solo superficial ou partículas de poeira de solo superficial contendo HCH adsorvido, por via aérea (erosão pelo vento) para locais remotos.

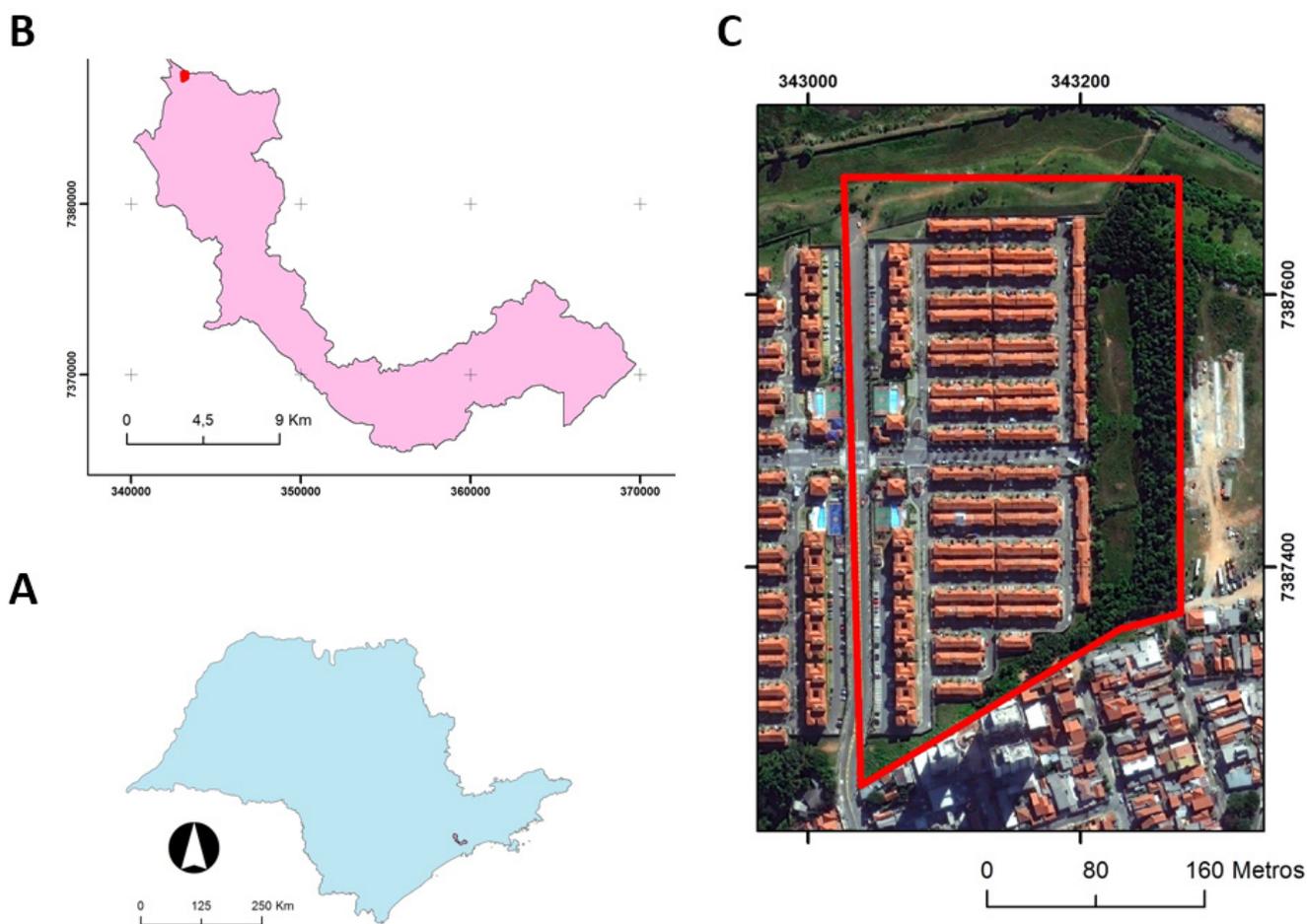
O objetivo do presente trabalho é analisar geoquimicamente os resultados de uma investigação do solo superficial de uma área contaminada que possui valas construídas para a contenção de resíduos contendo HCH. O desconhecimento da origem dos solos que compõem a camada de

cobertura destas valas (se transportados ou residuais) dificulta uma análise puramente ambiental, sendo necessários dados adicionais para se definir as anomalias e os valores de *background*.

## 2 ÁREA DE ESTUDO

A área em estudo tem cerca de 73.000 m<sup>2</sup> e está situada no Município de Santo André - SP

(Figura 1). No ano de 1987 foi utilizada como área de disposição de material (solo contaminado dragado) oriundo da retificação do córrego dos Meninos, município de São Caetano do Sul-SP, que passava atrás de uma unidade fabril, das Indústrias Químicas Matarazzo S. A., produtora de HCH grau técnico.



**Figura 1.** Localização da área de estudo no município de Santo André, Estado de São Paulo.

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), na época, exigiu medidas para que o material fosse contido em valas preparadas para não contaminar o solo e o lençol freático locais. As medidas sugeridas foram adotadas, através da construção de sete células para armazenamento de 30.000 m<sup>3</sup> de resíduos contendo HCH, ocupando uma área de cerca de 10.500 m<sup>2</sup>.

Estas células consistiram em escavações no terreno natural, de cerca de 3 m de profundidade, com o fundo preenchido por brita 3 ou 4 e 0,2 m de areia. Sobre essa camada, de brita e areia, foi colocado um geotêxtil não-tecido, coberto por uma geomembrana de PVC (Cloreto de Polivinila) de 0,8 mm, que se estendia até as bordas da célula. Essa geomembrana de PVC foi coberta com

0,30 a 0,50 m de argila compactada. O resíduo foi então depositado e coberto por outra geomembrana de PVC e mais uma camada de argila com 0,20 a 0,40 m de espessura. Em meados de 1988, verificou-se a necessidade de construir mais duas valas de contenção dos resíduos, pois as 5 construídas já estavam cheias e ainda existia material a ser disposto.

A investigação geoambiental na área teve início no ano de 2000, pelo IPT, pela suspeita de possível degradação das células de contenção de resíduos.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Plano de amostragem

As amostras de solo superficial, tanto no entorno imediato das células (solos de entorno – SE) como nos condomínios vizinhos à área das células (solos dos condomínios – SC), foram coletadas a 30 cm de profundidade, por meio de trado manual (Figura 2), numa quantidade de aproximadamente de 1 kg quando seco e 2 kg quando úmido. No entorno das células, a malha de amostragem planejada foi de 25x25m, enquanto nos condomínios a malha planejada foi do tipo “zig-zag” e sempre nos locais mais favoráveis, ou seja, subjacentes aos gramados das casas, conforme apresentado na Figura 3. Desta forma, foram coletadas 94 amostras nos condomínios e 83 amostras no entorno.

Todas as amostras assim coletadas foram homogêneas no campo, por meio de quarteramento e peneiramento na malha 4, de 4,76 mm de abertura (Figura 4), quando o material estava seco. No caso de material úmido, que dificilmente sofrem peneiramento, o referido material foi

enviado em sua forma bruta para o Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas (LRAC) do IPT, numa quantidade de 2 kg. Tanto o material úmido ou seco foi acondicionado em sacos plásticos e refrigerados a 4 °C e transportados para o LRAC. Para evitar a contaminação cruzada de uma estação de amostragem para outra, os trados foram lavados, utilizando as soluções na seguinte ordem: detergente não fosfatado, água potável, água deionizada, ácido clorídrico a 5%, novamente água deionizada, acetona e hexano, secando-se o equipamento posteriormente (Figura 5).



**Figura 2.** Amostra de solo superficial sendo coletada com trado manual.





Figura 4. Peneiramento do solo em campo.



Figura 5. Descontaminação sendo executada de ponto para ponto de amostragem.

No LRAC, as amostras foram secadas em estufa a 40 °C, peneiradas na malha 100 (2 mm de abertura), acondicionadas em vidro incolor com volume de 100 cm<sup>3</sup> revestido por papel alumínio, conservadas em câmara refrigeradora a 4° C, depois enviadas ao Laboratório de Análises Químicas (LAQ) do IPT com suas respectivas cadeias de custódia. No LAQ, as amostras foram moídas na malha 200 (0,075 mm de abertura) e submetidas a análise química por meio de Cromatografia Gasosa para os isômeros  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH e  $\delta$ -HCH conforme os métodos recomendados pela *United States Environment Protection Agency* (USEPA 1996a, 1996b, 1996c, 1996d, 1996e, 2007a, 2007b, 2007c, 2007d).

### 3.2 Análise estatística

Os equipamentos de quantificações analíticas atuais foram fortes aliados para o desenvolvimento dessa pesquisa, porém é importante lembrar que os conceitos do passado tanto de geoquímica como da estatística permanecem em sua totalidade. Por isso, por mais que já sejam conhecidos pela maioria, vale resgatar os conceitos essenciais para a determinação das amostras anômalas e os *backgrounds*, dada a multidisciplinariedade do tema e do estudo realizado.

#### 3.2.1 Médias

As médias mais utilizadas em geoquímica são as médias aritmética e geométrica. Por definição, a média aritmética de um parâmetro geoquímico de  $n$  amostras será o valor da somatória de todos os valores das  $n$  amostras dividido pelo número  $n$ :

$$MA = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i)}{n}; \text{ onde } x_i = 1, \dots, n \quad (1)$$

Por definição, a média geométrica de um parâmetro geoquímico será a raiz enésima do produto dos  $n$  números:

$$MG = \sqrt[n]{(1 \times 2 \times 3 \dots)} = (x_1 \times x_2 \dots x_n)^{1/n} \quad (2)$$

A média geométrica é geralmente menor que a média aritmética. Como exemplo prático, três

amostras analisadas para cobre, por *Induced Coupled Plasma* (ICP) na fração menor que a malha 80 (abertura de 0,177 mm), após abertura com água régia, apresentaram os seguintes resultados: 10, 100 e 1000 mg/kg. Desta forma, pelos conceitos acima, a média aritmética terá como soma dos valores apresentados o valor 1110 mg/kg, que dividido por 3, resulta no valor aproximado de 370 mg/kg. Quanto a média geométrica ela será igual a raiz cúbica do número 1000000 resultante do produto de 10 x 100 x 1000 que resulta 100 mg/kg, ou também de outro modo ela será o antilogaritmo na base 10, da média dos logaritmos dos  $n$  números ou seja  $1+2+3 = 6/3 = 2$ , cujo antilogaritmo na base 10 é 100 mg/kg.

#### 3.2.2 Mediana

A mediana no exemplo acima de 10, 100, 1000 mg/kg, com  $n$  ímpar, seria o valor central dos valores do parâmetro ordenados do menor para o maior e portanto, o valor do meio da série ou seja 100 mg/kg. No caso em que  $n$  é par, no exemplo 2, 4, 5, 7, 10 e 12, a mediana seria a média dos valores entre 5 e 7 mg/kg e portanto  $5 + 7 = 12/2$  mg/kg ou seja 6 mg/kg. Quando a curva de distribuição é normal, as médias aritmética, geométrica, mediana e moda são coincidentes.

#### 3.2.3 Moda

A moda será o valor com maior frequência na série de dados, podendo ser unimodal ou pluri-modal. Desta forma, na série 4, 6, 6, 8 e 10 mg/kg, a moda seria 6 mg/kg. Na série 2, 4, 6, 6, 7, 8, 8, 10, 15 mg/kg, tem-se estão duas modas, respectivamente, 6 e 8 mg/kg.

#### 3.2.4 Curva ou distribuição de frequência

É a curva que se obtém unindo-se pontos localizados no ponto médio do lado superior do retângulo no histograma. Esta curva pode ser normal (em forma de sino) ou deslocada em direção aos valores mais baixos ou em direção aos valores mais altos.

Histogramas de frequência acumulada são histogramas justapostos e acumulado de histogramas de frequência da menor frequência até a maior.

### 3.2.5 Quartis, Decis e Percentis

Considerando uma ogiva acumulada de 0 a 100 em porcentagem e dividindo-a em 4, 10 e 100 partes, respectivamente, têm-se os números correspondentes a 25%, 10% e 1%, denominados, respectivamente, quartis, decis e percentis.

Os quartis são denominados respectivamente de: primeiro quartil (Q1), segundo quartil (Q2) e terceiro quartil (Q3), respectivamente, sendo que o segundo quartil corresponde à mediana.

### 3.2.6 Variância Amostral $VA^2$ ou $S^2$

É uma medida da variabilidade ou dispersão de uma amostra, sendo oriunda da soma ao quadrado da diferença entre cada observação e a média aritmética (MA) das observações, dividida pelo número de amostra,  $n$ , menos 1:

$$VA^2 = S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (xi - MA)^2}{n-1} \quad (3)$$

### 3.2.7 Desvio Padrão (DP)

É uma medida da dispersão das observações em torno da média aritmética e corresponde à raiz quadrada positiva da variância amostral. Como não se pode extrair uma raiz quadrada negativa no campo dos números reais, uma saída matemática para a questão é se elevar ao quadrado as diferenças entre cada valor da série de dados e da média.

$$DP = S = \frac{\sum_{i=1}^n (xi - MA)}{n-1} \quad (4)$$

### 3.2.8 Erro Padrao da Média (EPM)

Resulta da divisão do desvio padrão da amostra pela raiz quadrada do número de amostras:

$$EPM = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

### 3.2.9 Assimetria (A)

É a medida do grau de simetria da distribuição. Um valor positivo no grau de simetria indica que a distribuição apresenta tendência

para ser alongada à direita, enquanto valores negativos indicam alongamentos à esquerda. Pode ser calculada de três maneiras, como segue:

$$A = \frac{Média - Moda}{Desvio Padrão} = \frac{3(Média - mediana)}{Desvio Padrão} = \frac{\sum_{i=1}^n (xi - Média)^3}{nS^3} \quad (8)$$

### 3.2.10 Curtose (C)

É uma medida da forma da distribuição e corresponde ao grau de seu achatamento, comparado ao achatamento padrão da distribuição normal, que é do tipo mesocúrtica. Desta forma, uma curva mais achatada que o achatamento da normal é definida como platicúrtica, enquanto um achatamento menor a norma é conhecida como leptocúrtica. Esta consideração só é importante em termos práticos se a distribuição for pelo menos aproximadamente simétrica.

$$C = \frac{\sum_{i=1}^n (xi - Média)^4}{nS^4} \quad (9)$$

### 3.2.11 Coeficiente de Variação (CV)

Também chamado de desvio relativo, é a medida da dispersão relativa definida pela divisão do desvio padrão pela média e multiplicado por 100% para se ter uma medida em porcentagem. Tem a vantagem de comparar dados de geoquímica de duas variáveis expressos em unidades diferentes, por ser adimensional.

$$CV\% = \frac{Desvio Padrão}{Média} \times 100\% \quad (10)$$

### 3.2.12 Amplitude

É a diferença entre o valor máximo e o valor mínimo de uma serie de dados.

## 3.3 Construção de mapas de isolinhas de concentração

A partir da análise estatística dos resultados analíticos sobre as concentrações de  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH e  $\delta$ -HCH dos solos superficiais da área, mapas foram gerados usando o software

ArcGIS 10, através da ferramenta *Spatial Analysis* utilizando o método geostatístico *Topo to Raster* para interpolação dos dados.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análises químicas

A partir dos dados das análises químicas obtidas para os isômeros de HCH, tomados de duas

leituras efetuadas pelo cromatógrafo (replicadas denominadas A e B), foram calculadas as médias aritméticas, e retiradas as amostras que se apresentaram com valores menores que o limite de quantificação (LQ) em pelo menos um valor do par A e/ou B. As Tabelas 1, 2, 3 e 4 apresentam as médias para cada isômero, assim como os valores de referência utilizados.

**Tabela 1.** Médias aritméticas das replicatas A e B de  $\alpha$ -HCH, em mg/kg.

Solos dos condomínios (SC) e suas respectivas médias						Solos do entorno (SE) e suas respectivas médias					
SC 01	0,0021	SC 32	0,002155	SC 63	0,0028	SE 02	0,025	SE 29	0,0315	SE 54	0,0095
SC 03	0,00235	SC 33	0,003965	SC 64	0,00345	SE 03	0,005	SE 30	0,00755	SE 55	0,0145
SC 04	0,00125	SC 34	0,00489	SC 65	0,0126	SE 04	0,0115	SE 32	0,0055	SE 56	1,345
SC 05	0,01083	SC 35	0,001165	SC 66	0,0039	SE 05	0,1085	SE 33	0,00405	SE 57	0,0145
SC 06	0,0028	SC 36	0,002575	SC 68	0,00425	SE 06	0,028	SE 34	0,00665	SE 58	0,003
SC 07	0,0022	SC 37	0,00205	SC 69	0,00205	SE 07	0,006	SE 35	0,00475	SE 59	0,004
SC 08	0,00195	SC 38	0,0019	SC 70	0,0031	SE 08	0,0125	SE 36	0,0019	SE 60	0,01
SC 09	0,00315	SC 39	0,00235	SC 72	0,00455	SE 09	0,0025	SE 37	0,0365	SE 62	0,00337
SC 10	0,004	SC 40	0,00295	SC 73	0,00135	SE 10	0,014	SE 38	0,0305	SE 63	0,0055
SC 12	0,00352	SC 42	0,000865	SC 74	0,0027	SE 12	0,01505	SE 39	0,0079	SE 64	0,00375
SC 13	0,000565	SC 43	0,00245	SC 75	0,00205	SE 13	0,00565	SE 40	0,057	SE 66	0,006345
SC 14	0,0006	SC 44	0,002185	SC 76	0,00485	SE 14	0,0235	SE 42	0,0965	SE 67	0,0044
SC 15	0,0007	SC 45	0,0022	SC 77	0,00475	SE 15	0,0044	SE 43	0,00565	SE 68	0,0049
SC 16	0,00455	SC 46	0,0016	SC 78	0,00532	SE 17	0,0038	SE 44	0,0038	SE 69	0,0039
SC 17	0,0011	SC 47	0,001465	SC 79	0,00552	SE 18	0,0055	SE 45	0,0865	SE 70	0,00335
SC 18	0,0009	SC 48	0,00175	SC 80	0,00498	SE 20	0,0025	SE 46	0,024	SE 76	0,09
SC 19	0,0013	SC 50	0,0045	SC 82	0,00225	SE 22	0,008	SE 47	0,00995	SE 77	0,0135
SC 20	0,00095	SC 52	0,00175	SC 83	0,00427	SE 23	0,01	SE 48	0,004	SE 78	0,009
SC 22	0,0006	SC 53	0,00255	SC 84	0,00703	SE 25	0,00655	SE 49	0,0175	SE 79	0,068
SC 23	0,00364	SC 54	0,0028	SC 85	0,00616	SE 26	0,0205	SE 50	0,033	SE 80	0,0195
SC 24	0,0021	SC 55	0,00472	SC 86	0,0095	SE 27	0,00935	SE 52	0,00385	SE 82	0,0155
SC 25	0,00125	SC 56	0,0051	SC 87	0,0134	SE 28	0,01035	SE 53	0,048	SE 83	0,0265
SC 26	0,00205	SC 57	0,0036	SC 88	0,0011						
SC 27	0,0047	SC 58	0,0015	SC 89	0,00382						
SC 28	0,0008	SC 59	0,00075	SC 90	0,00227						
SC 29	0,00303	SC 60	0,00175	SC 92	0,00191						
SC 30	0,0026	SC 62	0,00265	SC 94	0,01047						

**Tabela 2.** Médias aritméticas das replicatas A e B de  $\beta$ -HCH, em mg/kg.

Solos dos condomínios (SC) e suas respectivas médias						Solos do entorno (SE) e suas respectivas médias					
SC 01	0,00035	SC 35	0,00039	SC 70	0,00155	SE 02	0,0115	SE 32	0,00195	SE 55	0,006
SC 03	0,00021	SC 38	0,00135	SC 72	0,00115	SE 03	0,0015	SE 33	0,00205	SE 56	0,485
SC 04	0,000635	SC 39	0,0017	SC 73	0,0006	SE 04	0,0015	SE 34	0,035	SE 57	0,0075
SC 05	0,00049	SC 42	0,0002	SC 74	0,00165	SE 05	0,0205	SE 35	0,0079	SE 58	0,001
SC 06	0,00115	SC 43	0,00033	SC 75	0,00085	SE 06	0,0045	SE 36	0,00055	SE 59	0,001
SC 07	0,0005	SC 44	0,00045	SC 76	0,00145	SE 07	0,0012	SE 37	0,007	SE 60	0,005
SC 08	0,0024	SC 45	0,00145	SC 77	0,000955	SE 08	0,0117	SE 38	0,1225	SE 62	0,0027
SC 09	0,000265	SC 46	0,0017	SC 78	0,001045	SE 10	0,016	SE 39	0,00675	SE 63	0,0075
SC 10	0,000565	SC 48	0,00195	SC 79	0,00145	SE 12	0,0116	SE 40	0,0105	SE 64	0,00235
SC 13	0,00147	SC 50	0,00109	SC 80	0,001765	SE 14	0,008	SE 42	0,02	SE 66	0,00395
SC 14	0,00169	SC 54	0,00315	SC 82	0,000745	SE 17	0,0009	SE 44	0,0037	SE 68	0,00505
SC 25	0,00018	SC 55	0,00018	SC 83	0,00176	SE 18	0,004	SE 45	0,0145	SE 69	0,002095
SC 26	0,00175	SC 56	0,0038	SC 84	0,00315	SE 20	0,002	SE 46	0,0085	SE 70	0,0038
SC 27	0,00105	SC 58	0,001	SC 85	0,00215	SE 22	0,003	SE 47	0,02535	SE 76	0,012
SC 28	0,00018	SC 60	0,0026	SC 86	0,0062	SE 23	0,0005	SE 48	0,0055	SE 77	0,002
SC 29	0,001155	SC 62	0,0047	SC 87	0,0027	SE 26	0,0117	SE 49	0,0085	SE 78	0,0025
SC 30	0,001135	SC 64	0,00465	SC 88	0,0026	SE 27	0,0022	SE 50	0,158	SE 79	0,01
SC 32	0,001805	SC 65	0,0064	SC 89	0,001235	SE 28	0,0025	SE 52	0,0012	SE 80	0,004
SC 33	0,000755	SC 66	0,00145	SC 90	0,002535	SE 29	0,0125	SE 53	0,0085	SE 82	0,0045
SC 34	0,00088	SC 68	0,0019	SC 94	0,003925	SE 30	0,022	SE 54	0,009	SE 83	0,007

**Tabela 3.** Médias aritméticas das replicatas A e B de  $\gamma$ -HCH, em mg/kg.

Solos dos condomínios (SC) e suas respectivas médias						Solos do entorno (SE) e suas respectivas médias					
SC 01	0,000855	SC 42	0,002	SC 69	0,00044	SE 02	0,0085	SE 30	0,0021	SE 55	0,0055
SC 03	0,0009	SC 43	0,0021	SC 70	0,0012	SE 03	0,0015	SE 32	0,000825	SE 56	0,065
SC 05	0,00101	SC 44	0,00205	SC 72	0,00125	SE 04	0,003	SE 33	0,002	SE 57	0,0025
SC 06	0,0019	SC 45	0,00255	SC 73	0,0014	SE 05	0,029	SE 34	0,00835	SE 58	0,00035
SC 07	0,00055	SC 46	0,00165	SC 74	0,00195	SE 06	0,0065	SE 35	0,0009	SE 59	0,0004
SC 08	0,0013	SC 48	0,00085	SC 75	0,00065	SE 07	0,003	SE 36	0,000665	SE 60	0,004
SC 23	0,004105	SC 49	0,000195	SC 76	0,0013	SE 08	0,018	SE 37	0,0085	SE 62	0,0012
SC 24	0,00081	SC 50	0,00215	SC 77	0,001935	SE 10	0,004	SE 38	0,013	SE 63	0,0025
SC 26	0,002	SC 52	0,0017	SC 78	0,001955	SE 12	0,004	SE 39	0,00315	SE 64	0,0011
SC 27	0,00295	SC 53	0,000255	SC 79	0,002195	SE 13	0,0013	SE 40	0,013	SE 66	0,00615
SC 28	0,0013	SC 54	0,0017	SC 80	0,00225	SE 14	0,007	SE 42	0,0235	SE 67	0,00035
SC 29	0,00368	SC 55	0,00033	SC 82	0,00122	SE 15	0,0007	SE 43	0,0013	SE 68	0,00116
SC 30	0,0028	SC 56	0,0023	SC 83	0,00242	SE 17	0,0006	SE 44	0,0015	SE 69	0,0018
SC 32	0,003475	SC 57	0,000765	SC 84	0,00252	SE 18	0,001	SE 45	0,016	SE 70	0,00131
SC 33	0,00237	SC 58	0,00145	SC 85	0,00305	SE 20	0,002	SE 46	0,0055	SE 76	0,018
SC 34	0,002145	SC 60	0,00085	SC 86	0,0036	SE 22	0,0025	SE 47	0,0043	SE 77	0,0035
SC 35	0,00023	SC 62	0,0014	SC 87	0,0048	SE 23	0,0022	SE 48	0,0025	SE 78	0,0015
SC 36	0,00254	SC 63	0,00054	SC 88	0,00115	SE 25	0,0012	SE 49	0,005	SE 79	0,013
SC 37	0,00275	SC 64	0,0026	SC 89	0,00236	SE 26	0,0065	SE 50	0,0135	SE 80	0,004
SC 38	0,0018	SC 65	0,00405	SC 90	0,002055	SE 27	0,0029	SE 52	0,00105	SE 82	0,003
SC 39	0,00135	SC 66	0,0021	SC 92	0,003165	SE 28	0,0039	SE 53	0,0075	SE 83	0,006
SC 40	0,00245	SC 68	0,0016	SC 94	0,005295	SE 29	0,0068	SE 54	0,0035		

**Tabela 4.** Médias aritméticas das replicatas A e B de  $\delta$ -HCH, em mg/kg.

Solos dos condomínios (SC) e suas respectivas médias						Solos do entorno (SE) e suas respectivas médias					
SC 03	0,0008	SC 42	0,0023	SC 65	0,00018	SE 02	0,00065	SE 29	0,00955	SE 54	0,0025
SC 05	0,0006	SC 43	0,00087	SC 66	0,00018	SE 04	0,001	SE 30	0,0342	SE 55	0,001
SC 08	0,00018	SC 44	0,00018	SC 68	0,00018	SE 05	0,01375	SE 32	0,01043	SE 56	0,025
SC 23	0,00525	SC 45	0,00415	SC 70	0,00018	SE 06	0,004	SE 33	0,0075	SE 57	0,013
SC 25	0,0015	SC 46	0,00018	SC 72	0,00018	SE 08	0,002	SE 34	0,0165	SE 58	0,0105
SC 27	0,00203	SC 47	0,00056	SC 73	0,00018	SE 10	0,0095	SE 37	0,00018	SE 59	0,014
SC 28	0,00018	SC 48	0,00018	SC 74	0,00018	SE 12	0,00018	SE 38	0,035	SE 60	0,0125
SC 29	0,0036	SC 50	0,00018	SC 75	0,00018	SE 13	0,0007	SE 39	0,0014	SE 62	0,00801
SC 30	0,0074	SC 52	0,00018	SC 76	0,00018	SE 14	0,0105	SE 42	0,0105	SE 64	0,00762
SC 32	0,00765	SC 53	0,00035	SC 77	0,00792	SE 15	0,00088	SE 43	0,0007	SE 66	0,007345
SC 33	0,0015	SC 54	0,00018	SC 79	0,00952	SE 17	0,00092	SE 44	0,00018	SE 68	0,011635
SC 34	0,00055	SC 56	0,00018	SC 85	0,00707	SE 18	0,052	SE 45	0,006	SE 70	0,00935
SC 35	0,002155	SC 57	0,00053	SC 88	0,00018	SE 20	0,01	SE 46	0,0026	SE 76	0,00035
SC 36	0,00475	SC 58	0,00018	SC 89	0,0067	SE 22	0,0105	SE 48	0,00109	SE 77	0,003
SC 37	0,000735	SC 60	0,00018	SC 90	0,00921	SE 25	0,00136	SE 49	0,001	SE 79	0,0075
SC 38	0,000775	SC 62	0,00018			SE 26	0,0195	SE 50	0,0145	SE 80	0,00259
SC 39	0,00476	SC 63	0,00048			SE 27	0,00225	SE 52	0,00018	SE 82	0,00018
SC 40	0,006295	SC 64	0,00018			SE 28	0,013	SE 53	0,0075		

Para os isômeros  $\gamma$ -HCH e  $\beta$ -HCH dos solos dos condomínios, foram utilizados os Valores Máximos Permitidos para Intervenção Residencial estabelecidos pela CETESB (2014) de 0,07 mg/kg e 0,1mg/kg, respectivamente. O isômero  $\alpha$ -HCH possui valor de Referência Residencial somente na USEPA (2013) (*EPA Region 9*), que corresponde à 0,077 mg/kg. O isômero  $\delta$ -HCH não possui valores de referência na literatura.

Na área do entorno, foram utilizados os Valores Máximos Permitidos para Intervenção Agrícola, estabelecidos pela CETESB (2014) para os isômeros  $\gamma$ -HCH e  $\beta$ -HCH que são, respecti-

vamente, 0,02 mg/kg e 0,03 mg/kg. Os isômeros  $\alpha$ -HCH e  $\delta$ -HCH, não possuem valores de Referência Agrícola.

## 4.2 Análise estatística

A partir das médias aritméticas apresentadas nas Tabelas 1 a 4, foram realizados cálculos estatísticos conforme apresentado no item 3.2, para as concentrações dos isômeros de HCH de todas as amostras de solo dos condomínios e do entorno das células (Tabela 5).

**Tabela 5.** Sumário estatístico obtido para as concentrações dos isômeros de HCH nos solos.

Parâmetros	$\alpha$ -HCH (mg/kg)	$\beta$ -HCH (mg/kg)	$\gamma$ -HCH (mg/kg)	$\delta$ -HCH (mg/kg)	$\alpha$ -HCH (mg/kg)	$\beta$ -HCH (mg/kg)	$\gamma$ -HCH (mg/kg)	$\delta$ -HCH (mg/kg)
	Solos dos Condomínios				Solos do Entorno			
Média	0,00339	0,001667	0,001918	0,002079	0,038766	0,018513	0,006181	0,008608
Erro padrão	0,00029	0,000179	0,000134	0,000402	0,020605	0,008014	0,00118	0,001389
Mediana	0,0026	0,00145	0,001943	0,00054	0,0095	0,005025	0,003075	0,0075
Moda	0,00175	0,00145	0,0013	0,00018	0,0055	0,0085	0,0025	0,00018
Desvio Padrão	0,00256	0,001375	0,001088	0,002843	0,166125	0,06411	0,009437	0,010013
Variância	6,57E-06	1,89E-06	1,18E-06	8,08E-06	0,027598	0,00411	8,91E-05	0,0001
Curtose	5,14002	3,213432	0,824647	0,524108	62,45319	46,30961	24,16235	6,964815
Assimetria	2,13053	1,712683	0,786197	1,38226	7,833993	6,541191	4,342935	2,325139
Amplitude	0,0128	0,00622	0,0051	0,00934	1,3431	0,4845	0,06465	0,05182
Mínimo	0,0006	0,00018	0,000195	0,00018	0,0019	0,0005	0,00035	0,00018
Máximo	0,0134	0,0064	0,005295	0,00952	1,345	0,485	0,065	0,052
CV%	75,6424	82,52878	56,70341	134	428	380	167	120
Distribuição	Log N	Log N	N	log N	Log N	Log N	Log N	Log N
Percentil 50	0,00258	0,00135	0,001955	0,00048	0,00935	0,0045	0,003	0,007345
Percentil 75	0,00425	0,0019	0,00254	0,0023	0,0205	0,0105	0,65	0,0105
Percentil 95	0,0095	0,00465	0,00295	0,0067	0,076	0,035	0,018	0,025

Apenas os dados analíticos obtidos para o isômero  $\gamma$ -HCH para os solos dos condomínios obedecem a distribuição normal, ou de Gauss, segundo o método preconizado por Beus e Grigorian (1997) em função da assimetria e da curtose. Os demais dados devem provavelmente obedecer uma distribuição lognormal. Desta forma, os valores de *background* dos isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  e  $\gamma$ , para os solos dos condomínios, seria melhor definido pelo percentil 50 de uma curva de distribuição de frequência acumulada em porcentagem, podendo-se assim também arbitrar os valores iguais ou maiores que os do percentil 95, como sendo valores anômalos. Assim sendo, os valores de *background* para os solos dos condomínios para os isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  e  $\gamma$  abrangem os valores respectivos de, 0,00258, 0,00135, 0,001955 e 0,00048 mg/kg e como valores anômalos, os valores iguais ou maiores que 0,0095, 0,00465, 0,00295 e 0,0067 mg/kg, respectivamente. Os valores de *background* para os solos do entorno para os isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$

e  $\gamma$  abrangem os valores respectivos de 0,00935, 0,0045, 0,003 e 0,007345 mg/kg e como valores anômalos seriam considerados os valores respectivos de 0,076, 0,035, 0,018 e 0,025 mg/kg.

Estes valores mostram que para uso residencial, os valores de intervenção adotados pela USEPA (2013) para o  $\alpha$ -HCH (0,077 mg/kg), assim como pela CETESB (2014) para o  $\beta$ -HCH (0,1 mg/kg) e o  $\gamma$ -HCH (0,07 mg/kg) estão acima dos valores de *background* e o do percentil 95 calculados através da análise estatística da área. Contudo, para uso agrícola, os valores de intervenção adotados pela CETESB (2014) para o  $\beta$ -HCH (0,03 mg/kg) e para o  $\gamma$ -HCH (0,02 mg/kg) estão muito próximos dos valores do percentil 95 calculados para os solos do entorno através da análise estatística destes isômeros.

A partir desses valores, é possível identificar as amostras consideradas anômalas, ou seja, que ultrapassaram os valores do percentil 95, nos condomínios e no entorno.

**Tabela 6.** Valores de concentração dos isômeros de HCH máximos e anomalias encontradas para as amostras dos condomínios e entorno.

	Status	$\alpha$ -HCH (mg/kg)	$\beta$ -HCH (mg/kg)	$\gamma$ -HCH (mg/kg)	$\delta$ -HCH (mg/kg)	
<b>Amostras dos Condomínios</b>	<b>Valores Máximos</b>	0,0134	0,0064	0,005295	0,00952	
	Percentil 95	0,0095	0,00465	0,00295	0,0067	
	<b>Amostras Consideradas Anômalas</b>		0,01083 (SC-05)	0,0047 (SC-62)	0,004105 (SC-23)	0,0074 (SC-30)
			0,0126 (SC-65)	0,00465 (SC-64)	0,00295 (SC-27)	0,00765 (SC-32)
			0,0095 (SC-86)	0,0064 (SC-65)	0,00368 (SC-29)	0,00792 (SC-77)
			0,0134 (SC-87)	0,0062 (SC-86)	0,003475 (SC-32)	0,00952 (SC-79)
			0,01047 (SC-94)		0,00405 (SC-65)	0,00707 (SC-85)
					0,00305 (SC-85)	0,0067 (SC-89)
					0,0036 (SC-86)	0,00921 (SC-90)
					0,0048 (SC-87)	
			0,003165 (SC-92)			
			0,005295 (SC-94)			
<b>Amostras do Entorno</b>	<b>Valores Máximos</b>	1,345	0,485	0,065	0,052	
	Percentil 95	0,076	0,035	0,018	0,025	
	<b>Amostras Consideradas Anômalas</b>		0,1085 (SE-05)	0,035 (SE-34)	0,029 (SE-06)	0,052 (SE-08)
			0,076 (SE-42)	0,1225 (SE-38)	0,0235 (SE-42)	0,0342 (SE-30)
			0,086 (SE-45)	0,158 (SE-50)	0,065 (SE-59)	0,035 (SE-38)
			1,345 (SE-56)	0,485 (SE-56)	0,018 (SE-76)	0,025 (SE-56)
					0,018 (SE-82)	

Nos condomínios, foram encontradas 26 amostras consideradas anômalas para os isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  e  $\gamma$ , porém, nenhuma dessas amostras ultrapassou os valores de referência e de apoio adotados. Já no entorno das células, foram encontradas 17 amostras consideradas anômalas. As amostras SE-34, SE-38, SE-50 e SE-56 apresentaram valores superiores ao Valor Máximo Permitido para Intervenção Agrícola para  $\beta$ -HCH (0,03 mg/kg) estabelecido pela CETESB (2014), e as amostras SE-06, SE-42 e SE-59 ultrapassaram o Valor Máximo Permitido para Intervenção Agrícola para  $\gamma$ -HCH (0,02 mg/kg), também estabelecido pela CETESB (2014).

#### 4.3 Mapas de isolinhas de concentração

As Figuras 6, 7, 8 e 9, apresentam, respectivamente, as isolinhas de concentrações de  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH e  $\delta$ -HCH em planta consideradas anômalas (acima do percentil 95 calculado para os solos do entorno e dos condomínios), assim como, quando foi o caso, as isolinhas das concentrações que ultrapassaram os valores de referência para uso residencial, estendendo-se também para a área das células (SEs), incluindo o ponto de amostragem SE 05, mais a jusante da área investigada, no sentido do escoamento superficial.

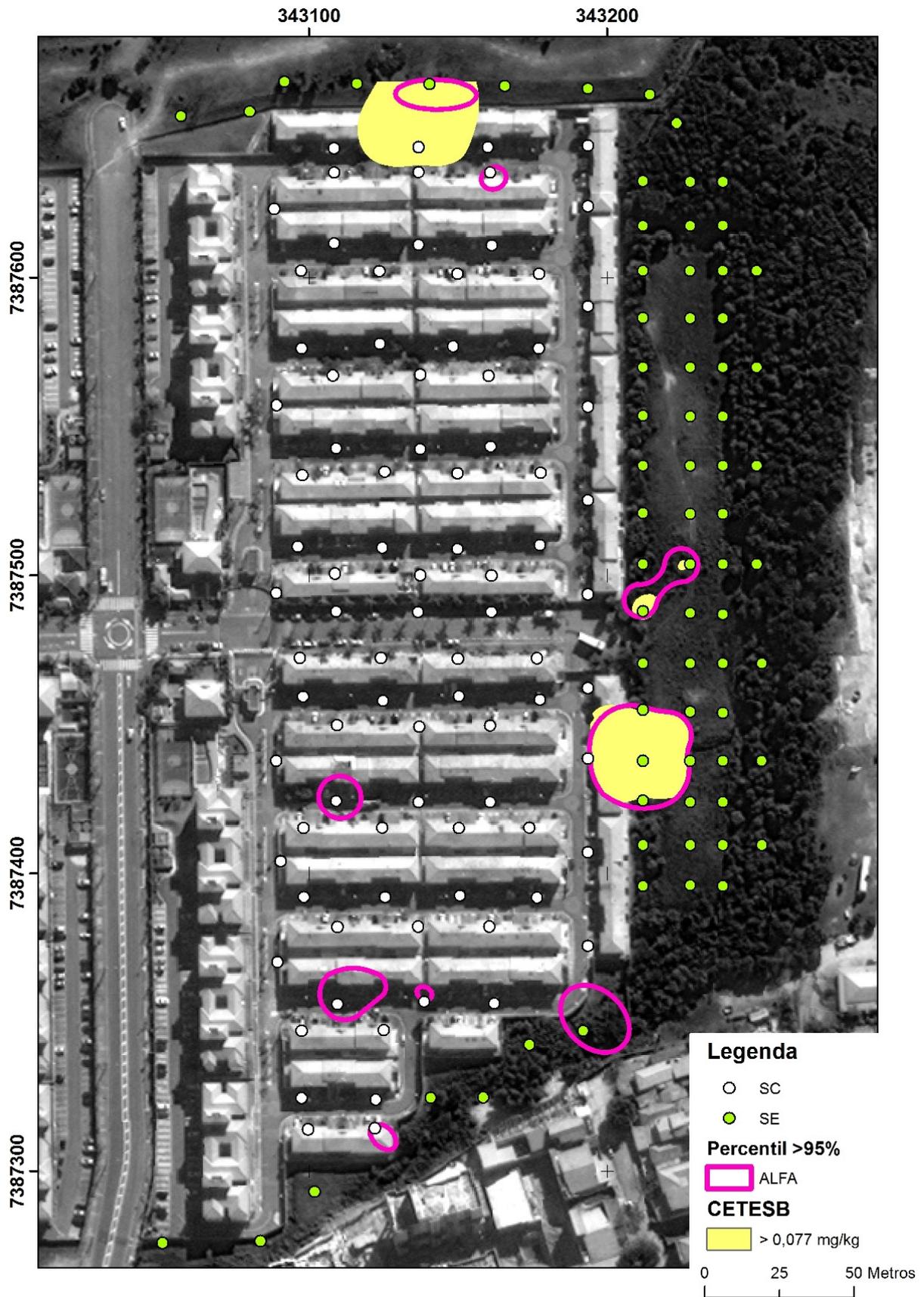


Figura 6. Mapa de isolinhas das concentrações de  $\alpha$ -HCH consideradas anômalas e acima do valor orientador da CETESB (2014).

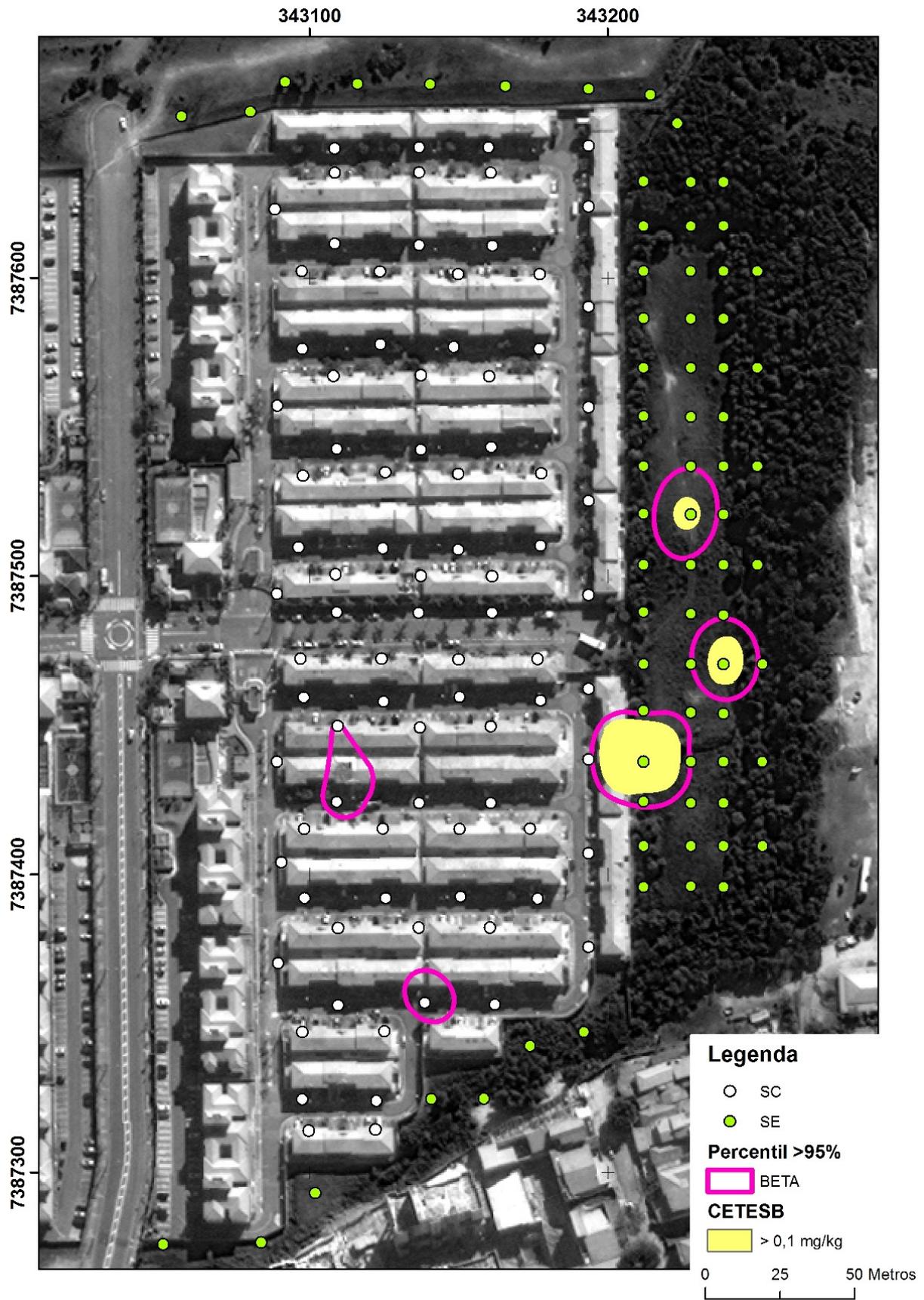


Figura 7. Mapa de isolinhas das concentrações de  $\beta$ -HCH consideradas anômalas e acima do valor orientador da USEPA (2013).

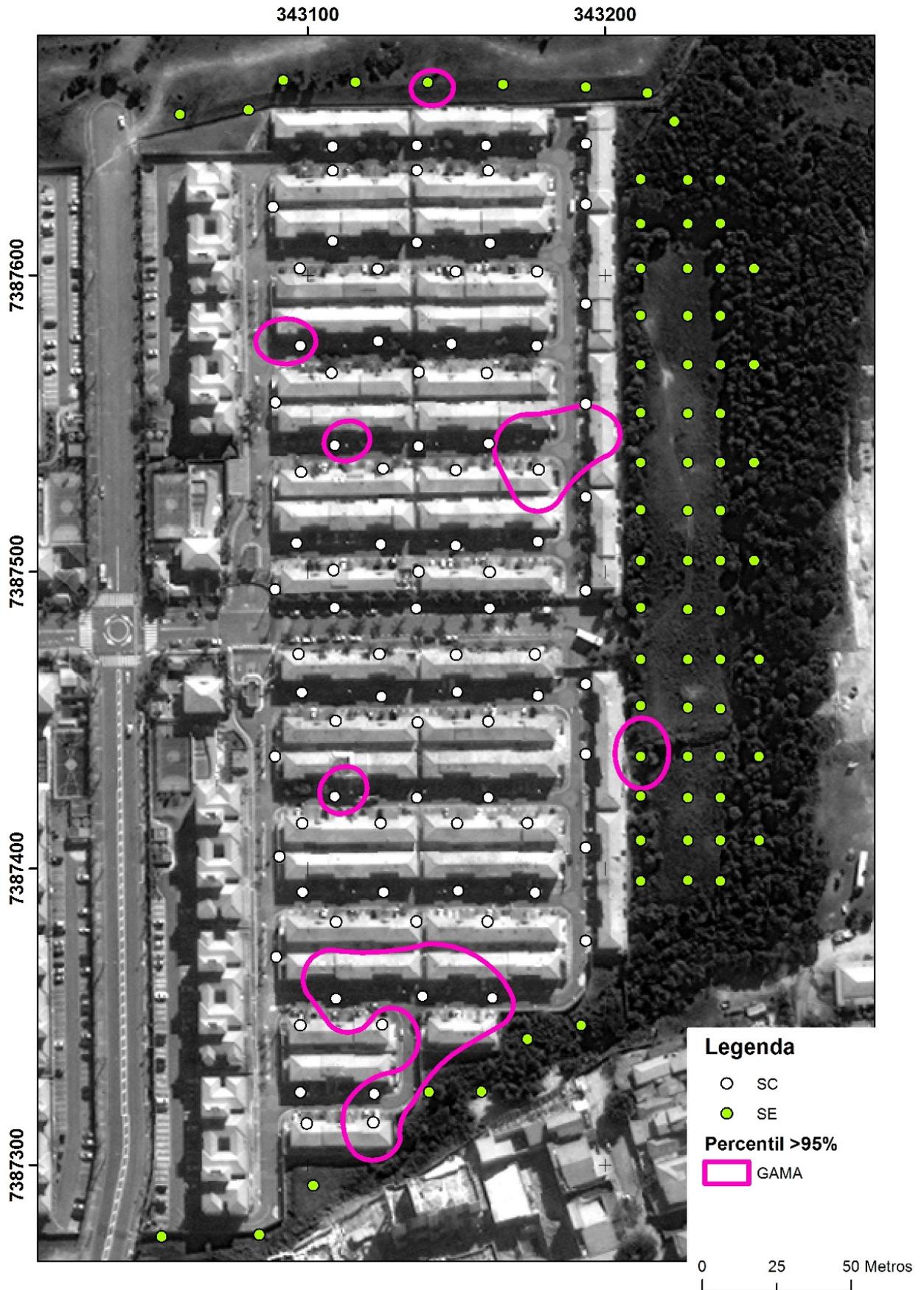


Figura 8. Mapa de isolinhas das concentrações de  $\gamma$ -HCH consideradas anômalas.

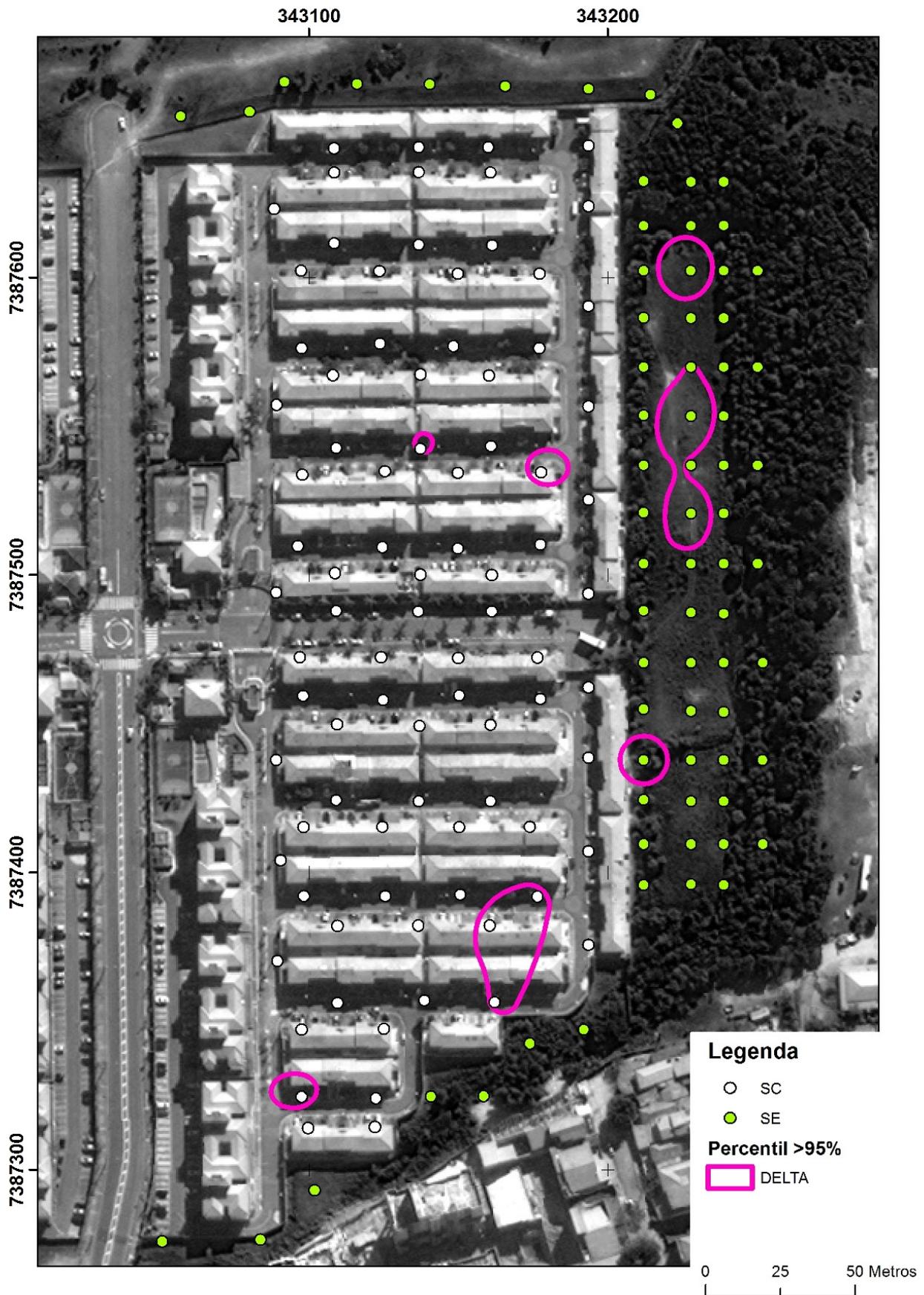


Figura 9. Mapa de isolinhas das concentrações de  $\delta$ -HCH consideradas anômalas.

De maneira geral, a área das anomalias geoquímicas (acima do Percentil 95) superam as áreas das plumas de contaminação (considerando valor de intervenção para uso residencial), conforme esperado, indicando que a análise geoquímica é mais abrangente a favor da segurança. Observa-se também que existe uma tendência de as amostras consideradas anômalas e contaminadas se sobrepõem nas mesmas áreas e/ou pontos de amostragem, para os diferentes isômeros de HCH investigados, o que confirma a validade tanto do método estatístico, como dos procedimentos de amostragem, conservação e análises empregados. Essas áreas foram consideradas durante o estudo de Avaliação de Riscos, que culminou numa série de medidas de intervenção para a continuidade do uso residencial da área, assim como de tratamento dos resíduos existentes nas células.

## 5 CONCLUSÕES

A análise geoquímica associada ao tratamento estatístico dos dados de uma investigação dos solos superficiais de uma área contaminada permitiu a construção de mapas das anomalias e dos valores de *background* dos isômeros de HCH, tanto na área contaminada em si, como nos solos de aterro, de origem desconhecida, na área dos condomínios vizinhos, e dos solos empregados na cobertura das células de resíduos.

Na análise estatística considerou-se como anomalias os valores do Percentil 95, que ficaram muito próximos dos valores intervenção para uso agrícola adotados pela CETESB para HCH. Com isso, a confiabilidade nos métodos empregados tanto *in situ* como em laboratório foi confirmada.

Conclui-se que este tipo de análise possa ser empregado em apoio à investigação em casos de contaminação em áreas complexas, que possuem diferentes tipos de poluentes, de fontes, solo, rochas, bacias hidrográficas, e sofreram muitas intervenções antrópicas ao longo do tempo.

## AGRADECIMENTOS

Nossos sinceros agradecimentos ao Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), Departamento de Águas e Energia Elé-

trica do Estado de São Paulo (DAEE), à equipe do Centro de Tecnologias Geoambientais (CTGeo-IPT) e à equipe do Laboratório de Análises Químicas (LAQ-IPT), sem os quais a conclusão deste trabalho não seria possível.

## REFERÊNCIAS

Beus, A. A.; E Grigorian, S. V. 1997. *Geochemical Exploration Methods for Mineral Deposits*. Applies Publishing Co. 278 p. Wilmette.

BRASIL. 1934. Decreto nº. 24.114 de 12 de abril de 1934. Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos.

BRASIL. 1985. Portaria nº. 329 de 2 de setembro de 1985. Ministério da Agricultura. Brasil.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). 2014. Decisão de Diretoria 045/2014/E/C/I, de 20-02-2014. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2014, em substituição aos Valores Orientadores de 2005 e dá outras providências.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1996a. Soxhlet Extraction. SW-846, Method 3540C. Washington, DC.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1996b. Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. SW-846, Method 3050B. Washington, DC.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1996c. Chlorinated Herbicides by GC Using Methylation or Pentafluorobenzoylation Derivation. SW-846, Method 8151A. Washington, DC.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1996d. Soxhlet Extraction. SW-846, Method 3540C. Washington, DC.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1996e. Volatile Organic Compounds By Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS). SW-846, Method 8260B. Washington, DC.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2007a. Organochlorine Pesticides By

Gas Chromatography. SW-846, Method 8081B. Washington, DC.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2007b. Polychlorinated Biphenyls (PCBs) By Gas Chromatography. SW-846, Method 8082A. Washington, DC.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2007c. Semivolatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). SW-846, Method 8270D. Washington, DC.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2007d. Supercritical Fluid Extraction of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Organochlorine Pesticides. SW-846, Method 3562. Washington, DC.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). (2013). Regional Screening Levels. Disponível em: <http://www.epa.gov/region9/superfund/prg/>. Acesso em Março de 2014.