

# Estimativa do número de amostras de solo para caracterizar elementos químicos utilizando fluorescência de raios X portátil em áreas contaminadas: estudo de caso em Resende

*Estimation of the number of soil samples for characterization of chemical elements using portable X-ray fluorescence in contaminated areas: a case study in Resende*

Isabela Birnfeld Troyack<sup>1\*</sup> , Carin von Muhlen<sup>1</sup> , Gustavo Mattos Vasques<sup>2</sup> ,  
Geraldete Teixeira Wenceslau<sup>2</sup> 

## RESUMO

A representatividade da amostragem é fundamental para embasar a tomada de decisão, uma vez que a heterogeneidade da matriz é o principal fator para incerteza dos dados nos estudos de gerenciamento de áreas contaminadas. Neste estudo, coletaram-se 112 amostras de solo superficial em malha quadrada de 1 x 1 m, em uma área 15 x 6 m, no *campus* regional de Resende da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Anteriormente, no terreno funcionaram empresas de produção de filmes radiográficos e purificação de prata metálica. As amostras de solo foram analisadas por pXRF, método de *screening* para metais. Com base nos dados levantados, calculou-se, por meio de métodos estatísticos, a quantidade de amostras que permitiriam uma caracterização representativa da área, considerando um erro relativo de 20% para dois intervalos de confiança: 95 e 80%. As análises indicaram concentrações superiores aos valores de referência para os parâmetros prata, mercúrio, chumbo, selênio e zinco. Os resultados de mercúrio possivelmente referem-se a ruído espectral, não estando relacionados ao histórico de uso e ocupação. Os coeficientes de variação das concentrações dos elementos analisados variaram de 132 a 225%. Considerando uma distribuição lognormal, calcularam-se 76 amostras para o maior intervalo de confiança e 53 para o menor. Isso seria o equivalente a transectos com espaçamentos de 1,47 e 2,11 m. Os resultados ratificam a necessidade de investigações de alta resolução nas áreas fonte, conforme recomendado pela Decisão de Diretoria da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo nº 038/2017/C (DD-038).

**Palavras-chave:** investigação ambiental; amostragem de solo; fluorescência de raios X portátil; *screening*; contaminação por metais.

## ABSTRACT

The representativeness of the sampling is fundamental to support decisions, since the heterogeneity of the matrix is the main factor for data uncertainty in contaminated areas management studies. In this study, 112 surface soil samples were collected in a square mesh of 1 x 1 m, in an area of 15 x 6 m, at the *Campus Regional de Resende* (CRR) of *Universidade do Estado do Rio de Janeiro* (UERJ). Previously, companies of radiographic films production and metallic silver purification operated in this area. The soil samples were analyzed by pXRF, a screening method for metals detection. Based on the data collected, the number of samples that would allow a representative characterization of the area was calculated, using statistical methods, considering a relative error of 20% for 80 and 95% confidence intervals. The analyses indicated concentrations higher than the reference values for the parameters silver, mercury, lead, selenium, and zinc. The results of mercury possibly refer to spectral noise, not being related to the history of use and occupancy. The coefficient of variation of the soil obtained ranged from 132 to 225%. Considering a lognormal distribution, 76 samples were calculated for the highest confidence interval and 53 for the lowest. This would be the equivalent of transects with spacings of approximately 1.47 and 2.11 m. The results confirm the need for high resolution investigations in the source areas, as recommended by the Executive Board Decision of CETESB No. 038/2017/C (DD-038).

**Keywords:** investigation and cleanup of contaminated sites; soil sampling; portable X-ray fluorescence; screening; heavy metal pollution.

<sup>1</sup>Universidade do Estado do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

<sup>2</sup>Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Solos - Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

\*Autor correspondente: isabelatroyack@id.uff.br

**Conflitos de interesse:** os autores declaram não haver conflito de interesses.

**Financiamento:** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Solos e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

**Recebido:** 29/04/2020 - **Aceito:** 06/10/2020 **Reg. ABES:** 20200158

## INTRODUÇÃO

A caracterização de uma área contaminada é um fator crítico na estimativa de risco, bem como no projeto de remediação, interferindo na efetividade, no custo e na eficiência da intervenção (CRUMBLING; GRIFFITH; POWELL, 2003). A inovação contínua e o avanço dos métodos de investigação estão transformando as abordagens técnicas e econômicas do gerenciamento de áreas contaminadas. A implementação de uma abordagem dinâmica com resultados em tempo real e coleta de grande quantidade de dados estrategicamente localizados que permitam a avaliação tridimensional da contaminação na(s) matriz(es) de interesse fornecem modelos conceituais da área (MCA) mais efetivos para tomada de decisão. Além disso, essa abordagem dinâmica de caracterização reduz o valor gasto tanto na remediação como na própria investigação, se comparada às metodologias tradicionalmente utilizadas (SUTHERSAN; QUINNAN; WELTY, 2015).

De forma geral, os estudos convencionais de gerenciamento de áreas contaminadas muitas vezes adotam que a incerteza dos dados está apenas relacionada ao método analítico utilizado, negligenciando outras variáveis envolvidas, como heterogeneidade da matriz, interação contaminante-matriz e procedimentos de amostragem. Nas investigações ambientais de baixa resolução, tradicionalmente realizadas no Brasil, os dados de concentração são gerados com base em um número pequeno de amostras em relação ao volume da matriz ambiental contaminada. A representatividade da amostra torna-se ainda mais reduzida, se levado em consideração que muitos procedimentos de análises utilizam apenas uma pequena alíquota da amostra enviada (CRUMBLING; GRIFFITH; POWELL, 2003). A matriz analisada é pequena em comparação com o volume para o qual os resultados da amostra serão extrapolados. Dada a elevada heterogeneidade dos solos, a representatividade da amostragem torna-se ainda mais complexa (GILBERT, 1987). Adicionalmente, existe uma forte motivação financeira para minimizar o número de amostras, tendo em vista que um desempenho analítico satisfatório requer instrumentação sofisticada e mão de obra qualificada, o que torna o custo por amostra elevado (CRUMBLING; GRIFFITH; POWELL, 2003).

Dessa forma, torna-se defensável a utilização de métodos analíticos com maior incerteza associada, contanto que se reduzam as incertezas relacionadas à amostragem. De acordo com a Decisão de Diretoria da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) nº 038/2017/C (DD-038), publicada em 07 de fevereiro de 2017, em uma avaliação inicial ou sempre que existam incertezas associadas ao MCA, é necessária a aplicação de métodos de investigação que proporcionem informações sobre o meio físico ou sobre a natureza e a distribuição das substâncias químicas de interesse, tais como métodos de *screening* (CETESB, 2017). Apesar da existência de uma base legal federal dada pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 420 (Brasil, 2009), a seleção da norma estadual de São Paulo é justificada em razão de esta ser mais completa e atual do que a legislação federal.

Uma das ferramentas que permite a avaliação de uma grande quantidade de amostras, com baixo custo efetivo, com possibilidade de obtenção de dados e decisão em tempo real, é o espectrofotômetro de fluorescência de raios X portátil — pXRF (WEINDORF; BAKR; ZHU, 2014). A análise do solo pelo pXRF é uma das técnicas de *screening* para avaliar metais, sendo a utilização desse equipamento aprovada pela United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) no método 6200 (USEPA, 2007). O pXRF emite raios X que irradiam a amostra e interagem com átomos individuais, que respondem

“fluorescendo” ou produzindo raios X. O detector XRF consegue capturar e contabilizar os raios fluorescentes, identificando seus níveis de energia, que são diferentes para cada elemento. Dessa forma, é produzido um espectro, o qual é convertido em estimativas de concentração para cada elemento (CRUMBLING; DYMENT; JOHNSON, 2010).

Normalmente, as maiores concentrações de metais nas áreas fonte são encontradas nos horizontes superficiais do solo, onde há maior acúmulo de matéria orgânica, o que possibilita a formação de quelatos, imobilizando-os. Todavia, para alguns metais, existe a possibilidade de mobilização ao longo do perfil, atingindo a água subterrânea (FILIZOLA; GOMES; SOUZA, 2006; PAYNE; QUINNAN; POTTER, 2008). Os metais que causam maiores preocupações quando presentes no ambiente são: cromo (Cr), cádmio (Cd), zinco (Zn), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), arsênio (As), níquel (Ni), cobre (Cu) e prata (Ag) (SUTHERSAN *et al.*, 2017). Em estudos para embasar avaliações de risco à saúde humana, a profundidade do solo superficial amostrado deve considerar o tipo de exposição esperado. O documento da EPA *Urban Soil Lead Abatement Demonstration Project* (USEPA, 1993) define os dois centímetros superiores como a profundidade do solo onde o contato direto ocorre predominantemente. Contudo, se há probabilidade de solos mais profundos serem trazidos à superfície, por atividades como aragem, jardinagem e construção civil, essa profundidade deve ser reavaliada. (USEPA, 1996).

A amostragem e a análise do solo são fundamentais para definir um modelo conceitual efetivo e que atenda aos requisitos legais. Somente com a amostragem e a análise do solo é possível quantificar a massa de contaminantes e definir as unidades hidroestratigráficas, entendendo como ocorre o transporte e a retenção dos contaminantes na área de interesse. De forma geral, é no solo que a maior massa dos contaminantes se concentra (CETESB, 2017; RIYIS, 2017).

Segundo a EPA, conjuntos de dados com menos de 10 amostras de solo por área de exposição fornecem estimativas precárias da concentração média, enquanto conjuntos de dados com 10 a 20 amostras por área de exposição fornecem estimativas um pouco melhores da média, e conjuntos de dados com 20 a 30 amostras fornecem estimativas razoavelmente consistentes da média (USEPA, 1992). Contudo a quantidade representativa de amostras a ser coletada depende do objetivo do estudo e das características específicas da área. A representatividade da amostragem depende, basicamente, da variabilidade do solo e do número de amostras simples coletadas por área (TEIXEIRA; VILLANI, 1996). O número ideal de amostras é quase sempre limitado pela quantidade de recursos disponíveis. No entanto, é possível calcular o número de amostras necessárias para estimar o tamanho da população com um determinado grau de precisão. Destaca-se que é fundamental um plano de amostragem bem definido e que nenhum número de amostras compensa um planejamento ruim (ZHANG, 2007).

O presente trabalho tem por objetivo responder a um dos vários questionamentos realizados durante o planejamento da etapa investigação: quantas amostras devem ser coletadas de solo superficial para identificar se a quantidade de dados levantada durante a aplicação do método de *screening* para metais na etapa de investigação é representativa da área, atendendo ao intervalo de confiança e ao erro relativo admitidos para o projeto? A avaliação efetuou-se por meio de métodos estatísticos, para caracterização representativa das concentrações de metais no solo superficial em uma área fonte, com coleta em malha quadrada.



relevo aplainado, ocorrem também em associação com argissolos vermelho-amarelos e argissolos amarelos, também relacionados aos sedimentos terciários, e distinguem-se pelo gradiente textural às vezes acentuado, com fraco desenvolvimento de estrutura (CARVALHO FILHO *et al.*, 2003).

### Identificação dos processos que podem ter gerado a contaminação

Realizou-se uma entrevista com um antigo funcionário da fábrica que trabalhou como responsável pela área de matéria-prima, no período entre 1974 e 1995. As entrevistas permitiram identificar as localizações do prédio onde era produzido nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) e do reservatório de efluentes.

De acordo com as informações fornecidas pelo antigo funcionário, a produção de filmes radiográficos no terreno iniciou-se em 1973 pela Companhia Brasileira de Filmes Sakura, a qual foi absorvida pela Companhia Brasileira de Fotossensíveis (BRAFI) na década de 1980. Ao fim da década de 1980, a Kodak assumiu a produção, e as atividades no local foram encerradas em setembro de 1995. Com as informações fornecidas, foi possível identificar a localização das antigas estruturas da fábrica (Figura 2). Nas áreas identificadas como 3, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 13, 14, 15 e 16, desenvolveram-se atividades com potencial de contaminação. A área onde se realizou o presente estudo (ver Figura 3), ao sul do prédio onde era realizada a recuperação de nitrato de prata, está representada com um polígono vermelho.

Entre os compostos químicos manipulados na área, podem-se citar: nitrato de prata, brometo de potássio, iodeto de potássio, gelatina, estabilizantes orgânicos (como o ácido acético) e inorgânicos, amônia e floculantes (sulfato de magnésio).

### Amostragem do solo

Os pontos de coleta do solo foram escolhidos com base nas informações históricas do local e da relevância ambiental, sendo selecionada e amostrada uma área sem edificações, de 15 x 6 m, ao sul do prédio onde era produzido nitrato de prata. Adjacente à região avaliada encontra-se o antigo reservatório que recebia os efluentes do prédio de produção de filmes radiográficos para recuperação de prata e a canaleta onde era despejado esse efluente (Figura 3).

A amostragem foi feita em malha regular, de 1 x 1 m, totalizando 112 amostras de solo superficial (0,00 - 0,05 m). Esse local se encontrava vegetado por gramíneas, que foram removidas manualmente nos pontos de coleta. Coletaram-se amostras simples, com auxílio de uma espátula confeccionada em plástico com a ponta reta. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e hermeticamente fechadas, identificadas em campo. Com o objetivo de evitar contaminação, a espátula de coleta foi descontaminada entre os diferentes pontos de amostragem.

Também se coletou, utilizando a mesma metodologia de amostragem, uma amostra de solo em uma área sem interferência antropogênica, localizada no Vale do Itatiaia, para fornecer o valor de *background* da região.

1. Salão de festas
2. Estação de tratamento de água para caldeiras
3. Leito de secagem do logo
4. Setores de produção
5. Casa de máquinas
6. Prédio principal - produção de filmes radiográficos
7. Restaurante/enfermaria/telefonema
8. Escritório
9. Oficina mecânica

10. Embalagem/produto acabado/laboratório
11. Área de lazer/loja
12. Antiga canaleta de efluentes
13. Recuperação de nitrato de prata
14. Piscina de armazenamento de rejeitos para recuperação de nitrato de prata
15. Subestação
16. Transformador
17. Almoxarifado
18. Presença de resíduos de filmes radiográficos



Fonte: modificado de Google Earth (2015).

**Figura 2** - Levantamento das atividades desenvolvidas na área.





Fonte: modificado de Google Earth (2015).

**Figura 3** - Malha de amostragem localizada ao sul do prédio onde era realizada a recuperação de nitrato de prata.

### Análises qualitativa e semiquantitativa usando a técnica de fluorescência de raios X portátil

Para identificar e quantificar elementos nas amostras, utilizou-se um equipamento portátil de XRF. As amostras foram secas ao ar, peneiradas em peneira de malha de 2 mm, maceradas em gral e cadinho de ágata e novamente peneiradas em peneira de 1 mm. Após esse preparo, foram pressionadas em recipientes plásticos, totalmente preenchidos, de forma que a superfície de solo se mantivesse a mais plana possível. Adaptou-se um suporte que permitiu analisar as amostras sem a utilização de plásticos para contenção das amostras. Previamente ao início das leituras diárias, realizou-se a verificação de calibração com o padrão disponibilizado pelo fabricante do equipamento.

As amostras foram analisadas em triplicata com um espectrômetro de raios X portátil (pXRF) modelo Innov-X DP-6000 Delta Premium Handheld XRF Analyzer (Olympus, EUA). Esse equipamento tem tubo de ródio usando três faixas de radiação, as medições de cada feixe foram ajustadas para 60 s, totalizando 3 minutos. O pXRF utilizado apresenta um algoritmo específico (Soil) para identificar os elementos Sb, As, Ba, Cd, Ca, Pb, Cl, Co, Cu, Cr, S, Sn, Sr, Fe, P, K, Mn, Hg, Mo, Ni, Ag, Rb, Se, Ti, Zn e Zr em amostras de solo. Neste trabalho, consideraram-se apenas os metais de interesse ambiental contemplados pela CETESB na DD nº 256/2016/E (CETESB, 2016) e pela Resolução CONAMA nº 420/09 (Brasil, 2009), isto é, Sb, As, Ba, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Mo, Ni, Ag, Se e Zn. Os limites de detecção para

as substâncias químicas de interesse (SQI), nas condições supracitadas, são apresentados na Tabela 1.

O equipamento possui ainda uma microcâmera que permite visualizar a área que será amostrada. Dessa forma, foram possíveis análises em triplicata na mesma amostra após movimento da posição da amostra sobre o suporte, acompanhado pela câmera do aparelho, evitando leituras na borda.

A interpretação dos resultados das análises de solo pelo método de *screening* foi realizada em comparação com os valores orientadores estabelecidos pela CETESB na DD nº 256/2016/E (CETESB, 2016). Selecionaram-se os valores de referência de solo para uso residencial. Optou-se pela referência da CETESB ante a Resolução CONAMA nº 420/2009 em razão de aquela ser mais atual. Os valores orientadores da resolução CONAMA nº 420/2009 foram adaptados da DD nº 195/2005/E da CETESB (CETESB, 2005), e, especificamente para os parâmetros inorgânicos em solos de uso residencial, as referências são as mesmas nessas duas legislações. Enquanto os valores orientadores estaduais foram atualizados em 2016 com base em estudos mais recentes, os valores orientadores federais permanecem os mesmos desde 2009.

### Cálculo do número de amostras representativas

O cálculo do número de amostras representativas foi realizado apenas para os elementos de interesse ambiental que apresentaram concentrações superiores ao valor de intervenção para uso residencial da CETESB (2016). O Hg não foi incluído nesse cálculo por estar relacionado, possivelmente, a um ruído espectral.

Realizou-se o teste W de Shapiro Wilk, usado para determinar se o conjunto de dados tem uma distribuição normal (GILBERT, 1987). Posteriormente, o número de amostras de solo foi calculado de duas formas: uma para todos os elementos considerando que estes apresentavam uma distribuição normal e outra para todos os elementos considerando que os conjuntos de dados apresentavam uma distribuição lognormal, com transformação para a normalidade usando a função logaritmo natural.

Para obter o número de amostras ( $n$ ) a serem coletadas, considerando uma distribuição normal, utilizou-se a Equação 1:

$$n = (CV * tf)^2 \quad (1)$$

Em que:

$CV$  = coeficiente de variação em %;

$t$  = valor da distribuição  $t$  em função do nível de probabilidade (%) e do número de graus de liberdade.

O valor  $f$  é a variação admitida em torno da média, sendo, neste estudo, usado o valor de 20%. Utilizaram-se dois intervalos de confiança: 95 e 80%.

**Tabela 1** – Limites de detecção.

Elemento	Sb	As	Ba	Cd	Pb	Co	Cu	Cr
LD (mg kg <sup>-1</sup> )	12-15	1-3	10-20	6-8	2-4	10-20	5-7	5-10
Elemento	Fe	Mn	Hg	Mo	Ni	Ag	Se	Zn
LD (mg kg <sup>-1</sup> )	5	3-5	2-4	1	10-20	6-8	1-3	3-5

Fonte: Innov X Systems (2010).

LD: limites de detecção.

Para o cálculo do número de amostras, considerando uma distribuição lognormal, empregou-se a equação descrita por Gilbert (1987) (Equação 2):

$$n = \frac{Z_{1-\alpha/2}^2 S_y^2}{[\ln(d+1)]^2 + Z_{1-\alpha/2}^2 S_y^2 / N} \quad (2)$$

Em que:

$d$  = o erro relativo admitido em torno da mediana, sendo admitido 20% de erro;  
 $100(1-\alpha)\%$  = o intervalo de confiança requerido para que esse erro não seja excedido, utilizados 5 e 20%;

$Z_{1-\alpha/2}$  = o valor da distribuição de  $Z$ .

Neste estudo, assumiram-se os valores de  $Z_{0,975} = 1,96$  e  $Z_{0,90} = 1,29$ , e  $S_y^2$  é a variância dos dados transformados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Teores dos elementos químicos identificados com o pXRF

Os teores dos metais (Sb, As, Ba, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Mo, Ni, Ag, Se e Zn) identificados nas 112 amostras de solo do CRR-Resende são apresentados na Tabela 2. Os resultados indicaram concentrações de Ag superiores aos valores de intervenção da CETESB (2016) para uso residencial (50 mg kg<sup>-1</sup>). Também se observaram valores superiores à referência para: Hg, em 73 amostras, de Pb, em 29, Se em 3 e Zn em 2 amostras. Ressalta-se que, durante a pesquisa documental, com exceção da Ag, não foram encontrados registros sobre a utilização no processo produtivo da fábrica desses outros elementos identificados na área.

Apesar do revestimento de algumas partes da fábrica apresentar Pb para proteção da radiação durante os testes dos filmes radiográficos e da utilização de lâminas de Pb para apoio dos filmes, a utilização desse metal na sua forma estável e sólida não permite relacionar as anomalias identificadas com as atividades pretéritas. Considerando que o *campus* está inserido no polo industrial de Resende, a presença dessa SQI pode estar relacionada à dispersão atmosférica pelas fábricas da região.

Outra hipótese da origem do Pb é relacionada a possíveis emissões pela queima pretérita de combustível aditivado com esse metal, oriunda do tráfego de veículos nas vias internas e externas ao *campus*, destacando-se a rodovia Presidente Dutra, localizada a aproximadamente 150 m da área de coleta. Ressalta-se que a comercialização de combustível com adição de Pb foi proibida no estado do Rio de Janeiro pela Lei Estadual nº 2389, de 04 de abril de 1995 (RIO DE JANEIRO, 1995).

O Hg identificado nas amostras não apresenta relação com as atividades industriais desenvolvidas na área e possivelmente está relacionado a ruído espectral, devendo sua presença ser confirmada com métodos analíticos de maior precisão. Essa hipótese é ratificada pela detecção de Hg na amostra de *background* em teores superiores ao valor orientador adotado. Já as anomalias de Se e Zn que foram identificadas de forma pontual devem estar associadas à ocorrência natural, à dispersão atmosférica ou às interferências nas análises.

### Resultados do cálculo do número de amostras

Estimou-se o número de amostras para os metais que apresentaram pelo menos um ponto de anomalia, com teores acima dos valores de intervenção para uso residencial da CETESB (2016). Sendo esses os elementos Pb, Ag, Se e Zn.

**Tabela 2** – Estatística descritiva dos resultados analíticos das concentrações de Sb, As, Ba, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Mo, Ni, Ag, Se, Zn em (mg kg<sup>-1</sup>) na área do campus regional de Resende\*.

Amostras	Sb	As	Ba	Cd	Pb	Co	Cu	Cr
Concentração maior (mg kg <sup>-1</sup> )	ND	19	699	2.7	<b>2.069</b>	ND	524	98
Concentração menor (mg kg <sup>-1</sup> )	ND	ND	104	ND	25	ND	10	12
Média (mg kg <sup>-1</sup> )	ND	ND	299	0.3	196	ND	46	33
Mediana (mg kg <sup>-1</sup> )	ND	ND	283	ND	75	ND	26	31
Moda (mg kg <sup>-1</sup> )	ND	ND	256	ND	45	ND	27	34
Valor <i>background</i> (mg kg <sup>-1</sup> )	ND	ND	285	ND	20	ND	13	49
VR. (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>10</b>	<b>55</b>	<b>1.300</b>	<b>14</b>	<b>240</b>	<b>65</b>	<b>2.100</b>	<b>300</b>
Nº de amostras anômalas	0	0	0	0	<b>29</b>	0	0	0
Amostras	Fe	Mn	Hg	Mo	Ni	Ag	Se	Zn
Concentração maior (mg kg <sup>-1</sup> )	95.645	1.205	<b>152</b>	8	185	<b>77.178</b>	<b>182</b>	<b>15.703</b>
Concentração menor (mg kg <sup>-1</sup> )	14.365	177	ND	ND	ND	<b>114</b>	ND	79
Média (mg kg <sup>-1</sup> )	32.406	494	<b>6.4</b>	1	11	<b>5.502</b>	10	800
Mediana (mg kg <sup>-1</sup> )	28.266	469	<b>1.3</b>	1	3	<b>1.645</b>	2	369
Moda (mg kg <sup>-1</sup> )	-	487	ND	ND	ND	-	ND	183
Valor <i>background</i> (mg kg <sup>-1</sup> )	26.071	27	<b>2.8</b>	4	10	ND	1	24
VR.	-	-	<b>0.9</b>	<b>29</b>	<b>480</b>	<b>50</b>	<b>81</b>	<b>7.000</b>
Nº de amostras anômalas	-	-	<b>73</b>	0	0	<b>112</b>	<b>3</b>	<b>2</b>

VR.: valor de referência (CETESB, 2016) – uso residencial; ND: abaixo do limite de detecção do equipamento; -: valor inexistente; \*sublinhados valores superiores ao VR. Fonte: elaborada pelos autores.

Os resultados do teste W para os teores de Ag indicaram dados normalizáveis pela transformação usando ln ( $p > 0,05$ ). Para os elementos Pb, Se e Zn, a transformação foi ineficiente na normalização (Tabela 3). Ressalta-se que os valores do teste W indicaram que os conjuntos de dados se aproximam mais da distribuição lognormal do que da distribuição normal. Adicionalmente, segundo a EPA, a maioria dos conjuntos de dados de contaminantes ambientais de amostragem do solo tem distribuição lognormal ao invés de distribuição normal (USEPA, 1992).

A Tabela 4 apresenta o resultado do número das amostras de solo para caracterização representativa da área para os metais de interesse.

O coeficiente de variação (CV) variou de 132% para o Pb até 225% para Se. Para a estimativa do número de amostras, o CV deve ser calculado para um grande conjunto de dados da área de interesse ou com dados de outras áreas comparáveis. Na ausência de informações, um CV mínimo de 250% deve ser usado (USEPA, 1996).

O número de amostras considerando uma distribuição de dados do tipo lognormal foi significativamente inferior àquele obtido para uma distribuição normal.

Na área estudada de 90 m<sup>2</sup>, considerando uma distribuição normal, seriam necessárias análises de até 502 amostras, admitindo um erro de 20% e intervalo

**Tabela 3** – Resultados do teste de normalidade de Shapiro Wilk para os dados das concentrações de Pb, Ag, Se e Zn em amostras de solos coletadas na área do campus regional de Resende.

Parâmetro	Resultados do teste W para o conjunto de dados		Resultado do teste W para o conjunto de dados transformados (ln)	
	W	p-valor	W	p-valor
Pb	0.60	6.59E-16	0.91	2.51E-06
Ag	0.46	< 2.2e-16	0.99	<b>4.65E-01</b>
Se	0.41	< 2.2e-16	0.91	1.17E-05
Zn	0.34	< 2.2e-16	0.94	7.66E-05

Fonte: elaborada pelos autores.

W: teste de normalidade de Shapiro Wilk.

**Tabela 4** – Cálculo do número de amostras de solo para determinação de teores de Pb, Ag, Se e Zn com uma porcentagem de variação em torno da média de 20% nos intervalos de confiança de 80 e 95%\*.

Parâmetro	Coeficiente de variação	Número de amostras			
		p > 95%		p > 80%	
		Distribuição normal	Distribuição lognormal	Distribuição normal	Distribuição lognormal
Pb	132%	174	56	74	34
Ag	205%	416	<b>76</b>	176	<b>53</b>
Se	225%	<b>502</b>	67	<b>213</b>	44
Zn	223%	491	55	208	33

\*Números destacados em negrito indicam os maiores valores obtidos para cada distribuição.

Fonte: elaborada pelos autores.

de confiança de 95%. Admitindo maior tolerância para um intervalo de confiança (80%), seria necessária a coleta de 213 amostras.

Valores mais factíveis em termos de trabalho e custos, e provavelmente mais realísticos, são obtidos considerando uma distribuição lognormal. Seriam necessárias 76 avaliações para o intervalo de confiança de 95% e 53 amostras para o intervalo de 80%. Isso possibilitaria determinar o espaçamento de transectos de 1,47 e 2,11 m, respectivamente. Gilbert (1987) sugere que, se o orçamento não permitir a coleta ou a análise *in situ* do número de amostras adequado, deve-se aceitar um erro percentual maior ou menor confiança (um valor de  $\infty$  maior). O pXRF é um método que tem também o potencial de ser usado diretamente no campo sem a necessidade de coleta de amostras e análise no laboratório.

O pXRF é um método de *screening* com possibilidade para mensurar 26 elementos (Sb, As, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Ag, Tl, Sn, V, Zn, Ca, Fe, Mn, Mo, K, Rb, Sr, Th, Ti e Zr), não sendo efetivo para análises de Li, Be, Na, Mg, Al, Si e P (USEPA, 2007; CRUMBLING; DYMENT; JOHNSON, 2010). Sua utilização não dispensa a análise de amostras por métodos mais acurados e recomendados pelas normas reguladoras para verificar e complementar o estudo. Sugere-se que a cada 20 amostras se colete uma para confirmar (CRUMBLING; DYMENT; JOHNSON, 2010).

O cálculo do número de amostras representativas por meio de métodos estatísticos só é possível após a obtenção de dados sobre a variabilidade do solo. Por esse motivo, só deve ser utilizado em áreas que possuam esses dados

ou após os resultados analíticos de grandes quantidades de amostras, como no presente estudo.

Também é importante destacar que a coleta de um número representativo de amostras considerando a variabilidade da matriz é apenas um dos requisitos necessários para elaboração de um MCA satisfatório. Devendo ser observadas todas as demais orientações para realizar estudos de investigação, tais como avaliação do perfil completo do solo, coleta representativa em todas as matrizes de interesse com análise das SQI, interpretação das unidades hidroestratigráficas, coleta de dados de permeabilidade, definição das zonas de fluxo, delimitação tridimensional da contaminação etc. (SUTHERSAN; QUINNAN; WELTY, 2015; RIYIS, 2017).

## CONCLUSÕES

As análises obtidas pelo pXRF indicaram teores superiores aos valores de intervenção determinados pela CETESB (2016) para as SQI: prata (112 pontos), mercúrio (73 pontos), chumbo (29 pontos), selênio (3 pontos) e zinco (2 pontos). De acordo com a pesquisa documental realizada, somente a prata está relacionada ao uso industrial anterior.

Em geral, as investigações ambientais não apresentam os cálculos da representatividade do esforço amostral, tampouco as incertezas e o intervalo

de confiança assumidos. A representatividade da amostragem é fundamental para embasar corretamente a tomada de decisão, uma vez que a heterogeneidade do solo é o principal fator para a incerteza de dados.

Para a área de estudo neste trabalho, 90 m<sup>2</sup>, seriam necessárias 76 amostras para uma avaliação representativa da média dos elementos de interesse com intervalo de confiança de 95% e 53 amostras para um intervalo de confiança de 80%, admitindo uma distribuição de dados do tipo lognormal e assumindo um erro relativo de 20%.

Considerando essa quantidade de amostras, só é factível análise por meio de técnicas que forneçam resultados com baixo custo e rapidez, por exemplo, o pXRF.

Os altos coeficientes de variação encontrados para os teores de Ag, Se, Pb, Se e Zn ratificam a necessidade de investigações de alta resolução nas áreas fonte.

## CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

Troyack, I. B.: Conceituação, Curadoria de dados, Análise Formal, Metodologia, Escrita — Primeira Redação, Escrita — Revisão e Edição. von Muhlen, C.: Investigação, Validação, Escrita — Revisão e Edição. Vasques, G. M.: Metodologia, Software, Validação. Wenceslau, G. T.: Conceituação, Análise Formal, Metodologia, Administração do Projeto, Supervisão, Recursos, Escrita — Revisão e Edição.

## REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009. *Diário Oficial da União*, Brasília, n. 249, p. 81-84, 2009.

CARVALHO FILHO, A. de et al. Levantamento de reconhecimento de baixa intensidade dos solos do Estado do Rio de Janeiro. *Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento*, Rio de Janeiro, v. 32, p. 221, 2003. Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/156812/1/BPD-32-Levantamento-Rio-de-Janeiro.pdf>. Acesso em: 19 mar. 2020.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). *Decisão de Diretoria nº 038/2017/C de 7 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. São Paulo: CETESB, 2017.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). *Decisão de Diretoria nº 068/2016/E*, de 21 de novembro de 2016. Dispõe sobre a aprovação dos "Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo - 2016" e dá outras providências. *Diário Oficial Estado de São Paulo*, n. 126, p. 55-56, 24 nov. 2016. Disponível em: <https://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-256-2016-E-Valores-Orientadores-Dioxinas-e-Furanos-2016-Intranet.pdf>. Acesso em: 10 out. 2019.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). *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. *Diário Oficial Estado de São Paulo*, 1º dez. 2005. Disponível em: [https://cetesb.sp.gov.br/solo/wp-content/uploads/sites/18/2014/12/tabela\\_valores\\_2005.pdf](https://cetesb.sp.gov.br/solo/wp-content/uploads/sites/18/2014/12/tabela_valores_2005.pdf). Acesso em: 18 ago. 2020.

CRUMBLING, D.M.; DYMENT, S.; JOHNSON, R. Advanced design application & data analysis for field-portable XRF. In: NORTH AMERICAN ENVIRONMENTAL FIELD CONFERENCE, 2010, Tampa. 2010. Disponível em: <https://clu-in.org/characterization/technologies/pdf/entire-XRF-course-manual-Jan10.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2020.

CRUMBLING, D.M.; GRIFFITH, J.; POWELL, D.M. Improving decision quality: making the case for adopting next-generation site characterization practices. *Remediation Journal*, v. 13, n. 2, p. 91-111, 8 abr. 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/rem.10066>. Acesso em: 1º dez. 2019.

FILIZOLA, H.F.; GOMES, M.A.F.; SOUZA, M.D. *Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: solo, água e sedimentos*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2006. 169 p. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/129660/1/2006OL-008.pdf>. Acesso em: 5 dez. 2019.

GILBERT, R.O. *Statistical methods for environmental pollution monitoring*. Nova York: Van Nostrand Reinhold Company Inc., 1987. 333 p. Disponível em: <https://www.osti.gov/servlets/purl/7037501/>. Acesso em: 5 nov. 2019.

GOOGLE EARTH. *Resende - RJ*. Google Earth, 2015. Disponível em: <http://www.google.com/earth/index.html>. Acesso em: 5 nov. 2019.

INNOV X SYSTEMS. *User Manual: Delta™ Family: Handheld XRF Analyzers*. Innov X, 2010.



INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE (INEA). *Cadastro de áreas contaminadas e reabilitadas do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro: INEA, 2015.

PAYNE, F.C.; QUINNAN, J.A.; POTTER, S.T. *Remediation hydraulics*. Boca Raton: CRC Press, 2008. 43 p.

RAMOS, R.R.C. *Sistemas aluviais terciários da bacia de Resende, estado do Rio de Janeiro, Brasil: análise de fácies e revisão estratigráfica*. 221f. Tese (Doutorado) – Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

RIO DE JANEIRO. Lei nº 2.389, de 4 de abril de 1995. Proíbe a comercialização de combustíveis derivados de petróleo com a adição de Chumbo. *Diário Oficial do Estado do Rio de Janeiro*, Rio de Janeiro, 5 abr. 1995. Disponível em: <http://alerj.ln1.alerj.rj.gov.br/CONTLEI.NSF/c8aa0900025feef6032564ec0060dfff/1634d3ccc1f65d930325650d006d4e6d?OpenDocument&Highlight=Lei,2389>. Acesso em: 22 abr. 2020.

RIYIS, M.T. *et al.* Avaliação das falhas no modelo conceitual de uma área contaminada utilizando investigação com métodos convencionais. *InterfacEHS*, São Paulo, v. 12, n. 1, p. 82-101, jun. 2017.

SUTHERSAN, S. *et al.* *Remediation engineering: design concepts*. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2017.

SUTHERSAN, S.; QUINNAN, J.; WELTY, N. The New ROI: Return of Investment by Utilizing SMART Characterization Methods. *Ground Water Monitoring and Remediation*, v. 35, n. 3, p. 25-33, 2015. <https://doi.org/10.1111/gwmr.12118>

TEIXEIRA, W.G.; VILLANI, E.M. Variabilidade espacial de características químicas do solo em um latossolo amarelo, com utilização agrícola anterior. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 12., 1996, Manaus. *Anais [...]*. Manaus: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996. p. 132-133.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Soil Screening Guidance: User's Guide*. 2. ed. Washington, D.C.: USEPA, 1996. 49 p.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Supplemental Guidance to RAGS: calculating the concentration term*. Washington, D.C.: USEPA, 1992. 8 p.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *SW-846 METHOD 6200: Field portable X-RAY fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment*. Washington, D.C.: USEPA, 2007. 32 p. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/6200.pdf>. Acesso em: 4 nov. 2019.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Urban soil lead abatement demonstration project*. Washington, D.C.: USEPA, 1993. 380 p.

WEINDORF, D.C.; BAKR, N.; ZHU, Y. Advances in Portable X-ray Fluorescence (PXRF) for environmental, pedological, and agronomic applications. *Advances in Agronomy*, v. 128, p. 1-45, 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802139-2.00001-9>

ZHANG, C. *Fundamentals of environmental sampling and analysis*. Nova Jersey: Wiley, 2007. 457 p.