

IX-014 – MONITORAMENTO DE HEXACLOROCICLOHEXANO (HCH) EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Letícia dos Santos Macedo⁽¹⁾

Tecnóloga em Saneamento Ambiental pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Bolsista do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT-SP). Mestranda em Engenharia Civil pela Escola Politécnica (EP/USP).

Thaís Passos Nogueira

Tecnóloga em Gestão Ambiental pela Universidade Metodista de São Paulo (UMESP). Analista de Segurança Técnica e Ambiental da Procter & Gamble do Brasil S/A.

Mychelle Nunes de Paula

Tecnóloga em Gestão Ambiental pela Universidade Metodista de São Paulo (UMESP). Especializada em Gerenciamento de Áreas Contaminadas pelo SENAC. Assistente de Pesquisa do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT-SP).

Giulliana Mondelli

Engenheira Civil pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP-Bauru). Mestre em Engenharia Civil pela Escola Politécnica (EP/USP). Doutora em Geotecnia pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Pesquisadora do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT-SP).

Nestor Kenji Yoshikawa

Geólogo pela Universidade de Caxias do Sul. Mestre em Engenharia Mineral pela Escola Politécnica (EP/USP). Doutor em Engenharia Mineral pela Escola Politécnica (EP/USP). Pesquisador do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT-SP).

Endereço⁽¹⁾: Av. Professor Almeida Prado, 532 – Cidade Universitária – São Paulo - SP - CEP: 05508-901 - Brasil - Tel: (11) 3767-4083 - e-mail: leticiasm@ipt.br

RESUMO

O artigo apresenta os resultados do monitoramento das águas subterrâneas e superficiais de uma área contaminada com hexaclorociclohexano. Desde 2000, o HCH é encontrado nas análises de água subterrânea, em alguns casos com valores maiores do que os valores orientadores da CETESB e da USEPA, e também na água superficial do córrego. A fonte dessa contaminação está sendo estudada em conjunto com outras técnicas de investigação geoambiental que estão sendo executadas na área. Existem células de contenção de resíduos pesticidas na área, que contêm alta concentração deste composto, e existe a possibilidade de haver vazamento através da geomembrana de PVC que impermeabiliza e recobre estas células, construídas em uma região de bacia, ao lado de um aterro de disposição de resíduos inertes (RCD). O solo do entorno, que foi contaminado devido à disposição dos resíduos antes de serem colocados nas células, também está comprometido. Um monitoramento mensal foi iniciado em maio de 2010 para avaliar a variação dos níveis de concentrações dos diferentes isômeros em relação ao regime hidrológico, com o objetivo de obter dados suficientes que possibilitem a avaliação do comportamento do composto na água subterrânea ao longo de um ano. O comportamento dos isômeros de HCH ao longo do tempo está sendo avaliado e comparado com os demais fatores do meio que influenciam o seu aparecimento nas águas locais, como aspectos hidrogeológicos, pluviometria, temperatura ambiente, litologia, metais e características geoquímicas. Esses resultados ainda demandam um estudo mais detalhado tanto do método de amostragem, que pode ou não estar interferindo, assim como dos métodos de análise química. A integração com os resultados obtidos através de diferentes técnicas de investigação geoambiental que estão sendo utilizadas na área também ajudará a interpretar estes dados sobre a água subterrânea.

PALAVRAS-CHAVE: Águas subterrâneas, áreas contaminadas, pesticidas organoclorados, HCH, monitoramento.

INTRODUÇÃO

O Hexaclorociclohexano (HCH) é um composto químico de origem industrial, não sendo encontrado naturalmente no ambiente. Ocorre em formas químicas chamadas de isômeros. O produto pesticida comumente encontrado no mercado é HCH grau técnico (t-HCH), uma mistura de isômeros, sendo os principais α -HCH (alfa), β -HCH (beta), δ -HCH (delta) e γ -HCH (gama), também chamado lindano.

A persistência relativa de cada isômero do HCH é geralmente atribuída à orientação das moléculas de cloro na molécula. A presença de ligações axiais dos átomos de cloro proporciona sítios disponíveis para a degradação enzimática. Estas ligações conforme Figura 1, onde são apresentadas as estruturas moleculares dos principais isômeros de HCH, estão mais presentes nos isômeros α e γ do que os isômeros δ e β . Estes últimos possuem mais ligações equatoriais. Desta forma, a degradação dos isômeros β -, δ - e ϵ -HCH é mais lenta do que a do α -HCH a qual, por sua vez, é mais lenta do que a do γ -HCH (Feidieker *et al*, 1995).

Em vários países existem relatos e estudos referentes a áreas contaminadas por HCH (Zhang *et al.*, 2009; Abahilash & Singh, 2008; Concha-Graña *et al.* 2006). A contaminação por HCH continua sendo um problema global, já que estes compostos têm moderada volatilidade e podem ser transportados por via aérea para locais remotos. As concentrações no ar variam de 3,6 a 1021 pg/m³ de α -HCH, e de 1 a 580 pg/m³ de γ -HCH (WHO, 2004).

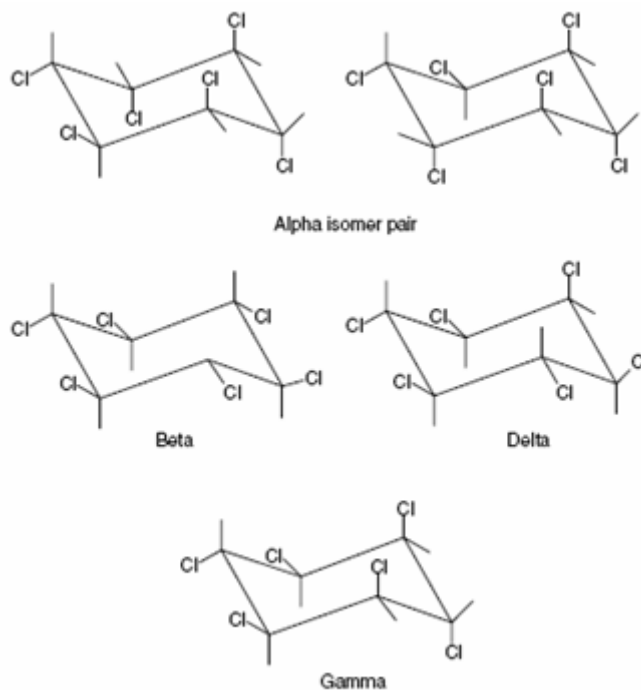


Figura 1. Estrutura dos isômeros de HCH. Posições das ligações axiais e equatoriais dos átomos de cloro: α -HCH; β -HCH; δ -HCH; e γ -HCH (Phillips *et al.*, 2005)

Phillips *et al.* (2005) apresentaram a “meia vida” (tempo necessário para que a concentração inicial se reduza à metade) de lindano (γ -HCH) no solo citando diferentes trabalhos. Estas “meias vidas” são dependentes do método e taxa de aplicação, das concentrações iniciais do solo e condições ambientais. As meias vidas compiladas pelo autor foram: 28 a 42 dias (Johri *et al.*, 1996); 120 dias (Bintein & Devillers, 1996); 260 dias (Jury *et al.*, 1983); e 2 anos (Johri *et al.*, 1996).

A volatilização de HCH a partir do solo superficial, ou partículas de poeira de solo superficial contendo HCH adsorvido, mobilizadas por erosão pelo vento, podem contaminar a atmosfera. O HCH, de uma maneira geral, tem baixa solubilidade e baixa mobilidade no subsolo. A adsorção de HCH às partículas de solo é geralmente mais importante que a lixiviação para a água do subsolo (ATSDR, 2005).

O γ -HCH não permanece na água do rio por tempo superior a 30 dias (ATSDR 2005). Em lagos, o tempo estimado de permanência é de 30-300 dias e na água de subsolo por mais de 300 dias (ATSDR, 2005). Acredita-se que a biodegradação seja o processo de degradação dominante para γ -HCH em sistemas aquáticos, embora hidrólise possa também ocorrer (ATSDR, 2005). Em ensaios pilotos de longa duração para avaliar a persistência de isômeros de HCH em solo, advindo da formulação técnica do lindano aplicado anualmente, foi verificado que o α -HCH foi o menos persistente após 15 anos, com apenas 4% remanescente. O β -HCH o mais persistente, remanescendo 44% após 15 anos.

Conforme Dominguez (2001), o isômero γ -HCH é o mais facilmente degradável. Numerosos estudos mostraram que γ -HCH foi biodegradado a tetraclorohexano; benzenos tri, tetra e pentaclorados; penta e tetra ciclohexanos; outros isômeros de HCH; e outros compostos químicos (ATSDR, 2005). No solo o γ -HCH pode se degradar sob circunstâncias aeróbias, com meia-vida variando entre 88 a 1146 dias e, sob condições de laboratório, a degradação anaeróbia é mais rápida do que a degradação aeróbia com uma meia-vida variando de 12 a 174 dias (WHO, 2004). Os produtos mais comumente encontrados, resultantes do processo de degradação aeróbia, são o γ -pentaclorociclohexano, hexaclorobenzeno, pentaclorobenzeno, tetraclorobenzeno, triclorobenzeno, pentaclorofenol e tetraclorofenol; sob circunstâncias anaeróbias, são encontrados como produtos de degradação, os benzenos e hexanos (WHO, 2004). A degradação abiótica produz pentaclorociclohexenos e tetraclorociclohexenos (WHO, 1991).

A luz ultravioleta parece provocar um efeito chamado de isomeração, transformando, em certa medida, o isômero γ -HCH em α -HCH. A ação de bactérias também pode influenciar nesta isomeração. A persistência do γ -HCH no solo é dependente do tipo de solo: em um solo areno-argiloso com cerca de 1-2% de matéria orgânica, a degradação foi bem mais rápida que em um solo orgânico (27-56% de matéria orgânica); e da presença ou não de cultura agrícola: a biodegradação é mais rápida em um solo agricultado do que em um não agricultado (ATSDR, 2005).

Conforme dito, o β -HCH é o isômero mais simétrico e estável, sendo o mais persistente e, conseqüentemente, o mais encontrado e em concentrações maiores, tanto em solo e água como no tecido adiposo e leite de animais (Kinyamu, 1998). A biodegradação e a degradação abiótica (descloração) do β -HCH por radiação ultravioleta ocorre no meio ambiente e produz pentaclorociclohexano, mas em uma taxa muito mais lenta do que no caso do γ -HCH. A bioconcentração é mais elevada e a eliminação é mais lenta para β -HCH do que para os outros isômeros de HCH (WHO, 1992).

A biodegradação e a degradação abiótica (descloração) do α -HCH por radiação ultravioleta ocorre no meio ambiente e produz, respectivamente, δ -3,4,5,6-tetraclorohexano e pentaclorociclohexano (WHO, 1992). O δ -HCH também é um dos isômeros mais persistentes, porém, apesar disso, os seus resíduos não são encontrados com muita frequência, pois suas quantidades nas formulações do HCH técnico eram muito reduzidas e a transformação dos outros isômeros para a sua estrutura não ocorre (Singh *et al.*, 1993).

ESTUDO DE CASO

A área em estudo tem cerca de 73.000 m², situada no Município de Santo André - SP, na margem esquerda do córrego do Oratório. No ano de 1987 foi utilizada como área de disposição de material (solo contaminado) 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.

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), na época, exigiu medidas para que o material fosse envelopado para não contaminar o solo e o lençol freático locais. As medidas sugeridas foram adotadas, através da construção de sete células especiais para armazenamento do solo, ocupando cerca de 10.500 m², e estimando-se cerca de 30.000 m³ de solo contendo HCH.

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. 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, devido a uma suspeita de possível contaminação devido à danificação das células de contenção. Foram construídos 5 poços de monitoramento, sendo que 2 ainda estão em condições de uso (PZ-02 e PZ-04). Em 2009 foram construídos mais 7 poços (PM-01, PM-02, PM-03, PM-05, PM-06, PM-07 e PM-08) e todos ainda estão em condição de uso. Em 2010 foi construído mais um poço de monitoramento (PM-02A). A Figura 2 apresenta a localização dos poços de monitoramento construídos na área de estudo.

O monitoramento da água subterrânea é realizado desde 2009, quando foi realizada uma campanha de amostragem no mês de outubro. A partir de maio de 2010 foi iniciado o monitoramento mensal dos poços e do córrego do Oratório, que passa próximo à área, com o intuito de obter dados de um ano hidrológico, para possibilitar a avaliação do comportamento do composto HCH. O monitoramento mensal do composto HCH, em águas superficiais e subterrâneas, faz parte da etapa de diagnóstico ambiental do projeto: “Desenvolvimento e validação de tecnologias para remediação de solo e água subterrânea contaminados com organoclorados” do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), com apoio do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social - BNDES no âmbito da demanda Fundo Tecnológico – FUNTEC, e deverá ser concluído em 2011.

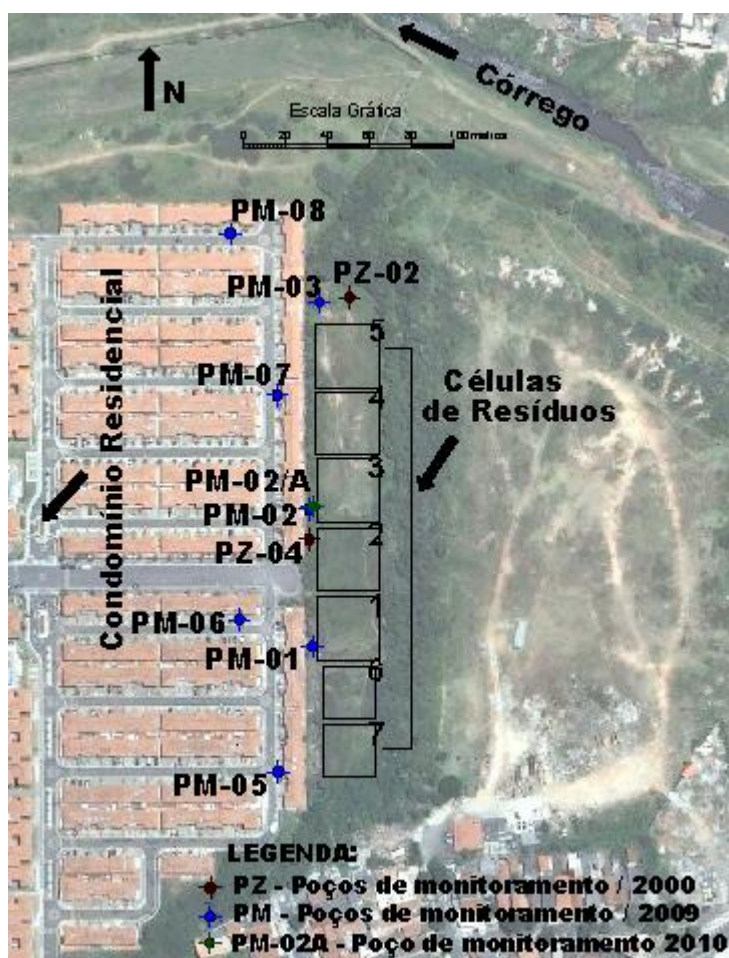


Figura 2. Foto aérea da área estudada e a disposição das células de contenção no terreno e a localização dos poços de monitoramento.

METODOLOGIA

O Diagnóstico Ambiental tem como principal objetivo a continuidade da caracterização e investigação geoambiental da área. Os resultados dessa etapa servirão para orientar as diferentes técnicas que estão sendo estudadas para remediação de áreas contaminadas por organoclorados.

Algumas atividades específicas vêm sendo realizadas desde então como: atualização da revisão bibliográfica; reinterpretação de todos os dados já existentes sobre a área; execução de ensaios indiretos superficiais (geofísica) e invasivos (sonda MIP); execução de sondagens para detalhamento litológico do perfil do terreno e coleta de amostras de solo e resíduos; complementação da malha de poços de monitoramento do aquífero freático, com objetivo de caracterização e delimitação das possíveis plumas contaminantes na água subterrânea; complementação da coleta e análise de amostras de resíduos nas células de resíduos e de solo e água subterrânea e em seu entorno, assim como de águas superficiais do Córrego do Oratório (a montante e a jusante) da área de estudo; execução de ensaios de permeabilidade nos poços de monitoramento a serem construídos; realização de ensaios de caracterização geoquímica e geoambiental de laboratório; tratamento dos dados obtidos no campo e laboratório; avaliação do estágio de contaminação da área externa às células; implantação de medidas de monitoramento e de controle; definição das unidades de exposição e realização de análise de risco tóxico a seres humanos; definição do modelo conceitual sobre a contaminação e caracterização geoambiental da área.

Devido à enorme variação dos valores obtidos nas análises químicas, a partir do mês de outubro de 2009, foram utilizados dois métodos diferentes de amostragem de água subterrânea no ano de 2010: *bailer* e o método da bomba de baixa vazão (*low flow*). O objetivo da aplicação desses dois métodos de amostragem é tentar identificar se o método interfere nas concentrações obtidas para os diferentes isômeros de HCH ou se essa variação é uma característica inerente ao composto.

Os procedimentos de coleta seguiram a norma ABNT-NBR 15847/10 – Amostragem de Água Subterrânea em Poços de Monitoramento – Métodos de Purga e Norma CETESB 6410 - Amostragem e Monitoramento das Águas Subterrâneas (2001).

Nas duas primeiras campanhas (maio e junho de 2010) foi utilizado o método do *bailer* para amostragem. A purga de 3 volumes do poço foi feita utilizando válvula de sucção. Em alguns pontos, onde havia muito sedimento no poço, foi utilizado *bailer*, pois o sedimento entupia a válvula (Figura 3).



Figura 3. Amostragem com bailer.

O método mais indicado para amostragem de águas subterrâneas é a utilização da bomba de baixa vazão (Figura 4), por provocar pouca agitação (levantando pouco sedimento) e possibilitar a coleta de uma amostra mais representativa do aquífero. Sendo assim, este método começou a ser utilizado a partir de julho de 2010. Como os primeiros resultados das análises de amostras coletadas através do método de bomba de baixa vazão, não detectaram o HCH em nenhum poço, decidiu-se fazer, a partir de outubro de 2010, amostragem utilizando os dois métodos.



Figura 4. Amostragem com bomba de baixa vazão.

Os parâmetros de estabilização adotados para purga de baixa vazão foram:

- Temperatura: $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$
- pH: $\pm 0,2$ unidades
- Condutividade elétrica: $\pm 5\%$ das leituras
- Oxigênio dissolvido: $\pm 10\%$ das leituras ou $0,2\text{ mg/L}$ (o que for maior)
- Potencial de oxirredução: $\pm 20\text{ mV}$

A amostragem só foi iniciada após a obtenção de 3 (três) leituras dentro dos critérios de estabilização. Durante a amostragem foi mantido controle do nível d'água, de forma que a variação do rebaixamento fosse menor que $0,25\text{ m}$. Também foi coletada 1 amostra de branco de equipamento, no início de cada campanha de coleta, para atestar que a descontaminação dos materiais foram bem realizadas.

As coletas de água superficial no Córrego do Oratório são realizadas desde maio de 2010, sendo sempre uma a montante (SUP. MONT.), e outra a jusante (SUP. JUS.) das células de resíduos, espaçadas em, aproximadamente $0,50\text{ m}$. No início dos trabalhos, devido às dificuldades de acesso ao terreno, foi necessário realizar a coleta com o auxílio de um barbante conectado a um tubo geomecânico sem ranhuras. A partir da campanha de setembro de 2010, após obras realizadas na região pela prefeitura, o acesso ficou facilitado, sendo possível realizar a coleta com jarra de inox (Figura 5).



Figura 5. Amostragem de água superficial com jarra de inox.

É importante ressaltar que todos os equipamentos utilizados para coleta de amostras foram descontaminados, seguindo a metodologia apropriada para cada substância a ser analisada ou eram estéreis e descartáveis. O procedimento adotado para descontaminação foi o seguinte:

- Lavagem do amostrador com água potável, utilizando detergente alcalino para laboratório, isento de fosfato;
- Enxágüe cuidadoso do amostrador com água deionizada;
- Enxágüe do amostrador com uma solução de ácido clorídrico 5% ;
- Enxágüe novamente com água deionizada;
- Enxágüe do amostrador com acetona grau-pesticida (ou metanol);
- Enxágüe do amostrador com hexano grau-pesticida; e
- Colocação do equipamento em recipiente limpo, deixando-o secar ao ar e embalar.

As amostras de água coletadas são devidamente acondicionadas em frascos, com seus respectivos preservantes, sob temperatura de $2 \pm 4^\circ\text{C}$, para encaminhamento ao laboratório, juntamente com a cadeia de custódia preenchida para garantir a qualidade das amostras.

A maioria das análises físico-químicas das amostras coletadas são realizadas pelo Laboratório de Análises Químicas - LAQ do IPT, conforme método 8081B, da USEPA SW846, para as análises dos quatro isômeros do HCH (α , β , γ e δ).

Os métodos indiretos de investigação, como geofísica de superfície e MIP (*Membrane Interface Probe*), estão sendo utilizados para avaliar a extensão da contaminação e auxiliar no posicionamento de novos poços de monitoramento.

As condições climáticas, como precipitação e temperatura, também estão sendo monitoradas, e foram obtidas dos dados da estação climática da Água Funda, Zona Sul de São Paulo, região mais próxima da área de estudo, pertencente ao IAG (Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP). Os resultados são disponibilizados no site do GREC, Grupo de Estudos Climáticos (www.grec.iag.usp.br). Para os meses não atualizados no site (a partir de outubro de 2010) foram utilizados os dados do INMET, que correspondem às médias mensais para a cidade de São Paulo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de monitoramento climático da área servem para entender o comportamento do HCH nos meses de chuva e nos meses secos. As Figuras 6 e 7 apresentam a variação da precipitação acumulada e a temperatura média, respectivamente, nos anos de 2009 e 2010.

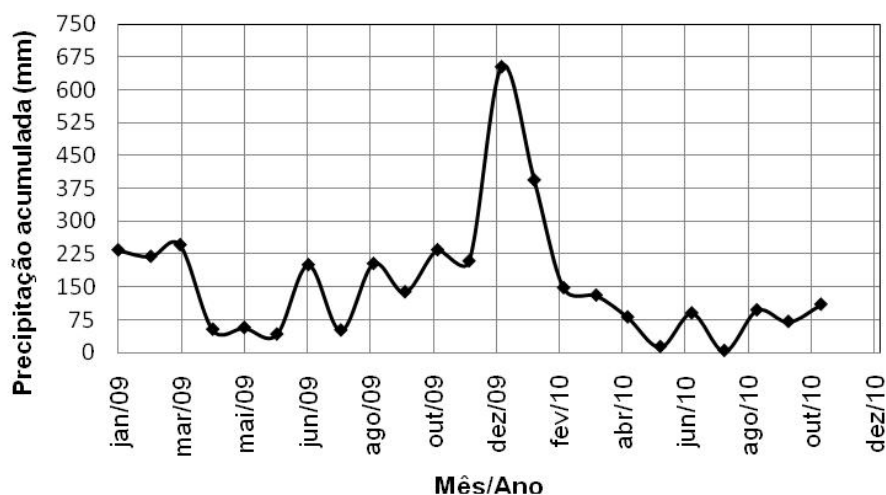


Figura 6. Variação da precipitação 2009-2010 (GREC, 2010).

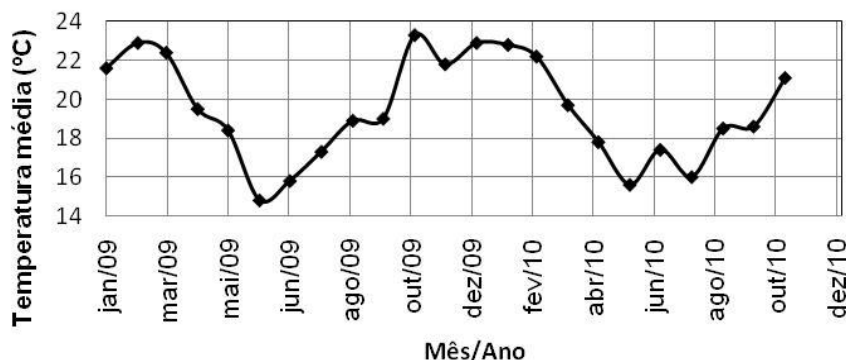
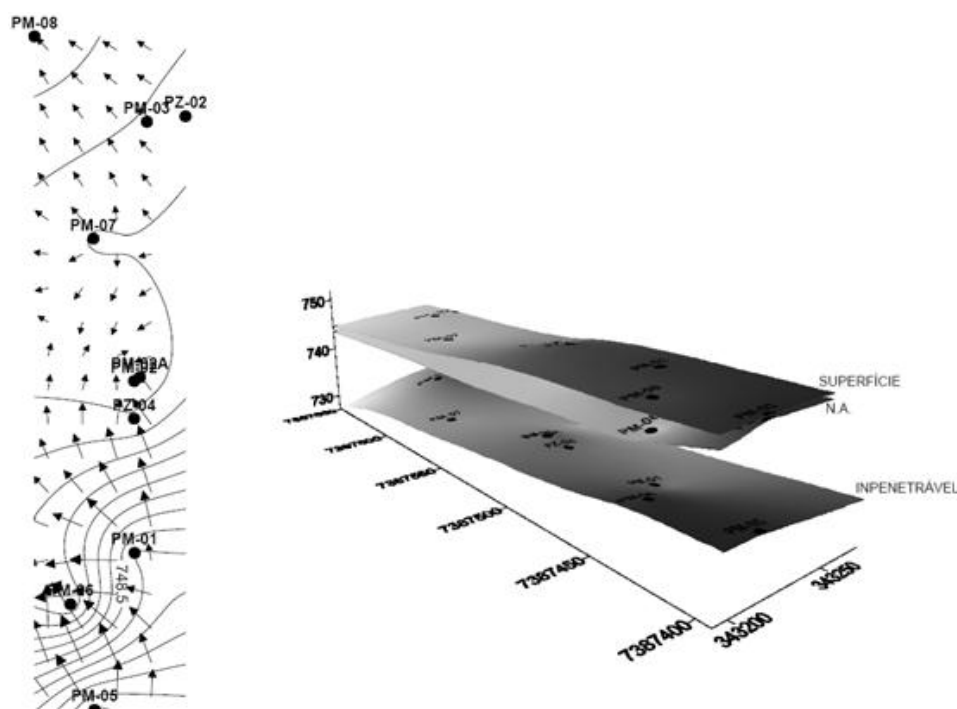


Figura 7. Variação da temperatura média 2009-2010 (GREC, 2010).

Com os resultados do monitoramento do nível d'água e das sondagens MIP, que atingiram até o "impenetrável" do terreno, foi possível traçar o mapa potenciométrico da região das células. A Figura 8 apresenta o mapa potenciométrico da região onde estão dispostos os resíduos, assim como um modelo 3D da superfície do terreno, do nível d'água com dados de julho de 2010 e também da camada "impenetrável" do subsolo. Esta camada denominada como "impenetrável" foi estimada através da interpolação das cotas consideradas impenetráveis à sonda MIP, que se equivale à camada de solo de alteração ou rocha (entre as cotas 740,30 e 728,20 m). Este modelo deverá ser atualizado e melhorado, conforme novos poços e ensaios vão sendo realizados, a fim de confirmar a tendência de fluxo subterrâneo no sentido sudeste-noroeste.

Mas este modelo já pode ser comparado, positivamente, aos resultados obtidos pela geofísica de superfície, como apresentado na Figura 9, de potencial espontâneo, que também indica fluxo subterrâneo preferencial no sentido sudeste - noroeste.



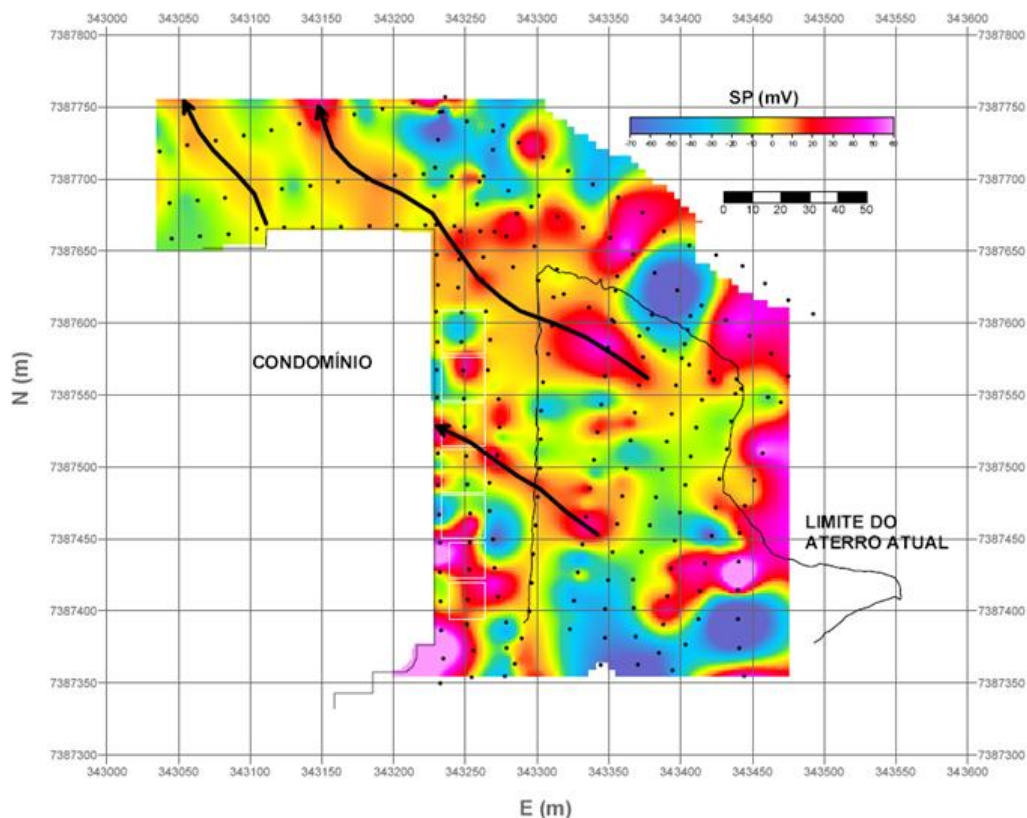


Figura 9. Mapa de potencial espontâneo indicando fluxo subterrâneo preferencial no sentido sudeste-noroeste.

O monitoramento físico-químico, *in situ*, através do equipamento multiparâmetros possibilitou acompanhar a variação de todos os parâmetros já citados, com o tempo. Poucos tiveram variação significativa. É possível observar alguns poços não analisados (NA), devido ao período mais seco ou pela não recuperação dos mesmos. Os poços PM-02, PM-03 e PM-06 se apresentaram quase que totalmente secos ou com baixa recuperação a partir de agosto de 2010.

O nível freático tem variado pouco durante os meses monitorados, mas com um comportamento previsto de queda no período seco e aumento nos meses de verão, conforme apresentado na Figura 10. A queda mais significativa em 2010 é referente ao mês de agosto o que está de acordo com a Figura 6, cuja precipitação acumulada deste mês foi a menor do ano.

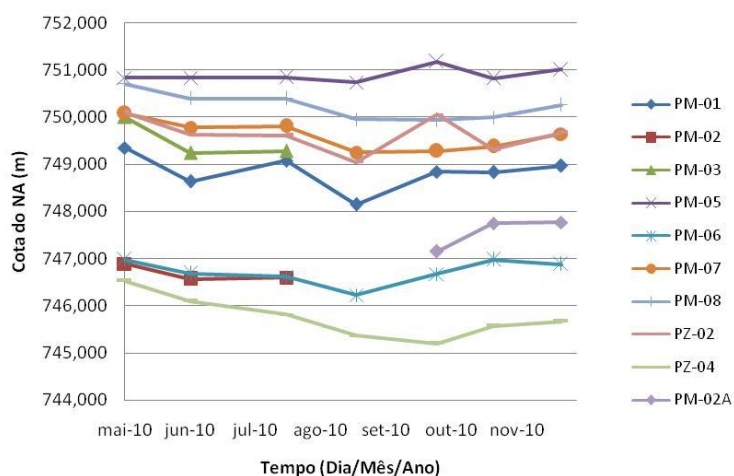


Figura 10. Acompanhamento do nível d'água dos poços de monitoramento em 2010.

As águas subterrâneas apresentaram na maioria dos meses comportamento levemente ácido, como apresentado na Figura 11, enquanto que as águas superficiais apresentaram pH acima de 7,0, com exceção do mês de maio de 2010. Este comportamento já era esperado, uma vez que as águas subterrâneas têm influência da mineralogia do aquífero. O poço PM-06 foi o que apresentou pH mais ácido, chegando a 4,76 em novembro. Os principais fatores que influenciam no pH da água são o gás carbônico dissolvido e a alcalinidade, além das características do solo e dos resíduos depositados na área, que possuem pH da ordem de 4,8-7,0 e de 7,30, respectivamente, conforme obtido em laboratório.

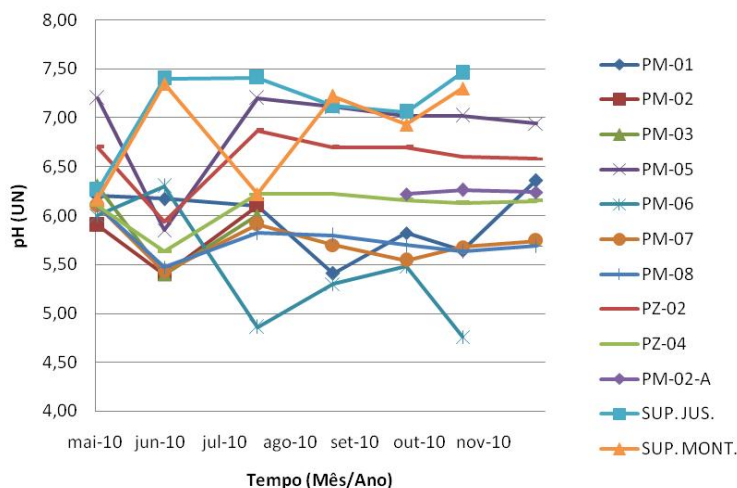


Figura 11. Variação do pH nos poços de monitoramento em 2010

Na Figura 12 é possível identificar elevados valores de condutividade elétrica em alguns poços. Valores acima de 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$ indicam influência de origem antropogênica na água subterrânea, o que ocorre com os poços PM-03, PM-02A, PM-02, PM-07, PM-08, PZ-02 e PZ-04. Observando o mapa a localização desses poços (Figura 2), conclui-se que todos eles estão à jusante das células e no sentido do fluxo subterrâneo preferencial, indicando as células como possível fonte da contaminação. A comparação dos valores da água superficial e da água subterrânea é outra observação importante, pois os valores da água subterrânea estão bem mais altos que da água superficial, indicando também que as células podem ser uma das fontes de contaminação do aquífero.

Houve pouca variação nos valores obtidos durante os meses de monitoramento. O poço que apresentou maior variabilidade foi o PZ-02, por ser localizado na área mais baixa do terreno e estar constantemente alagado, este poço apresentou valores maiores no período de seca. O aumento da condutividade nos meses mais secos pode demonstrar presença de contaminante, pois no período de chuva a concentração é menor, já que os compostos ficam mais diluídos.

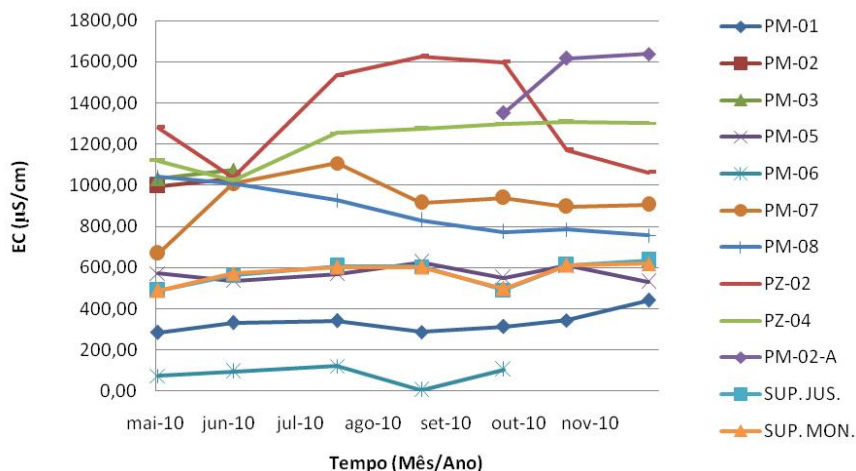


Figura 12. Variação da condutividade elétrica dos poços de monitoramento em 2010.

Os resultados de oxigênio dissolvido apresentaram grandes variações. É possível notar na Figura 13 a redução dos valores em média da primeira para a última campanha de amostragem. A redução da concentração de oxigênio dissolvido pode indicar a degradação de compostos por microorganismos. Conforme a resolução CONAMA 357/05, águas classe II não podem ter OD inferior 4 mg/L, e isso está acontecendo em praticamente todos os poços a partir de agosto de 2010.

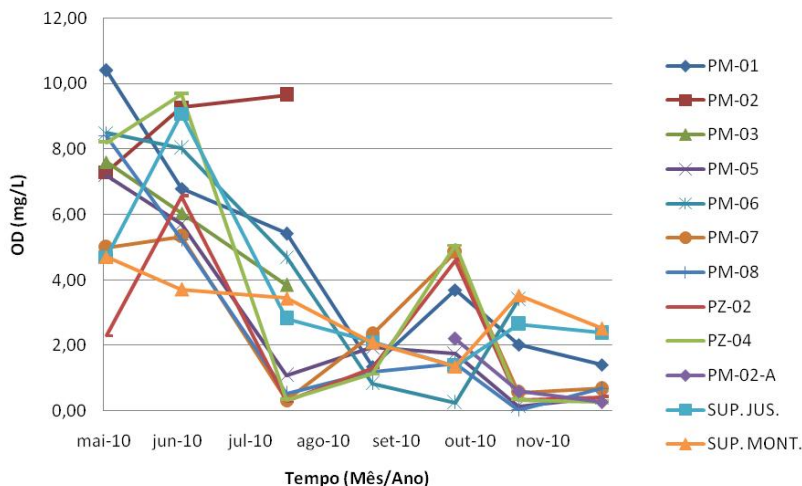


Figura 13. Variação do oxigênio dissolvido nos poços de monitoramento em 2010.

A maioria dos valores de temperatura da água subterrânea nos poços de monitoramento em 2010 ficou entre 20 e 25 °C, considerada normal. Como este aquífero é pouco profundo, pode-se comparar este gráfico com o gráfico de temperatura média da região (Figura 14), onde é possível perceber que os dois têm comportamentos semelhantes. Observa-se que as águas superficiais apresentam maiores temperaturas no verão e menores no inverno, o que indica a maior influência da temperatura ambiente, quando comparada às águas subterrâneas.

A temperatura registrada no PM-06 em agosto está fora da faixa considerada normal, devido ao método de purga mínima (para poços com baixa recuperação), pois este permite a amostragem pontual da água e não diretamente do aquífero.

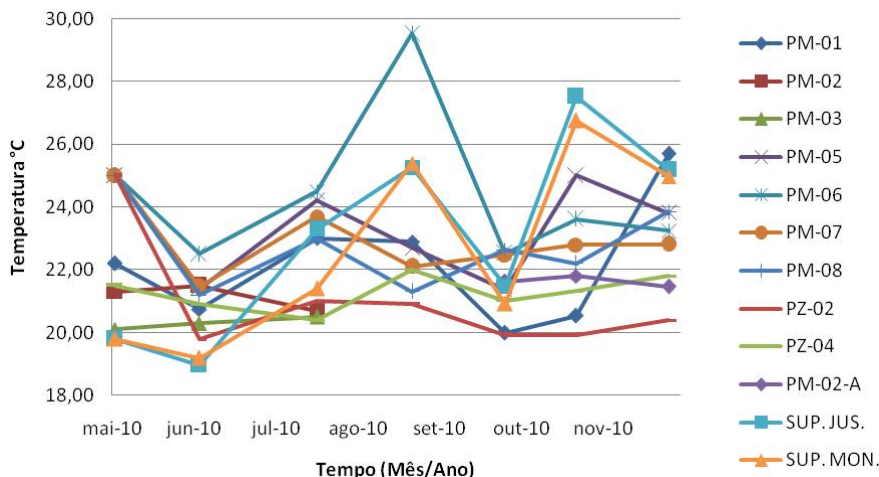


Figura 14. Variação da temperatura dos poços de monitoramento em 2010.

Com exceção das águas superficiais, é possível identificar na Figura 15 que nos meses mais chuvosos o potencial de oxi-redução é maior e mais estável, indicando uma maior disponibilidade de oxigênio dissolvido. Nos outros meses os poços de monitoramento apresentaram um meio mais redutor e variável. Neste caso, o comportamento reflete um ambiente típico da atmosfera, devido ao aquífero ser menos profundo. O PZ-02, localizado a jusante da área, foi o poço de monitoramento que apresentou o meio mais redutor. Com o retorno do período chuvoso o Eh volta a aumentar. Meios ácidos resultam na redução da disponibilidade de oxigênio dissolvido, tornando o ambiente mais redutor.

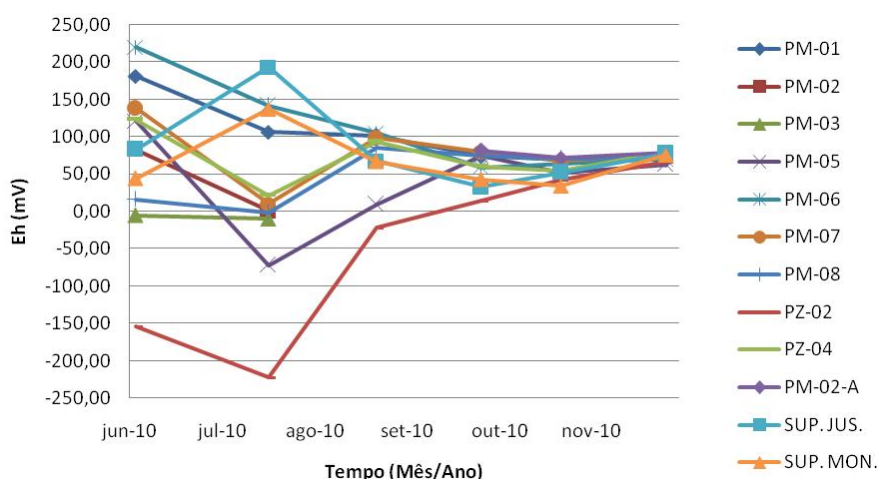


Figura 15. Variação do potencial de oxi-redução (Eh) dos poços de monitoramento em 2010.

Os sólidos totais dissolvidos não apresentaram grandes variações durante o monitoramento. Observa-se na Figura 16 que, com exceção dos poços PM-01, PM-02A e PM-06, todos os demais apresentaram tendência de queda dos meses menos chuvosos para os mais chuvosos, indicando menores concentrações e assim, maior diluição dos sólidos totais.

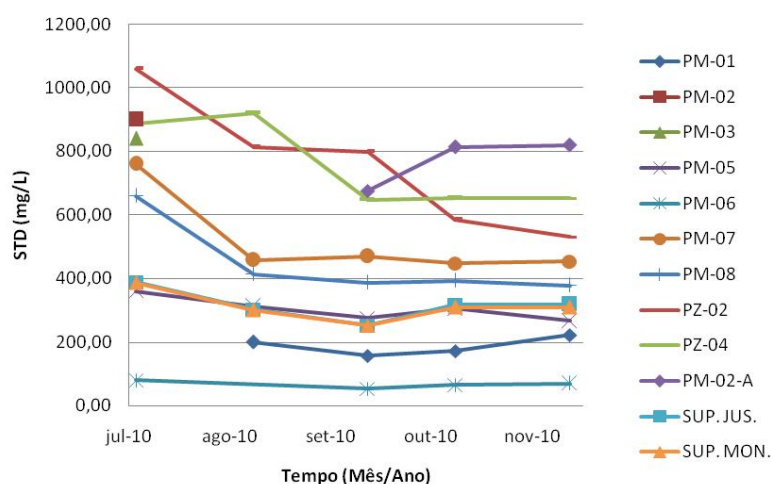


Figura 16. Variação dos sólidos totais dissolvidos (STD) dos poços de monitoramento em 2010

Analisando a somatória de HCH (Σ -HCH), dada pela somatória de todos os isômeros de HCH, apresentada na Tabela 1, é possível dizer que ele foi encontrado, em praticamente todas as campanhas realizadas, em pelo menos um poço ou na água superficial, excetuando-se apenas a campanha do mês de julho de 2010, quando ele não foi detectado em nenhum poço e nem na água superficial. Estes resultados ainda estão sendo estudados.

Tabela 1. Resultados análises químicas HCH – Σ.

HCH	Método	Data	PM-01	PM-02	PM-03	PM-05	PM-06	PM-07	PM-08	PZ-02	PZ-04	PM-02A	MON *	JUS*
# Σ-HCH (µg/L)		out-09	0.24	0.32	0.58	0.10	NA	0.34	0.12	0.17	0.33			
	Bailer	mai-10	0.34	0.13	0.68	ND	0.03	0.04	ND	0.23	1.62		0.13	0.39
	Bailer	jun-10	ND	0.08	0.29	0.02	ND	ND	0.02	ND	0.09		0.49	0.23
	Bomba	jul-10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		ND	ND
	Bomba	ago-10	0.03	NA	NA	ND	NA	0.32	0.08	0.03	0.03		0.53	0.59
	Bomba	set-10	0.12	NA	NA	0.12	NA	0.07	0.11	ND	0.15	0.09	ND	ND
	Bomba	out-10	ND	NA	NA	ND	NA	0.06	0.18	ND	ND	ND	ND	ND
	Bailer	out-10	ND	NA	NA	0.03	ND	ND	0.18	0.10	ND	0.06	ND	ND
	Bomba	nov-10	ND	NA	NA	ND	NA	ND	ND	ND	0.06	ND	ND	ND
	Bailer	nov-10	ND	NA	NA	ND	ND	0.06	0.03	ND	0.03	ND	ND	ND

Notas: 1) Os resultados indicam a média de duas repetições para os HCH's; 2) ND= não detectado e NA= não analisado; 3) #Soma dos 4 isômeros do HCH (α , β , γ e δ) 4) *Água superficial à montante e 5) **Água Superficial à jusante.

Os poços que apresentam maior frequência de detecção de HCH são o PM-07 e o PM-08, localizados dentro do condomínio, e o PZ-04 localizado ao lado da célula C2.

O PZ-04 é o poço que tem apresentado valores de concentração mais altos e com maior frequência de detecção, junto com o PM-07 e o PM-08. No entanto, o PM-03 apresentou altas concentrações, quando detectadas (maio e junho de 2010), mas como ele secou a partir de julho, não foi possível analisar melhor o comportamento da água subterrânea neste ponto.

A água superficial à jusante e a água superficial à montante, apresentaram valores altos e baixa frequência de detecção. Mas é importante perceber que os valores à montante já apresentam contaminação, fato que poderá ser melhor analisado com os mais resultados e monitoramentos mais adiante.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para estes diferentes isômeros. O isômero δ -HCH não é apresentado por não possuir um padrão de comparação e por só ter sido analisado a partir de agosto de 2010. Este isômero foi pouco detectado nos seguintes poços: PM-07, PM-08, PM-02A e água superficial à jusante, sendo que apenas o PM-08 apresentou frequência de detecção.

Os resultados das análises químicas foram comparados com os valores orientadores (VOR) utilizados para o β -HCH e o γ -HCH estabelecidos pela CETESB (2005), de 0,07 µg/L e 2,0 µg/L, respectivamente, são valores de intervenção para água subterrânea. Já os valores utilizados para o α -HCH foi estabelecido pela US EPA (2007) em maio de 2010, de 0,011 µg/L, é referente à água de torneira.

O α -HCH e β -HCH ultrapassaram os valores de VOR em praticamente todos os pontos do aquífero do entorno das células. Apesar da grande variabilidade dos resultados e do comportamento dispersivo no tempo de cada isômero no aquífero, estes resultados preliminares indicam que os poços mais susceptíveis à contaminação são os poços PM-03 e PZ-04, os quais interceptam o sentido do fluxo subterrâneo, estando à jusante das células, a noroeste e oeste, respectivamente.

Já o γ -HCH não ultrapassou o VOR em nenhum momento, mas este valor, se comparado com o valor do γ -HCH da USEPA (2007), para água de torneira que é de 0,061 µg/L, é muito maior, e utilizando este parâmetro de comparação muitos valores estariam ultrapassando o VOR.

A Figura 17 apresenta a porcentagem média de concentração por isômeros de HCH detectados em 2010. É possível perceber a predominância dos isômeros γ -HCH, em seguida β -HCH, α -HCH e δ -HCH. A Figura 18 apresenta a porcentagem de concentração dos isômeros em 2009. A predominância é dos isômeros δ -HCH, em seguida α -HCH, β -HCH e γ -HCH. As razões para este fato precisam ser melhor estudadas e também confirmadas até a finalização da campanha atual de monitoramento mensal.

Tabela 2. Resultados análises químicas por isômeros do HCH.

HCH	Método	Data	PM-01	PM-02	PM-03	PM-05	PM-06	PM-07	PM-08	PZ-02	PZ-04	PM-02A	MON***	JUS***	VOR
Alfa-HCH (C ₆ H ₆ Cl ₆) (µg/L)		out-09	0.02	0.12	0.13	ND	NA	0.06	0.02	0.02	0.07				LD
	Bailer	mai-10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.09		ND	0.04	
	Bailer	jun-10	ND	0.06	0.06	ND	ND	0.06	0.02	ND	0.02		ND	ND	
	Bomba	jul-10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		ND	ND	0,011
	Bomba	ago-10	ND	NA	NA	ND	NA	ND	ND	ND	ND		ND	ND	**
	Bomba	set-10	ND	NA	NA	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	LQ
	Bomba	out-10	ND	NA	NA	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.07
	Bailer	out-10	ND	NA	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Bomba	nov-10	ND	NA	NA	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Bailer	nov-10	ND	NA	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Beta-HCH (C ₆ H ₆ Cl ₆) (µg/L)		out-09	ND	ND	0.15	ND	NA	0.06	ND	0.05	0.06				LD
	Bailer	mai-10	ND	ND	0.18	ND	ND	ND	ND	0.07	0.33		ND	0.10	
	Bailer	jun-10	ND	ND	0.08	ND	ND	ND	ND	ND	ND		0.06	ND	0.05
	Bomba	jul-10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		ND	ND	
	Bomba	ago-10	ND	NA	NA	ND	NA	ND	ND	ND	ND		0.34	0.36	0,07
	Bomba	set-10	0.12	NA	NA	0.12	NA	ND	ND	0.10	ND	ND	ND	ND	*
	Bomba	out-10	ND	NA	NA	ND	NA	0.06	0.07	ND	ND	ND	ND	ND	0.15
	Bailer	out-10	ND	NA	NA	ND	ND	ND	0.10	0.10	ND	0.06	ND	ND	
	Bomba	nov-10	ND	NA	NA	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Bailer	nov-10	ND	NA	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Gama-HCH (C ₆ H ₆ Cl ₆) (µg/L)		out-09	0.02	ND	ND	ND	NA	0.02	ND	ND	ND				LD
	Bailer	mai-10	0.34	0.13	0.50	0.19	0.03	0.04	ND	0.14	1.20		0.13	0.25	
	Bailer	jun-10	ND	0.02	0.15	0.02	ND	ND	ND	ND	ND		0.02	0.02	0.02
	Bomba	jul-10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		ND	ND	
	Bomba	ago-10	0.03	NA	NA	ND	NA	0.22	0.03	0.03	0.03		0.16	0.23	2,00
	Bomba	set-10	ND	NA	NA	ND	NA	0.03	ND	ND	0.05	0.04	ND	ND	*
	Bomba	out-10	ND	NA	NA	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.07
	Bailer	out-10	ND	NA	NA	0.03	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Bomba	nov-10	ND	NA	NA	ND	NA	ND	ND	ND	0.06	ND	ND	ND	
	Bailer	nov-10	ND	NA	NA	ND	ND	0.06	0.03	ND	0.03	ND	ND	ND	
Delta-HCH (C ₆ H ₆ Cl ₆) (µg/L)		out-09	0.20	0.20	0.30	0.10	NA	0.20	0.10	0.10	0.20				LD
	Bailer	mai-10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA		NA	NA	
	Bailer	jun-10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA		NA	NA	
	Bomba	jul-10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		ND	ND	0.02
	Bomba	ago-10	ND	NA	NA	ND	NA	0.10	0.06	ND	ND		0.04	ND	
	Bomba	set-10	ND	NA	NA	ND	NA	0.05	0.04	ND	ND	0.05	ND	ND	LQ
	Bomba	out-10	ND	NA	NA	ND	NA	ND	0.11	ND	ND	ND	ND	ND	0.07
	Bailer	out-10	ND	NA	NA	ND	ND	ND	0.08	ND	ND	ND	ND	ND	
	Bomba	nov-10	ND	NA	NA	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Bailer	nov-10	ND	NA	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	

Notas: 1) Os resultados indicam a média de duas repetições para os HCHs; 2) ND= não detectado e NA= não analisado; 3) *Valores de referência CETESB 2005, área residencial; 4) **Valores de referência USEPA 05/2010 para água de torneira; 5) Água superficial à montante; 6) Água Superficial à jusante e 7) Valores em negrito são ≥ ao VOR.

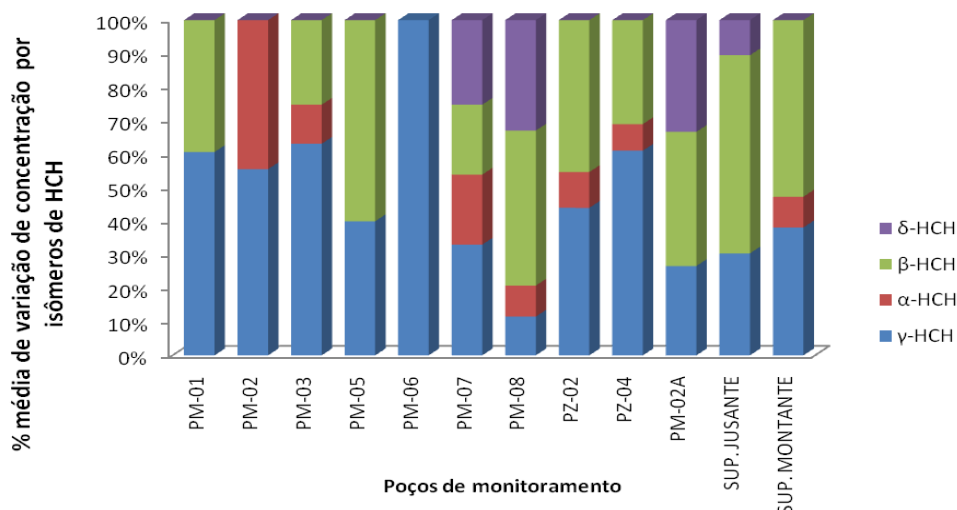


Figura 17. Variação das concentrações por isômeros de HCH em 2010

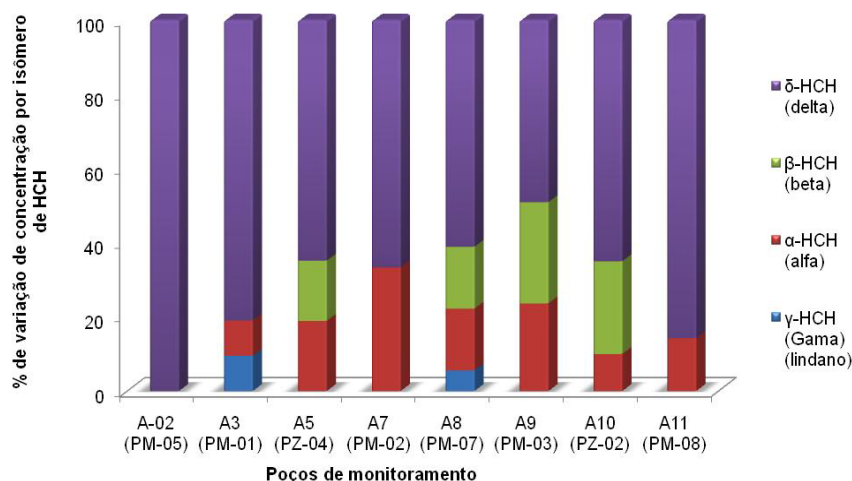


Figura 18. Variação de concentrações por isômeros de HCH em 2009

Em relação ao método de amostragem, só foi possível, até o momento, a compilação do mês de outubro e novembro, e por isso a avaliação preliminar da comparação entre os dois métodos ainda é superficial. Mas é possível perceber que o *bailer* tem detectado com maior frequência o HCH. Neste caso, como o *bailer* coleta mais partículas sólidas que a bomba, pode ser que o HCH esteja aderido às partículas sólidas de solo/sedimento.

Os métodos analíticos dos isômeros do HCH, realizados no Laboratório de Análises Químicas (LAQ-IPT), ainda estão em processo de melhoria. Com os novos equipamentos e as reformas que estão sendo implantadas, será possível adequar os limites de detecção e quantificação dos compostos aos Valores Orientadores de Referência (VOR) estabelecidos pela CETESB (2005).

CONCLUSÕES

Desde 2000, o composto HCH é encontrado nas análises de água subterrânea, em alguns casos com valores maiores do que o VOR, e na água superficial do córrego. A fonte dessa contaminação está sendo estudada, havendo a possibilidade das células estarem com vazamento, ou que os compostos estejam se transportando de um aterro que se encontra a leste das células, ou mesmo do solo do entorno, que foi contaminado devido à disposição dos resíduos antes de serem colocados nas células.

Com base em todas as campanhas de amostragem de água realizadas na área, detectou-se que o nível d'água varia de 0,5 (PM-05) a 6,0 m (PZ-04) de profundidade e o aquífero freático está intimamente ligado às

variações de pluviosidade e temperatura monitorados ao longo do ano de 2010. Este monitoramento do aquífero deverá ocorrer até maio de 2011, quando será completado um ciclo hidrológico de 1 ano, iniciado em maio de 2010.

Com exceção das águas superficiais, o pH do aquífero é ácido, da ordem de 6,0. Com exceção dos poços PM-01 e PM-06, todos os demais poços tem apresentado valores de condutividade elétrica muito elevados, até mesmo maiores que das águas superficiais, o que confirma a contaminação do aquífero, seja por vazamento das células (altamente condutivas), seja pela disposição de resíduos nos aterros e inundações frequentes da área.

Apesar de estarem abaixo dos limites de quantificação, serem pouco solúveis e não apresentarem um comportamento lógico em função do tempo, os valores de HCH na água ultrapassam os limites estabelecidos pela CETESB durante as campanhas, em praticamente todos os poços de monitoramento e também nas águas superficiais.

As águas de montante e jusante apresentam a mesma ordem de grandeza para praticamente todos os parâmetros, o que coloca em questão a origem da contaminação da água, que provavelmente não é das células de resíduos, mas que pode ser dos demais depósitos existentes no entorno da área.

Por isso, uma campanha de coleta de água superficial a montante do aterro de inertes está programada, assim como a construção de poços de monitoramento sobre estes resíduos e coleta e classificação dos mesmos, para um melhor entendimento de que tipo e que grau de contaminação este depósito irregular pode estar provocando sobre todo o entorno da região das células. Além disso, conforme já mencionado, toda a malha de poços de monitoramento deverá ser ampliada, a partir da construção de poços multiníveis mais profundos.

As águas superficiais e subsuperficiais continuarão sendo monitoradas, de modo a concluir no mínimo um ciclo anual hidrológico. De maneira contígua a este monitoramento, investigações do subsolo a partir de ensaios diretos e indiretos continuarão sendo realizadas, para caracterização do meio físico em campo e laboratório, assim como dos resíduos dispostos nas células.

Deste modo, o comportamento dos isômeros de HCH ao longo do tempo está sendo avaliado e comparado com os demais fatores do meio que influenciam o seu aparecimento nas águas locais, como aspectos hidrogeológicos, pluviometria, temperatura ambiente, litologia, metais e características geoquímicas.

São esses resultados que demandam um estudo mais detalhado tanto do método de amostragem, que pode ou não estar interferindo, assim como dos métodos de análise química.

Espera-se que com o andamento desta pesquisa, que envolve a descoberta de soluções para remediação da área ou tratamento dos resíduos, possa-se conseguir entender melhor o complexo comportamento do HCH e a interação deste com o meio físico em que está disposto.

AGRADECIMENTOS

Nossos sinceros agradecimentos ao Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo (DAEE), à equipe do Centro de Tecnologias Ambientais e Energéticas (CETAE-IPT) e à equipe do Laboratório de Análises Químicas (LAQ-IPT), sem os quais a apresentação deste trabalho não seria possível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABAHILASH, P. C.; SINGH, N. Distribution of hexachlorocyclohexane isomers in soil samples from a small scale industrial area of lucknow, north India, associated with lindane production. *Chemosphere*, v.73, n.6, p.1011-1015, Oct. 2008.
2. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for alpha-, beta-, gamma-, and delta-hexachlorocyclohexane. Atlanta, 2005. 377p.
3. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES & DISEASE REGISTRY. Toxic Substances Portal. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=138>, acessado em outubro de 2010.

4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15847: Métodos de Purga para Amostragem de Águas Subterrâneas em Poços de Monitoramento. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.
5. BINTEIN, S.; DEVILLERS, J. Evaluating the environmental fate of Lindane in France. *Chemosphere*, v.32, n.12, p.2427–2440, June 1996.
6. BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 18 mar. 2005.
7. BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº396, de 04 de abril de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 07 abr. 2008.
8. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. Manual de gerenciamento de áreas contaminadas. Seção 6410 - Amostragem e monitoramento das águas subterrâneas – Norma CETESB, São Paulo-SP, 2001. 32p.
9. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB; Relatório de Estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo / Dorothy C. P. Casarini [et al.]. São Paulo-SP, 2001, atualizado em 2005. São Paulo: Cetesb, 2001. 73p.
10. CONCHA-GRANA, E. *et al.* Evaluation of HCH isomers and metabolites in soils, leachates, river water and sediments of a highly contaminates area. *Chemosphere*, v.64, n.4, p.588-595, July 2006.
11. DOMINGUEZ, L. A. E. Determinação de focos secundários de contaminação por hexaclorociclohexano no solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias (RJ). Rio de Janeiro: Fundação Oswaldo Cruz, 2001.ELLIOT, D. W.; LIAN H. L.; ZHANG, W. X. Degradation of Lindane by Zero - valent iron nanoparticles. *Journal of Environmental Engineering*, v.135, p.317-324, 2009.
12. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Regional Screening Level (RSL) Summary Table May 2010. EPA, 2010. 104p.
13. FEIDIEKER, D. *et al.* Field-scale investigations on the biodegradation of chlorinated aromatic-compounds and HCH in the subsurface environment. *Journal of Contaminant Hydrology*, v.19, n.2, p.145-169, 1995.
14. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Avaliação de alternativas Tecnológicas para tratamento de solo e água subterrânea, contaminados com HCH (Hexaclorociclohexano). São Paulo: IPT, 2005. (Relatório Técnico IPT nº 80063-205).
15. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Desenvolvimento de alternativas tecnológicas para tratamento de solo e água subterrânea, contaminados com HCH (Hexaclorociclohexano). São Paulo: IPT, 2009. (Relatório técnico IPT nº 115053-205)
16. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Desenvolvimento de alternativas tecnológicas para tratamento de solo e água subterrânea, contaminados com organoclorados. São Paulo: IPT, 2010. (Relatório técnico IPT nº 117893-205).
17. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Diagnóstico de contaminação de solo e água subterrânea. IPT, 2000. (Relatório técnico Convênio DAEE/IPT nº 6-Parecer Técnico IPT nº 7.775/00)
18. JOHRI, A. K. *et al.* Genetic manipulations of microorganisms for the degradation of hexachlorocyclohexane. *FEMS Microbiology Reviews*, v.19, n.2, p.69–84, 1996.
19. JURY, W. A.; SPENCER, W. F.; FARMER, W. J. Behavior assessment model for trace organics in soil: I. Model description. *Journal of Environmental Management*, v.12, p.558–564, 1983.
20. PHILLIPS, T. M. *et al.* Biodegradation of hexachlorocyclohexane (HCH) by microorganisms. *Biodegradation*, v.16, p.363-392, 2005.
21. SINGH, P. P. *et al.* Fate and interconversion of α -, β -, 1- and δ -HCH on gram (*Cicer arietinum* Linn) plants under subtropical field conditions at Ludhiana, Índia. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, v.50, p.798-801, 1993.
22. USEPA, 2007. Method 8081 B, Test methods for evaluating solid waste. US EPA SW-846, third ed., Update IV, US NTIS, Springfield, VA.
23. WORLD HEALTH ORGANIZATION. International Programme on Chemical Safety. Lindane. Geneva, 1991. (Environmental Health Criteria 124).
24. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Alpha- and Beta Hexachlorocyclohexanes. Geneva, 1992. (Environmental Health Criteria, 123).
25. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Lindane in Drinking – water. Geneva, 2004.