

Ministério da Saúde
FIOCRUZ
Fundação Oswaldo Cruz
Escola Nacional de Saúde Pública



Remediação de Solos Contaminados com Hexaclorociclohexano através da utilização do Dióxido de Titânio – Estudo na Cidade dos Meninos

Elaine Imenes Nobre de Almeida

*Dissertação apresentada com vistas à obtenção do título de
Mestre em Ciências na área de Saúde Pública*

*Orientadora: Prof.^a Dr.^a Paula de Novaes Sarcinelli
Segunda Orientadora: Prof.^a Dr.^a Roberta Lourenço Ziolli*

Rio de Janeiro, Dezembro de 2004

Dedicatória

*Às minhas filhas Ana Beatriz e Maria
Luiza, bênçãos de Deus na minha vida,
e ao Celso por todo amor nos momentos
mais difíceis.*

Agradecimentos

A Deus pelo dom da vida.

À Paula Sarcinelli pela orientação, compreensão e carinho.

À Roberta Ziolli por ter sempre se mostrado disponível a colaborar e ter me aceitado como aluna.

À Coordenação de Pós-Graduação e à Secretaria Acadêmica da ENSP.

Ao Josino Moreira e Martha Higarashi por terem acreditado que eu poderia desenvolver este trabalho.

À Ana Elisa Dias, Célia Sousa, Cristina Sisino e Leila Brickus por terem me incentivado a não desistir dos meus objetivos.

À Mirna Rupp, Carlos Russo, Eduardo Falabella e Reinaldo Carvalho (*in memoriam*) por terem sido fundamentais na minha escolha pela área de pesquisa.

À Fátima Pivetta por ter me recebido no CESTEJ de forma muito gentil.

À Priscila Berg por ter sido sempre eficiente e dedicada nas suas tarefas, principalmente depois da minha gravidez.

Ao Daniel Perez, da EMBRAPA Solos, por ter realizado as análises físico-químicas do solo, à Rosa Pinho, do IOC, por ter cedido seu computador e à Degussa S/A por ter cedido o Dióxido de Titânio utilizado neste estudo.

À Margarida Tavares, Renato Borges e Rosália Oliveira do DSSA/ENSP.

À Lucineide Inácio, que sempre colaborou em tudo o que podia, desde assuntos relacionados ao laboratório até as caronas para casa.

Aos colegas de laboratório: Alan, Ana Braga, Ana Carolina, Ana Cristina, Ana Rosa, André, Carla, Cássia, Fátima Costa, Fátima Moreira, Helena, Jefferson José, Jefferson Rosa, Juliana, Leandro, Leonardo, Luiz, Márcia, Marco Menezes, Marcos Murata, Perpétua, Regina, Rita, Simone Mitri, Sandra e Sonia pela convivência sempre prazerosa.

Às amigas Renata Buarque e Sueli Mesquita pela motivação.

Aos meus pais (*in memoriam*), minha irmã Leila e meu cunhado José Augusto por terem contribuído de forma decisiva para que eu chegasse até aqui.

À Luciana, minha sobrinha, e Marly, sogra, por terem cuidado com carinho das minhas filhas sempre que precisei.

À minha família: Celso, Ana Beatriz e Maria Luiza, por terem aceitado minha ausência, nervosismo e mau humor nos momentos finais sem deixar que eu desanimasse.

Resumo

A remediação de solos contaminados com os isômeros α , β , γ e δ -hexaclorociclohexano (HCH) através da utilização da fotocatalise heterogênea foi avaliada neste estudo. Os experimentos para avaliação da aplicabilidade do catalisador TiO_2 como agente para a degradação dos isômeros α , β , γ e δ -HCH no solo foram realizados em placas de Petri contendo 50,0 g de solo referência, proveniente da Floresta da Tijuca, contaminado artificialmente com 10 mg/Kg de cada isômero de HCH estudado. A eficiência da fotodegradação após 66 h de exposição à radiação aumentou com o aumento da concentração de TiO_2 e com a adição de H_2O a 10% (m/m). Os experimentos para avaliação da fotocatalise na descontaminação de solo proveniente da Cidade dos Meninos foram realizados em placas de Petri contendo 50,0 g de solo da área “foco” da Cidade dos Meninos. Os resultados diferem dos obtidos com o solo referência, pois houve um decréscimo nas concentrações dos isômeros α e γ -HCH, porém houve um acréscimo nas concentrações dos isômeros β e δ -HCH de até quatro vezes a concentração inicial, seguida de uma diminuição nestas concentrações, o que indica a formação destes dois isômeros a partir dos demais e de outros compostos presentes no solo da Cidade dos Meninos.

Devido ao fato do solo da Cidade dos Meninos estar contaminado com uma série de outros compostos, também foi avaliado o desempenho da fotocatalise frente aos compostos HCB, Heptacloro, Aldrin, Dieldrin, p,p'-DDE, pp'-DDD, p,p'-DDT e Mirex. As concentrações finais de HCB, Aldrin, Dieldrin, p,p'-DDE, pp'-DDD e p,p'-DDT sofrem redução em relação às concentrações iniciais. Os compostos Heptacloro e Mirex sofrem inicialmente aumento em suas concentrações e depois apresentam um decréscimo das mesmas, porém apresentando concentrações finais mais elevadas que suas concentrações iniciais. Possivelmente, caso a reação não fosse interrompida estes dois compostos continuariam a sofrer o processo de degradação e teriam suas concentrações finais ainda mais reduzidas.

Abstract

The remediation of a soil contaminated with isomers α , β , γ e δ -hexaclorocyclohexane (HCH) was evaluated using heterogeneous photocatalysis. The experiments for the evaluation of the applicability of TiO_2 catalyst as the degradation agent for α , β , γ e δ -HCH isomers in the soil had been carried out in Petri plates with 50,0 g reference soil from the Floresta da Tijuca. This soil samples were artificially contaminated with 10 mg/Kg of each of the HCH isomer studied. The fotodegradation efficiency after 66 h of irradiation increased with the increasing of the TiO_2 concentration and with the addition of H_2O 10% (m/m). The evaluation photocatalysis experiments in the soil decontamination proceeding from the Cidade dos Meninos had been carried through in plates of Petri contening 50,0 g of Cidade dos Meninos soil. The results differ from the ones obtained with the soil reference, with a decreasing in the concentrations of α , and γ -HCH isomers, however had an increasing in the concentrations of β e δ -HCH isomers by more than four times the initial concentration, followed by a reduction in these concentrations, what indicates the formation of these two isomers from and of the other compounds in the Cidade dos Meninos soil.

Cidade dos Meninos soil was contaminated with a series of other compounds, and the performance of the photocatalysis was evaluated in function of the degradation of HCB, Heptacloro, Aldrin, Dieldrin, p, p'-DDE, pp'-DDD, p, p'-DDT and Mirex compounds. The HCB, Aldrin, Dieldrin, p, p'-DDE, pp'-DDD and p, p'-DDT final concentrations have reduced when compared to the initial concentrations. The Heptacloro and Mirex concentrations have initially increased followed by a decrease. However, the concentratios of these compounds presented higer concentrations than initially. Possibly, if the reaction was not interrupted, these two compounds would continue to degrade and would have its final concentrations reduced even more.

Índice Geral

1	Introdução	1
1.1	Pesticidas	1
1.1.1	Contaminação Ambiental	2
1.2	Hexaclorociclohexano (HCH)	4
1.2.1	Características gerais	4
1.2.2	Propriedades físicas e químicas	5
1.2.3	Toxicologia	7
1.2.4	Toxicocinética	8
1.3	Solos	10
1.3.1	Transporte e retenção no solo	11
1.3.2	Remediação de solos	12
1.3.2.1	Processos tradicionais de tratamento de solo	13
1.3.2.2	Processos Oxidativos Avançados (POA)	16
1.4	Cidade dos Meninos	23
2	Objetivo	32
2.1	Objetivo Geral	32
2.2	Objetivo Específico	32
3	Parte Experimental	33
3.1	Equipamentos, materiais, reagentes, gases e padrões analíticos	33
3.1.1	Reagentes, gases e padrões analíticos	33
3.1.2	Equipamentos e materiais	34
3.2	Amostragem: definição dos pontos de amostragem e coleta de amostras de solo	36
3.3	Caracterização das amostras de solo	38
3.4	Preparo das amostras de solo coletadas	39
3.5	Preparo dos padrões	40
3.5.1	Padrões dos isômeros α -, β -, δ - e γ - do HCH	40
3.5.2	Padrões dos demais compostos estudados (HCB, heptacloro, aldrin, dieldrin, p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT e mirex)	40
3.6	Preparação das amostras e fotodegradação de HCH no solo	41

3.7	Extração dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH e seus produtos de degradação da matriz de solo, purificação e concentração destes extratos	44
3.8	Determinação dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH e seus produtos de degradação	45
3.8.1	Condições Cromatográficas	45
3.8.2	Curvas de calibração para os isômeros α -, β -, δ - e γ - do HCH	46
3.8.3	Curvas de calibração para demais compostos estudados	46
3.8.4	Análise e quantificação dos compostos organoclorados de interesse nas amostras de solo da Floresta da Tijuca e da área foco da Cidade dos Meninos (CM)	46
4	Resultados e Discussões	48
4.1	Valores de recuperação dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH no solo de referência	48
4.2	Utilização do TiO_2 como fotocalisador	50
4.3	Influência da concentração do catalisador TiO_2	52
4.3.1	Isômero α -HCH	52
4.3.2	Isômero β -HCH	53
4.3.3	Isômero γ -HCH	54
4.3.4	Isômero δ -HCH	56
4.3.5	HCH total	57
4.4	Influência da umidade	60
4.4.1	Isômero α -HCH	60
4.4.2	Isômero β -HCH	61
4.4.3	Isômero γ -HCH	63
4.4.4	Isômero δ -HCH	65
4.4.5	HCH total	66
4.5	Demais compostos de interesse HCB, heptacloro, aldrin, dieldrin, p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DD e mirex	68
5	Conclusões	71
6	Referências	73
7	Anexos	79

Índice de Tabelas

1.1	Propriedades físicas dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH	7
1.2	Divisão de pesticidas de acordo com a técnica de separação utilizada.	14
1.3	Sistemas de tratamento por POAs	16
1.4	Alguns semicondutores e seus valores de bandgap	18
1.5	Relação entre as doenças e os produtos fabricados na Fábrica de Produtos Profiláticos (Cidade dos Meninos) para combater seus vetores	25
1.6	Lista de possíveis compostos organoclorados existentes no solo da área contaminada em “Cidade dos Meninos” (oriundos da produção, manipulação, processos de degradação, reações cruzadas e impurezas de síntese)	31
3.1	Localização dos locais de coleta de amostras de solo através do GPS	36
3.2	Caracterização das amostras de solo	38
3.3	Tabela 3.3 – Condições de análise cromatográfica	45
3.4	Tabela 3.4 – programação de temperatura do forno do cromatógrafo	46
4.1	Valores de recuperação (%) e coeficiente de variação(CV) para isômeros α , β , γ e δ -HCH	48

Índice de Figuras

1.1	Disposição das formas de isomeria dos isômeros do HCH	5
1.2	Isômeros de substituição estáveis do HCH	6
1.3	Esquema representativo da partícula de um semicondutor. <i>BV</i> : banda de valência; <i>BC</i> : banda de condução	19
1.4	Modelo estrutural da superfície do TiO ₂ rutilo	20
1.5	Cela unitária de TiO ₂ . (a) rutilo; (b) anatase	20
1.6	Reação de desidrocloração resultante da metodologia de descontaminação utilizada na Cidade dos Meninos	28
3.1	Reator com lâmpada de mercúrio	35
3.2	Parte interna do reator com lâmpada de mercúrio	35
3.3	Área “foco”	37
3.4	Amostras de solo na bandeja do reator	43
4.1	Comparação entre as taxas de degradação dos isômeros α , β , γ e δ -HCH com adição de 2% de TiO ₂ e na ausência dele, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	50
4.2	Influência da concentração de TiO ₂ na taxa de fotodegradação do isômero α -HCH no solo da Floresta da Tijuca, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	52
4.3	Influência da concentração de TiO ₂ na taxa de fotodegradação do isômero α -HCH no solo da Cidade dos Meninos, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	53
4.4	Influência da concentração de TiO ₂ na taxa de fotodegradação do isômero β -HCH no solo da Floresta da Tijuca, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	53
4.5	Influência da concentração de TiO ₂ na taxa de fotodegradação do isômero β -HCH no solo da Cidade dos Meninos, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	54
4.6	Influência da concentração de TiO ₂ na taxa de fotodegradação do isômero γ -HCH no solo da Floresta da Tijuca, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	55

4.7	Influência da concentração de TiO_2 na taxa de fotodegradação do isômero γ -HCH no solo da Cidade dos Meninos, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	56
4.8	Influência da concentração de TiO_2 na taxa de fotodegradação do isômero δ -HCH no solo da Floresta da Tijuca, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	56
4.9	Influência da concentração de TiO_2 na taxa de fotodegradação do isômero δ -HCH no solo da Cidade dos Meninos, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	57
4.10	Influência da concentração de TiO_2 na taxa de fotodegradação do HCH total no solo da Floresta da Tijuca, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	58
4.11	Influência da concentração de TiO_2 na taxa de fotodegradação do HCH total no solo da Cidade dos Meninos, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	59
4.12	Influência presença ou ausência de 10% (m/m) de umidade na taxa de fotodegradação do isômero α -HCH no solo da Floresta da Tijuca, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	60
4.13	Influência presença ou ausência de 10% (m/m) de umidade na taxa de fotodegradação do isômero α -HCH no solo da Cidade dos Meninos, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	61
4.14	Influência da presença ou ausência de 10% (m/m) de umidade na taxa de fotodegradação do isômero β -HCH no solo da Floresta da Tijuca, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	62
4.15	Influência da presença ou ausência de 10% (m/m) de umidade na taxa de fotodegradação do isômero β -HCH no solo da Cidade dos Meninos, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	62
4.16	Influência da presença ou ausência de 10% (m/m) de umidade na taxa de fotodegradação do isômero γ -HCH no solo da Floresta da Tijuca, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	63
4.17	Influência da presença ou ausência de 10% (m/m) de umidade na taxa de fotodegradação do isômero γ -HCH no solo da Cidade dos Meninos, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	64
4.18	Influência da presença ou ausência de 10% (m/m) de umidade na taxa de fotodegradação do isômero δ -HCH no solo da Floresta da Tijuca, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	65
4.19	Influência da presença ou ausência de 10% (m/m) de umidade na taxa de fotodegradação do isômero δ -HCH no solo da Cidade dos Meninos	66

4.20	Influência da presença ou ausência de 10% (m/m) de umidade na taxa de fotodegradação do isômero HCH total no solo da Floresta da Tijuca, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	66
4.21	Influência da presença ou ausência de 10% (m/m) de umidade na taxa de fotodegradação do isômero HCH total no solo da Cidade dos Meninos, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	67
4.22	Figura 4.22 – Taxas de fotodegradação dos compostos HCB, Heptacloro, Aldrin, p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT e Mirex, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial	69

Lista de Abreviaturas

μg	-	Micrograma
μL	-	Microlitro
cm	-	Centímetro
cm^2	-	Centímetro quadrado
cm^3	-	Centímetro cúbico
cmol_c	-	Mol de carga
g	-	Gramma
Kg	-	Quilograma
L	-	Litro
K_{ow}	-	Coefficiente de partição octanol-água
m^2	-	Metro quadrado
mg	-	Miligrama
mL	-	Mililitro
mm	-	Milímetro
Hg	-	Mercúrio
TiO_2	-	Dióxido de Titânio
$^{\circ}\text{C}$	-	Graus Celsius
P.A.	-	Para análise
s	-	Segundo
V	-	Volt
C_f	-	Concentração final
C_i	-	Concentração inicial
t	-	Tempo
h	-	Hora
ppm	-	Parte por milhão
H_2O	-	água

1 - Introdução

1.1 - Pesticidas

O cultivo do solo é uma das atividades humanas mais antigas e essenciais e a utilização de substâncias com o objetivo de proteger as lavouras contra pragas é uma prática quase tão antiga quanto a própria agricultura. Gregos, romanos e chineses já utilizavam, há mais de três mil anos produtos químicos para o controle de insetos. Esses povos já conheciam as propriedades inseticidas do arsênio e enxofre^{1,2}. Porém somente após a Revolução Industrial, no final do século XIX, o uso de pesticidas (do latim *pestis* - praga e *caedo* – assassino) para o controle de insetos tornou-se significativo.

É definido, pela *U.S. Federal Environmental Pesticide Control Act* como sendo “qualquer substância ou mistura de substâncias que se destinam a prevenir, destruir, repelir, ou mitigar qualquer inseto, roedor, nematóide, fungos, ervas daninhas ou qualquer outra forma vegetal terrestre ou aquática, vida animal, ou vírus, bactéria ou outros microorganismos que o Administrador declare como sendo praga³.

Os pesticidas podem ser classificados de acordo com diferentes critérios. Os mais usuais são baseados no tipo de praga a ser erradicado (herbicida, fungicida, nematicida, etc.) ou no grupo químico ao qual pertence o seu ingrediente ativo principal (organoclorados, derivados da uréia, acetanilidas, triazinas, dentre outros).

Um novo sistema de classificação de pesticidas tem sido adotado pela Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), no qual são considerados os métodos adequados para separá-los dos resíduos contaminados. De acordo com este novo critério, os pesticidas podem ser classificados em quatro categorias: WG01 (pesticidas inorgânicos), WG02 (compostos orgânicos halogenados insolúveis em água), WG03 (compostos orgânicos halogenados moderadamente solúveis em água e compostos ligados à matéria orgânica) e WG04 (compostos orgânicos não halogenados e compostos ligados à matéria orgânica)³.

1.1.1 – Contaminação Ambiental

Apesar da utilização dos pesticidas para o controle das pragas da lavoura ser uma atividade quase tão antiga quanto a própria humanidade, somente a partir da década de 40 do século XX (II Grande Guerra) teve início a “Era dos Inseticidas Sintéticos”. Este período caracterizou-se por apresentar escassa produção agrícola frente às necessidades mundias, provocando um racionamento de alimentos no mundo. Como consequência, as indústrias químicas foram incentivadas a produzir, em larga escala, compostos cada vez mais tóxicos para combater as pragas das lavouras, responsáveis pelos grandes danos na produção mundial de alimentos⁴. Os pesticidas organoclorados também eram amplamente utilizados para o controle da malária.

Rachel Carson alertou, em 1962, para os perigos que os pesticidas poderiam causar ao meio ambiente se utilizados inadequadamente. Porém a produção destes continuou aumentando até atingir o ápice no início dos anos 70 do século XX. A partir daí surgiram diversas publicações questionando até que ponto o aumento da produtividade era vantajoso se comparado à crescente degradação dos recursos naturais e da saúde humana. A partir destas publicações e de alguns incidentes de grande repercussão mundial, iniciou-se uma nova conscientização quanto à necessidade de preservar o meio ambiente e o próprio Homem.

A rota principal de exposição humana a pesticidas organoclorados é através dos alimentos⁵. Estas substâncias são armazenadas na reserva de gordura dos mamíferos e, devido ao equilíbrio entre gordura e lipídeos do sangue, os pesticidas circulam pelo corpo do animal, sendo parcialmente eliminado no leite⁶.

As legislações ambientais estão cada vez mais restritivas, com o objetivo de minimizar os danos que as substâncias tóxicas podem causar ao meio ambiente e diminuir os riscos de futuros incidentes. Diversos compostos organoclorados já tiveram sua produção e comercialização restringida na maioria dos países, pois estudos comprovaram seus efeitos impactantes ao meio ambiente^{7, 8}, inclusive no Brasil. Hoje, tem-se o conhecimento de que o DDT e seus metabólitos afetam o metabolismo do cálcio⁹.

Atualmente, devido às novas legislações ambientais, para que um novo pesticida seja aprovado para o mercado consumidor é necessário um investimento que pode custar até milhões de dólares além de muitos anos para que todas as exigências legais necessárias sejam cumpridas, dentre elas as pesquisas para avaliação dos impactos

ambientais. O novo produto precisa ser submetido a diversos testes com a finalidade de verificar a sua toxicidade nos diversos níveis tróficos da cadeia alimentar e sua persistência no meio, o que envolve a sua degradabilidade (biológica, química ou fotoquímica), dentre outros¹⁰.

Os países do chamado LAC (América Latina e Caribe) possuem 23% de todo o solo potencialmente cultivável do planeta e, até o início da década de 90 do século XX, correspondia a 12% de toda área global cultivada¹¹. Porém, não existe um controle rigoroso, ao contrário do que acontece na Europa e EUA, sobre as práticas ou produtos utilizados para proteger a lavoura das pragas. Isto, junto aos poucos dados oficiais existentes em publicações internacionais sobre esta região, fez aumentar a preocupação, por parte da comunidade científica mundial, com relação aos índices de contaminação existentes nos países tropicais¹². O Brasil consome atualmente cerca de 3,2 Kg/há de agrotóxico.

1.2 - Hexaclorociclohexano (HCH)

1.2.1 - Características gerais

O 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano (HCH) possui fórmula molecular $C_6H_6Cl_6$ e peso molecular de 290,83¹⁴. Michael Faraday o sintetizou em 1825, na França, pela primeira vez, ao reagir cloro com benzeno na presença de luz solar. Em 1912 foram descobertos quatro isômeros do HCH.

Inicialmente, este composto era produzido como uma mistura de isômeros, conhecida como HCH técnico, com as seguintes porcentagens: α -HCH, 55 a 70 %; β -HCH, 5 a 14 %, γ -HCH, 10 a 18 %; δ -HCH, 6 a 10 %; ϵ -HCH, 3 a 4 %. Porém, após a descoberta, por Dupire e Rancourt na França e por Slade *et al.* na Inglaterra¹⁴, de que somente o isômero gama (lindano) possui atividade inseticida, houve a restrição da utilização de HCH grau técnico em alguns países. O lindano permanece licenciado para uso em diversos países, principalmente nos países em desenvolvimento¹⁵. O isômero β -HCH é o mais persistente no ambiente, provavelmente devido à sua configuração mais estável, dificultando a quebra da molécula¹⁶.

No Brasil, o HCH esteve presente em diversas formulações comerciais na forma de pó, granulado, pó molhável, concentrado emulsionável, solução, formulação em óleos e aerossol. Na agricultura, era utilizado para controlar infestações de besouros, brocas, burrinhos, cigarrinhas, cupins, formigas, gafanhotos, moscas, mosquitos, algumas lagartas e alguns percevejos¹⁷. É conhecido como pó-de-broca por causa de sua utilização no combate à broca em lavouras de café¹⁸. Atualmente, somente o lindano tem sua produção permitida, de acordo com a Resolução n.º 165, de 29 de agosto de 2003, para utilização como preservante de madeira (uso exclusivo para tratamento de madeiras destinadas para dormentes, postes, cruzetas, mourões para cercas rurais, esteios e vigas) com a finalidade de registro no Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). A utilização do lindano e dos demais isômeros são de uso proscrito como medicamento, tendo em vista o inaceitável potencial de causar efeito tóxico de acordo com a Resolução da Diretoria Colegiada - RDC n.º 18, de 28 de janeiro de 2003.

Uma reavaliação recente do lindano feita pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), com o objetivo de aprovar a renovação do registro deste para usos correntes, apresenta a dose de 0,02 mg/Kg/dia como limite para efeitos agudos e de 0,0016 mg/Kg/dia para efeitos crônicos na população geral. Nessa

reavaliação não foram apresentados limites para estimativas de risco de câncer porque os estudos ainda estavam sendo concluídos.

1.2.2 - Propriedades físicas e químicas

O odor característico do HCH grau técnico deve-se às impurezas presentes, principalmente ao heptaclorociclohexano. O lindano é um sólido cristalino, incolor e com odor muito fraco ou inodoro. É obtido, geralmente, através da síntese de benzeno e cloro na presença de luz ultravioleta¹⁹.

Na fábrica do antigo Instituto de Malariologia da Cidade dos Meninos, o HCH era produzido pela reação de benzeno com cloro líquido na presença de hidróxido de sódio 30% e gelo para o resfriamento do sistema reacional²⁰.

A estrutura química do HCH permite dois tipos de isomeria: isomeria de anel ou isomeria de substituição.

Com relação à isomeria de anel, pode adotar conformação de cadeia ou barco, sendo a primeira mais estável, uma vez que os átomos de carbono permanecem em um mesmo plano e os outros num plano paralelo ao primeiro (Figura 1.1).

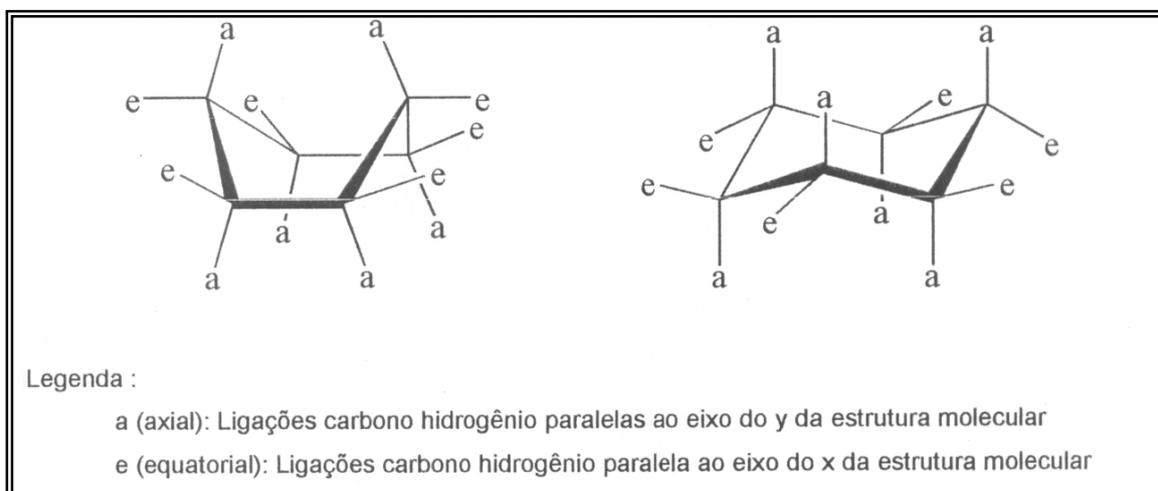


Figura 1.1 - Disposição das formas de isomeria dos isômeros do HCH²¹

Na isomeria de substituição, cada átomo de cloro pode estar ligado aos átomos de carbono do anel na posição equatorial ou axial. Estas possibilidades²² permitem uma série de isômeros para o HCH, os principais são o alfa (α), beta (β), gama (γ), delta (δ) e epsilon (ϵ) (Figura 1.2).

Os referidos isômeros possuem propriedades físicas, metabolismo e mecanismos de ação diferentes conforme pode ser observado na tabela 1.1.

O HCH reage lentamente com cloro, podendo-se obter o undecaclorociclohexano (C₆HCl₁₁). Reage também com sulfetos e tiocianatos dos metais alcalinos e alguns outros compostos²⁴.

Tabela 1.1 – Propriedades físicas dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH⁶

Propriedades		α	β	γ	δ
Ponto de fusão °C		159-160	314-315	112,5	141-142
Ponto de ebulição °C		288 a	60 a	323,4 a	60 a
		760 mm Hg	0,5 mm Hg	760 mm Hg	0,33 mm Hg
Pressão de vapor (mm Hg a 20 °C)		0,02	2,8 x 10 ⁻⁷	9,4 x 10 ⁻⁶	1,7 x 10 ⁻⁵
Densidade (g/cm ³)		1,87 a 20 °C	1,89	1,89 a 19 °C	-----
Coeficiente de partição n-octanol/água (logKow)		3,82	3,80	3,2 – 3,7	2,8 – 4,14
S O L U B I L I D A D E	Acetona (20 °C, g/100g)	13,9	10,3	43,5	71,1
	Benzeno (20 °C, g/100g)	9,9	1,9	28,8	41,1
	Etanol (20 °C, g/100g)	1,8	1,1	6,4	24,2
	Água (25 °C, mg/L)	1,63	0,7	7,9	21,3

1.2.3 - Toxicologia

Em experimentos envolvendo animais foi verificado que o principal efeito dos isômeros de HCH é sobre o Sistema Nervoso Central (SNC)^{25, 26}. Porém, os mecanismos de ação não são totalmente conhecidos. Algumas hipóteses sugerem haver mecanismo de inibição do neurotransmissor ácido gama-amino-butírico (GABA) e outros efeitos de estimulação e inibição do SNC.

Foi demonstrado, ainda em estudos experimentais, que outros sistemas como o renal, hematológico, hepático e o de homeostase bioquímica sofrem ação do HCH e seus isômeros²⁶. Também foi demonstrado que vários isômeros do HCH, incluindo o lindano, produziram hepatomas em roedores²⁷.

Observou-se que ratos alimentados com 250 ppm de HCH tinham suas mortes relacionadas à alteração de peso no fígado, necroses focais com aumento dos hepatócitos e espaço sinusoidal²⁸.

Os pesticidas organoclorados podem gerar câncer de mama afetando adversamente o mecanismo do estrogênio²⁹.

Um estudo objetivando determinar os níveis de PCBs, HCB, DDTs e HCHs no fluido amniótico do segundo trimestre de gestação de mulheres com idade avançada ($36,4 \pm 0,7$) de Los Angeles observou que uma em cada três amostras de fluido amniótico foi positiva para, no mínimo, um dos contaminantes ambientais testados. As conseqüências desta exposição ainda são desconhecidas³⁰.

A possível associação entre alta incidência de câncer de colo-retal entre crianças e jovens do Egito (4 a 5 vezes maior que em pessoas dos EUA com menos de 30 anos) com o uso de 19 pesticidas organoclorados foi analisada³¹. Foi realizado um estudo piloto com 31 pacientes (19 homens e 12 mulheres) com câncer de colo-retal e 17 controles. Foram encontrados altos níveis séricos e grande variabilidade de DDE, DDT, β -HCH e HCB entre os sujeitos estudados, especialmente naqueles provenientes de áreas rurais. Os pacientes com câncer de colo-retal apresentavam níveis séricos de compostos organoclorados maiores que os controles. O elevado índice de obesos e o tratamento de infestações parasitárias, principalmente com metronidazole, no Egito, podem ter mascarado os valores encontrados.

A toxicidade do HCH varia segundo o isômero. Altas doses de γ -HCH causaram casos de convulsões e morte. O α -HCH parece ser o mais importante desencadeador de nódulos hepáticos e hepatocarcinomas, mas os estudos ainda são limitados. O β -HCH tende a ser o isômero de maior importância toxicológica por causa da sua persistência no ambiente e devido a efeitos estrogênicos em células mamárias de animais de laboratório¹⁶. Um dos maiores problemas é a inexistência de marcadores biológicos bem estabelecidos para avaliar o efeito dos isômeros em separado²⁶.

Segundo a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), o α -, β - e γ -HCH são classificados como grupo 2b, ou seja, possivelmente carcinogênicos para humanos. Para a EPA, o α -HCH é o isômero que apresenta o maior risco de causar câncer, principalmente tumores hepáticos¹⁶.

1.2.4 - Toxicocinética

Os pesticidas podem ser absorvidos por via oral, dérmica e/ou respiratória. Em estudos realizados em ratos, os isômeros α -, β - e γ -HCH são absorvidos rápida e quase completamente pelo trato gastro-intestinal. Depois da absorção, os isômeros α - e β -HCH distribuem-se rapidamente no fígado, cérebro, rins e tecidos adiposos. O β -HCH

atravessa a barreira hematoencefálica com mais facilidade que os demais isômeros. A biotransformação destes isômeros conduzem a sua descloração¹³.

Os primeiros metabólitos do γ -HCH excretados na urina de trabalhadores envolvidos na produção dessa substância foram os clorofenóis. Outros metabólitos identificados na urina incluíam triclorofenóis, diclorofenóis, tetraclorofenóis e dihidroxiclorobenzenos. O pentaclorofenol também foi identificado como metabólito urinário humano após exposição ocupacional³².

Em estudo realizado com grupo de 40 trabalhadores masculinos de uma fábrica de produção de lindano foi apresentado cinética de primeira ordem para a eliminação de β -HCH, com tempo de meia-vida calculado entre 7,2 e 7,6 anos. As principais covariáveis observadas na eliminação do β -HCH foram a idade, lipidemia e doenças do fígado³³.

A eliminação dos isômeros de HCH ocorre, principalmente, pela excreção urinária dos produtos de biotransformação, tanto em forma livre quanto conjugados com o ácido glicurônico, ácido sulfúrico e N-acetilcisteína³⁴.

1.3 Solos

Os solos são definidos como sendo a parte desintegrada da camada superficial da crosta terrestre, constituída de material incoerente ou de fraca coerência, como por exemplo, cascalho, areia, silte, argila ou qualquer mistura desses materiais; em pedologia: material terrestre, alterado por agentes físicos, químicos e biológicos e que serve de base para as raízes das plantas³⁵.

Solos são matrizes complexas, sistemas dinâmicos nos quais ocorrem inúmeros processos. A composição e características do solo (pH, microorganismos presentes, umidade, etc.) são fatores que influenciam o comportamento de um pesticida orgânico adicionado a este solo. As propriedades mais importantes do solo são, provavelmente, a quantidade, tipo e modelo de distribuição de argila. A matéria orgânica é, com a argila, o principal constituinte do solo responsável pela sua interação com compostos orgânicos. Sua constituição é principalmente de ácidos húmicos e fúlvicos que, devido a seus grupos funcionais tais como carboxila e hidroxilas fenólicas, facilitam essas interações. As ligações podem ocorrer por covalência, formação de complexos, formação de pontes de hidrogênio ou interações de van der Waals³⁶.

A exploração dos solos e as contaminações resultantes de vazamentos acidentais e/ou disposição intencional de resíduos industriais são fatores fundamentais para a crescente degradação do solo.

As contaminações do solo podem ser classificadas em pontual ou difusa. A contaminação pontual caracteriza-se pela alta concentração do contaminante em pequena área, enquanto que a difusa é caracterizada por baixas concentrações em extensas áreas, geralmente resultantes de processos agrícolas¹⁰. As contaminações difusas dificilmente são medidas. Porém, estudos realizados em diversos países têm revelado um grande número de sítios pontuais contaminados. Na Inglaterra, estima-se que existam mais de 50.000 sítios totalizando 100.000 há de solo contaminado. Na Holanda e Alemanha, este número é mais elevado, ultrapassando mais de 100.000 sítios em cada país.

A formulação do pesticida, o tipo de solo, a quantidade de matéria orgânica, umidade e temperatura são fatores que afetam diretamente a persistência dos pesticidas no solo.

1.3.1 - Transporte e retenção no solo

A sorção hidrofóbica é um mecanismo de retenção de substâncias orgânicas (principalmente compostos apolares) na matéria orgânica do solo. Caracteriza-se pelo processo de distribuição da substância orgânica entre duas fases (solução do solo/matéria orgânica do solo) por diferença de solubilidade. A matéria orgânica do solo atua como meio solubilizante e concentrador para as substâncias orgânicas dissolvidas na água (ex.: inseticidas organoclorados) de forma semelhante a um solvente orgânico. A tendência de um composto ser particionado na fase orgânica a partir da água é maior quanto menor for a polaridade deste composto³⁷.

Devido a sorção das substâncias orgânicas ocorrer principalmente na fase orgânica do solo, o transporte destas substâncias no solo é controlado pelo teor de matéria orgânica. No caso de solos não saturados, secos ou com baixo teor de matéria orgânica, a fração argila e o óxido de ferro livre passam a ter importância. Em geral, o teor de matéria orgânica diminui com o aumento da profundidade do solo³⁸.

Em relação aos isômeros do HCH e sua interação com o solo, o γ -HCH é o mais estudado. As características de adsorção-dessorção deste isômero já foram muito divulgadas na literatura. Diversos trabalhos mostraram que o γ -HCH é fortemente adsorvido em matéria orgânica presente no solo e fracamente adsorvido em material inorgânico³⁹.

Um estudo experimental sobre sorção e dessorção dos isômeros α -, β - e γ -HCH envolvendo doze solos com características físicas e químicas diferentes concluiu que a sorção aumenta e a dessorção diminui com o aumento do teor de matéria orgânica⁴⁰.

A sorção do HCH também é influenciada pelas diferentes condições de aeração do solo. A maior sorção do lindano em condições aeróbias do que em condições anaeróbias (solo submerso) foi observada⁴¹. Porém esta diferença parece ser mais significativa em solos com baixos teores de matéria orgânica. A diminuição da sorção em solos anaeróbios com baixo teor de matéria orgânica foi atribuída à diminuição da área superficial inorgânica, causada pela redução dos íons férricos a ferrosos (mais solúveis) e ao alto grau de hidratação dos óxidos férricos devido à submersão do solo, o que tende a repelir as moléculas do lindano por serem hidrófobas.

Teoricamente, o HCH tem a capacidade de se deslocar no solo nas formas dissolvida e particulada, porém, no segundo caso, o transporte é essencialmente vertical (infiltração) e se limita a camadas cujos poros sejam relativamente grandes, enquanto o HCH dissolvido pode ser transportado tanto na direção horizontal quanto vertical. Baseando-se na solubilidade dos isômeros do HCH em água (tabela 1.1) seria esperado

uma difusão destes compostos no solo por lixiviação e subsequente percolação, contudo deve-se levar em consideração que a sorção do HCH pode ser substancial³⁸.

Barreto concluiu que a condutividade hidráulica para o solo da Cidade dos Meninos varia da ordem de 10^{-4} a 10^{-6} cm/s. Esta faixa é típica de solos formados por sedimentos inconsolidados. Os resultados do seu trabalho mostram que este solo, especialmente na parte central da antiga Fábrica (com teores significativos de matéria orgânica, baixas permeabilidade e condutividade hidráulicas) não favorece uma propagação da contaminação dos isômeros de HCH em profundidade, sendo a maior parte deste sorvida no solo⁴².

A contaminação superficial encontrada a grandes distâncias da área foco não é resultado do transporte através do solo pela água. Possivelmente, esta contaminação ocorre pelo transporte pelo ar, pelo uso do HCH como inseticida em plantações e como aterro³⁸.

1.3.2 - Remediação de solos

O conceito de proteção ao solo ocupa um lugar de destaque junto às políticas e às legislações ambientais no mundo. Muitos países europeus, os Estados Unidos e o Canadá possuem legislações específicas desde a década de 1980 e outros países, dentre eles o Brasil, já iniciaram o desenvolvimento de projetos para avaliar as contaminações e implementar leis para esta área. A Holanda é considerado o país com a melhor e mais detalhada legislação de padrão de qualidades de solos⁴³ e, provavelmente, o Brasil instituirá um programa seguindo um modelo semelhante com as devidas adaptações à realidade local.

O maior número de remediações de sítios contaminados anualmente acontece na Holanda e Alemanha. Muitos países não possuem nenhum programa de remediação estabelecido. No Brasil, com exceção de programas pioneiros⁴⁴, não existem programas oficiais de remediação implementados. Porém, é reconhecida a existência de milhares de sítios contaminados, embora não haja dados oficiais a este respeito. Em investigações recentes, resultantes da cooperação técnica Brasil-Alemanha, foram identificados sete sítios contaminados por Hexaclorociclohexano (HCH) em três estados brasileiros: cinco áreas em São Paulo, uma no Rio de Janeiro (Cidade dos Meninos) e uma no Rio Grande do Sul. Estes sítios constituem-se em extensas áreas contendo toneladas de solos contaminados em níveis que chegam a dezenas de milhares de ppm.

Os processos utilizados para remediação de solo na Holanda são divididos em: disposição (34%), tratamento térmico (31%), isolamento (13%), exportação (8%),

lavagem de solo (7%), tratamento biológico (3%), tratamento *in situ* (2%), outros (2%). Neste caso, observa-se que as duas primeiras formas de “tratamento”, que correspondem a mais de 60%, na realidade são processos de isolamento dos contaminantes ou a transferência de fase dos mesmos e apenas 7% do solo contaminado recebe tratamentos efetivos que resultem na destruição do contaminante⁴⁵.

Os tratamentos de solo contaminado atualmente existentes, ainda são muito caros (entre US\$ 120,00 a 500,00/T de solo) e, geralmente, não conseguem atingir os níveis exigidos pelas novas leis. Em decorrência desta carência de tecnologias eficientes, anualmente a Organização do Tratado do Atlântico Norte/Comitê das Mudanças da Sociedade Moderna, realiza um encontro no qual diversos países europeus juntamente com os Estados Unidos relatam os estudos pilotos para o tratamento de solos e águas subterrâneas que estão em desenvolvimento nestes países, acompanhado dos custos previstos e vantagens e desvantagens de cada processo¹⁰.

1.3.2.1 - Processos tradicionais de tratamento de solo

São três as principais categorias de tecnologias de tratamento de solo contaminado: imobilização, separação e destruição do contaminante.

Imobilização ou isolamento

É um procedimento muito prático e de baixo custo e, por isso, ainda é muito utilizado, embora não seja o ideal. Neste processo, isola-se o contaminante para evitar que o mesmo se espalhe e cause maiores danos ao ambiente e à saúde humana. O limite do espaço físico destinado ao armazenamento dos resíduos e o aumento descontrolado da produção destes é o maior problema desta prática. Um bom exemplo são os chamados “lixões”, local onde são armazenados os lixos urbanos domésticos das grandes cidades.

Aterros: local destinado e preparado para a disposição de resíduos contaminados, onde estes permanecem por tempo indeterminado, sofrendo degradação natural pela ação de microorganismos em processos aeróbios (sistemas abertos) ou anaeróbios (sistemas fechados). Para evitar que os compostos tóxicos permeiem através do solo e atinjam os lençóis subterrâneos, os aterros são, geralmente, revestidos com material impermeável.

Barreiras: criação de barreira (ex.: muro) para impedir a migração lateral da “pluma” de contaminantes.

Containers: utilizado no caso de solos contaminados por substâncias altamente tóxicas e/ou radioativas. O solo é disposto em containers ou tambores. Estes são enterrados em locais protegidos e distantes das comunidades e permanecem isolados pelo tempo necessário para que ocorra a degradação do mesmo.

Separação

É muito mais fácil destruir os contaminantes quando eles estão em outra fase que não o solo. Por isso, existem diversas técnicas de separação do contaminante do solo. As técnicas de separação recomendadas pela USEPA são mostradas na tabela 1.2³.

Tabela 1.2 - Divisão de pesticidas de acordo com a técnica de separação utilizada³

<i>Grupo de resíduos de pesticida</i>	<i>Tecnologia de Tratamento de separação/Tratamentos aplicados</i>
WG01	Lavagem do solo
WG02	Lavagem do solo Dessorção Térmica Extração com Solvente Extração com CO ₂ supercrítico Aquecimento com radiofrequência
WG03	Lavagem do solo Dessorção Térmica Extração com Solvente Extração com CO ₂ supercrítico Aquecimento com radiofrequência
WG04	Lavagem do solo Dessorção Térmica Extração com Solvente Extração com CO ₂ supercrítico

Lavagem de solo: o solo é lavado com solvente adequado para remover cada tipo de contaminante (ex.: quelantes para metais). Alguns equipamentos para lavagem de solo já foram patenteados e estão em uso nos EUA e permitem tratamento no local da contaminação. As desvantagens deste processo é que os equipamentos são muito grandes, necessitam de muitos profissionais qualificados e, ao final do processo, há uma enorme quantidade de líquido contaminado que são transportados para usinas de tratamento, tornando o custo total do processo muito elevado.

Dessorção térmica: o processo de dessorção térmica mais utilizado é a injeção de vapor d'água no solo no sistema bombas e vácuo. Neste processo é instalada uma série de tubulações, na área a ser remediada, pelas quais são injetadas vapor d'água e outras tubulações de sucção. O vapor à alta temperatura arrasta os contaminantes, extraíndo-os do solo, e a seguir são atraídos pelos pontos de vácuo e enviados para filtros ou condensadores para receber o tratamento adequado⁴⁶.

Extração com CO₂ supercrítico: extração dos contaminantes através da passagem de um gás a elevada pressão (400 bar) e temperatura (150 °C) através do solo contaminado. Geralmente, o CO₂ é o fluido escolhido devido à sua baixa toxicidade e aceitabilidade ambiental. Esta extração tem se demonstrado eficiente para compostos altamente solúveis em CO₂, como PAHs, PCBs, dioxinas e pesticidas organoclorados. Uma das desvantagens deste método é o elevado custo dos equipamentos e a demanda energética envolvida em tratamentos em grande escala⁴⁷.

Tratamentos destrutivos

O objetivo deste tipo de tratamento é mineralizar as moléculas do contaminante, convertendo-as em água, gás carbônico e íons inorgânicos. Embora isto seja o ideal, nem sempre é possível obter a completa mineralização do contaminante, ocasionando numa degradação incompleta e com geração de intermediários. Neste caso, é importante certificar se os metabólitos ou produtos da degradação são menos tóxicos, menos persistentes e mais biodegradáveis que os compostos iniciais.

Tratamentos térmicos: a incineração é um processo muito antigo e é utilizada para destruir ou diminuir o volume de resíduos domésticos ou agrícolas indesejados. Porém, foi constatado que durante o processo de combustão ocorre a formação de subprodutos indesejáveis, como as dioxinas e os furanos (supostamente muito tóxicos e cancerígenos) e é necessário um rígido controle do processo para evitar a formação destes compostos⁴⁸. Este controle torna o processo muito caro e menos vantajoso.

Tratamento biológico: destruição ou transformação dos poluentes ambientais através de organismos vivos, sendo os mais usuais os microorganismos bactérias e fungos⁴⁹. A biorremediação pode ocorrer através da mineralização ou biotransformação, sendo a última degradação incompleta com a geração de subprodutos estáveis mais ou menos tóxicos que os iniciais. Sua principal vantagem é que ela causa menos impacto ao meio e agrada aos novos ideais ambientalistas. Por isso, tem sido uma das tecnologias de remediação mais estudadas para efluentes e área industriais. Porém, é necessário induzir a atividade dos microorganismos para que o processo não seja muito demorado, pois em condições normais é muito lento e pode levar muitos anos para a total descontaminação de um sítio.

1.3.2.2 - Processos Oxidativos Avançados (POA)

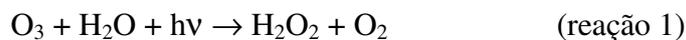
Os POAs são tratamentos que se baseiam na formação de radicais hidroxila ($\square\text{OH}$), altamente oxidantes ($E^0 = 2,3\text{V}$) e capazes de reagir com, praticamente, todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos, podendo levar à formação de intermediários mais biodegradáveis ou a completa mineralização do poluente⁵⁰. Os POAs se dividem em sistemas homogêneo ou heterogêneos com ou sem irradiação ultravioleta de acordo com a tabela 1.3.

Tabela 1.3 - Sistemas de tratamento por POAs⁵¹

Homogêneos		Heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O_3 / UV	$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$	TiO_2 / UV	Eletro-Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$	O_3 / OH^-	$\text{TiO}_2 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$	
$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{OH}^-$		
VUV	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$		

Processos homogêneos: ocorrem em uma única fase. Geralmente, utilizam a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para gerar radicais hidroxilas através da fotólise do ozônio, conforme apresentado nas reações 1 e 2. Tem sido muito estudado para remediação de efluentes industriais e águas potáveis, uma vez que este tratamento tem o poder de destruir as moléculas de contaminantes e, ao mesmo tempo, eliminar os

microorganismos como vírus e bactérias, sendo estes patogênicos ou não, devido ao ser poder desinfetante.



A desvantagem dos processos homogêneos é a dificuldade em transferir uma massa significativa de ozônio (O_3) gasoso para a fase líquida. Por isso, na maioria das vezes, o tratamento de matrizes sólidas é ineficiente. Junta-se a isso o fato do ozônio ser danoso ao ambiente e à saúde humana. Entretanto há estudos sobre o uso de ozônio no tratamento de solos contaminados com PAHs⁵⁰.

Processos heterogêneos: utilização de catalisadores que atuam pela abertura de uma via reacional que requer energia de ativação menor do que a reação não catalisada que não alteram a composição final de equilíbrio do sistema, influenciando apenas na velocidade de reação⁵². Baseia-se na ativação de um semicondutor, substância que possui uma banda de valência (BV) eletronicamente completa e uma banda de condução (BC) com estados de energia vazios (Figura 1.3). A diferença de energia das duas bandas é chamada “bandgap”. A absorção de fótons com energia suficiente resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas possuem potenciais muito positivos que variam de 2,0 a 3,5 V, medidos contra um eletrodo saturado de calomelano. Estes valores são suficientes para gerarem radicais $\cdot\text{OH}$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor. A competição entre o processo de retirada do elétron da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna resultando na liberação de calor influencia a eficiência da fotocatalise⁵³.

Chama-se mecanismo indireto a produção de radicais hidroxila utilizados para posterior reação com a matéria orgânica. No mecanismo direto, a lacuna fotogerada (h^+) atua como oxidante através da recepção de elétrons.

Tabela 1.4 – Alguns semicondutores e seus valores de bandgap⁵⁴

Semicondutor	Bandgap (eV)	Comprimento de onda equivalente (nm)	Semicondutor	Bandgap (eV)	Comprimento de onda equivalente (nm)
ZrO ₂	5,0	248	CdS	2,4	513
Ta ₂ O ₅	4,0	310	α-Fe ₂ O ₃	2,34	530
SnO ₂	3,5	354	ZnTe	2,3	539
KTaO ₃	3,5	354	PbFe ₁₂ O ₁₉	2,3	539
SrTiO ₃	3,4	365	GaP	2,3	539
Nb ₂ O ₅	3,4	365	CdFe ₂ O ₄	2,3	539
ZnO	3,35	370	CdO	2,2	563
BaTiO ₃	3,3	376	Hg ₂ Nb ₂ O ₇	1,8	689
TiO ₂	3,0 – 3,3	376 – 413	Hg ₂ Ta ₂ O ₇	1,8	689
SiC	3,0	413	CuO	1,7	729
V ₂ O ₅	2,8	443	PbO ₂	1,7	729
Bi ₂ O ₃	2,8	443	CdTe	1,4	885
FeTi ₃	2,8	443	GaAs	1,4	885
PbO	2,76	449	InP	1,3	954
WO ₃	2,7	459	Si	1,1	1127
WO _{3-x} Fe _x	2,7	459	β-HgS	0,54	2296
YFeO ₃	2,6	476	β-MnO ₂	0,26	4768

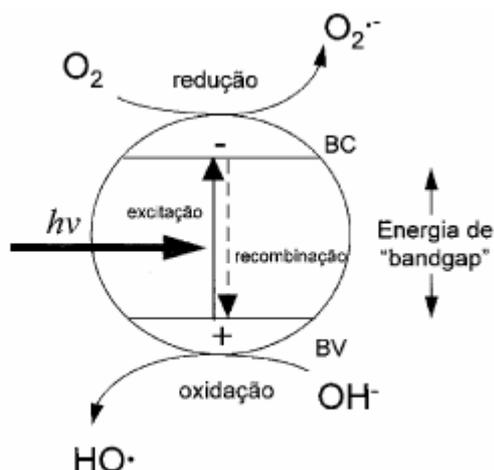


Figura 1.3 – Esquema representativo da partícula de um semicondutor. **BV**: banda de valência; **BC**: banda de condução⁵⁵

Dióxido de Titânio (TiO_2)

O TiO_2 não apresenta o maior “bandgap” entre os semicondutores (3,0 – 3,3 eV), porém é o mais utilizado na fotocatalise porque apresenta as melhores condições de trabalho, pois ele é fotoestável, estável quimicamente, insolúvel em água e não tóxico.

A estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entre outros, influenciam a atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do TiO_2 ⁵⁵. Os cristais de TiO_2 apresentam três tipos de defeitos em sua superfície: vacância na rede, vacância de oxigênio ponte e vacância dupla de oxigênio ponte. A figura 1.4 representa um modelo estrutural da superfície do TiO_2 rutilo e os seus defeitos. As vacâncias de oxigênio conferem propriedades de oxidação-redução além de favorecer processos de adsorção sobre a superfície de TiO_2 . A adsorção é importante para compreender a reatividade da superfície porque a presença de prótons (H^+) e grupos hidroxila (OH^-) induz características de acidez ou basicidade de Bronsted.

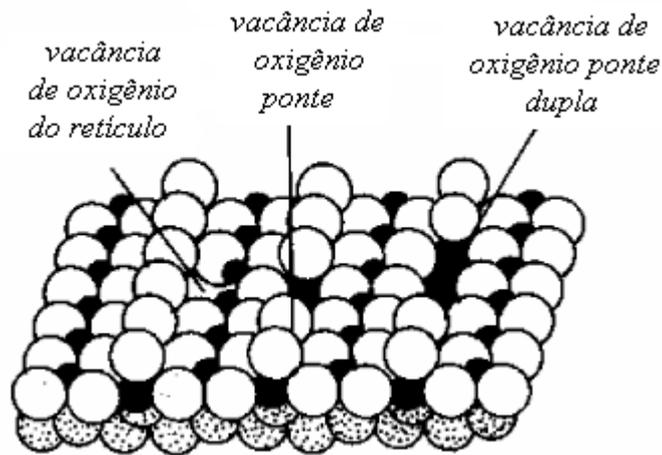


Figura 1.4 – Modelo estrutural da superfície do TiO_2 rutilo⁵⁶.

TiO_2 apresenta-se sob três formas cristalinas: anatase e rutilo (figura 1.5) e a forma brookite, sendo esta última menos utilizada. A forma anatase é a mais utilizada, porque muitos pesquisadores afirmam que a forma rutilo é menos fotoativa ou não possui atividade fotocatalítica, enquanto outros atribuem uma atividade seletiva frente a certos substratos.

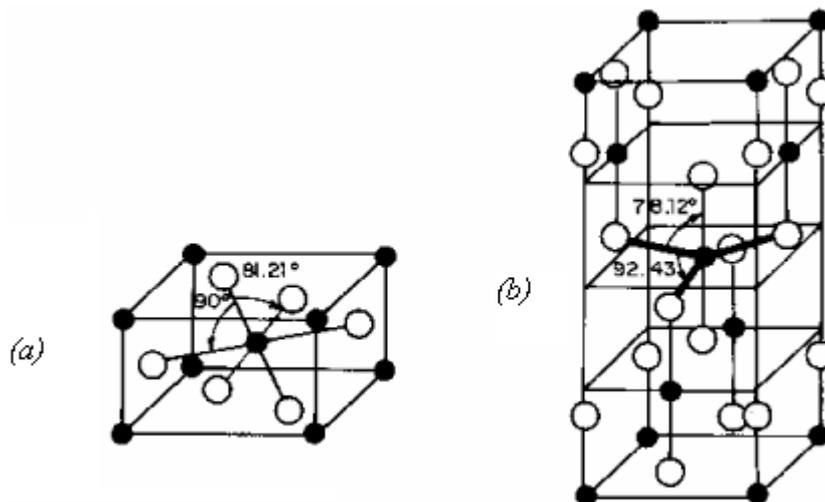
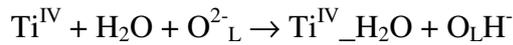
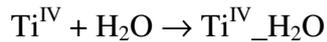


Figura 1.5 – Cella unitária de TiO_2 . (a) rutilo; (b) anatase.

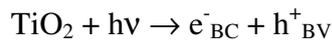
O mecanismo geral para fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como fotocatalisador segue as etapas descritas pelas equações a seguir.

Equações 1: Adsorção na partícula do catalisador (aqui usando o TiO_2 como exemplo)

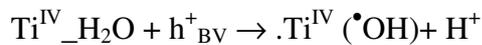


Onde: R_1 é um substrato

Equação 2: Excitação do semiconductor



Equações 3: Manutenção das cargas



Equações 4: Recombinação das cargas



Onde:

h^+ = lacuna fotogerada;

e^- = elétron fotogerado;

BV = banda de valência do semiconductor;

BC = banda de condução do semiconductor;

O_L^{2-} = oxigênio do retículo do TiO_2 .

Muitos são os trabalhos que empregam a fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 para eliminar pesticidas de águas contaminadas, efluentes industriais ou outras matrizes líquidas, obtendo a total mineralização dos compostos alvo, com catalisador tanto em suspensão⁵⁰ quanto suportado⁵⁷. Porém, existem poucos trabalhos nos quais este processo é utilizado na descontaminação de solo ou outras matrizes sólidas. Geralmente, os trabalhos realizados nesta área descrevem experimentos realizados com

suspensões aquosas de solo e TiO_2 iluminados em reatores e homogeneizados constantemente por agitação^{58, 59}. Porém, este tipo de processo não é completamente eficaz devido ao alto custo, porque o tratamento envolve a remoção e a transferência do solo para um reator aberto ou com iluminação artificial (tratamento ex-situ). Higarashi, em estudo sobre a remediação de solos contaminados através da fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 incorporado diretamente ao solo e iluminados por luz solar para os pesticidas Torton®, Diuron e Pentaclorofenol, verificou que as estações do ano influenciam na velocidade de degradação destes compostos, que o tratamento fotocatalítico é muito eficiente na camada superficial do solo e que os intermediários formados na degradação do Diuron são menos recalcitrantes e que estes continuam a ser degradados, sendo grande a possibilidade de quebra do anel benzênico¹⁰.

1.4 - Cidade dos Meninos

No município de Duque de Caxias, região metropolitana do estado do Rio de Janeiro, localiza-se a Cidade dos Meninos. Esta área, de 19400000 m², foi doada em 1943, pela União, à Fundação Darcy Vargas para a criação de uma instituição onde meninas desamparadas seriam abrigadas e receberia o nome de “Cidade das Meninas”. Ao final da ditadura de Getúlio Vargas, o patrimônio da Fundação Darcy Vargas foi transferido para a Fundação Abrigo Cristo Redentor.

Por considerar complexa a manutenção de um educandário exclusivamente feminino, a direção da Fundação Abrigo Cristo Redentor decidiu alterar o projeto inicial que ainda estava em fase de instalação e criar a “Cidade dos Meninos”, um local que aceitava somente crianças desamparadas do sexo masculino. Em algum momento desconhecido da história, passou a aceitar crianças de ambos os sexos. O local possuía 40 pavilhões com capacidade para 50 crianças cada um. Provavelmente, estas instalações nunca foram utilizadas em sua totalidade.

Foi criado, pelo Decreto-Lei nº 9655 de 27/08/1946, o Instituto de Malariologia, no Serviço Nacional de Malária, do Departamento Nacional de Saúde, do Ministério de Educação e Saúde. Em 1947, oito dos 40 pavilhões da Cidade dos Meninos, foram cedidos por empréstimo ao Ministério da Educação e Saúde, para que o Instituto de Malariologia pudesse ser instalado. A malária era endêmica em toda a Baixada Fluminense desde o século XVI e um dos objetivos do grande programa de saneamento iniciado na década de 1930 era interromper o ciclo de transmissão dessa doença na região por meio do controle do mosquito vetor.

A partir de 1940 surgem novos inseticidas que, de acordo com a concepção dominante da época, teriam o poder de eliminar os insetos vetores dos agentes causadores de algumas doenças endêmicas, controlar e erradicar muitas delas. Provavelmente por este fator e pela política de desenvolvimento industrial que se baseava na substituição de importações, o Instituto de Malariologia decidiu construir uma fábrica para a produção local de hexaclorociclohexano (HCH), um inseticida organoclorado também conhecido como BHC. A opção pelo HCH se deu porque o DDT, inseticida de preferência em ações contra vetores de doenças na época, era de fabricação que necessitava de complexidade tecnológica maior que a possibilidade do país. O HCH também tinha a vantagem de ser eficaz ao vetor da Doença de Chagas ao contrário do DDT.

A Fábrica de Inseticidas, inaugurada em 1950, produzia, além do HCH, um emulsificante à base de matérias-primas nacionais em substituição ao similar importado utilizado na preparação do emulsionável de DDT, utilizado no combate aos vetores da malária.

Em 1954, a Fábrica de Inseticidas entrou em processo de desativação progressiva até ser fechada em 1955. Isto se deu porque a mesma tornou-se antieconômica devido às dificuldades operacionais e aumento da oferta de lindano, o isômero gama do HCH, por outras empresas nacionais. Somente foi suspensa a fabricação de HCH, tendo continuado a manipulação do emulsionável de DDT.

Em 1953, foi criado o Ministério da Saúde a partir do desmembramento do Ministério da Educação e Saúde. Em 1956, por ocasião da reestruturação do Ministério da Saúde, o Instituto de Malariologia foi desmembrado no Instituto Nacional de Endemias Rurais e no Serviço de Produtos Profiláticos. Os laboratórios e a fábrica do Serviço de Produtos Profiláticos permaneceram na Cidade dos Meninos e os inseticidas voltaram a ser produzidos.

Em 1958, o Laboratório de Produção de Medicamentos iniciou suas atividades. Lá era possível produzir remédios para suprir a maior parte das necessidades do Ministério da Saúde. Existia, então, um complexo fabril/laboratorial. Reformas foram feitas na antiga Fábrica de Inseticidas para transformá-la em uma moderna instalação produtora de produtos profiláticos que incluía a produção da pasta de DDT.

Enquanto a Fábrica produzia pastas de DDT e HCH, emulsionáveis de DDT, larvicidas (DDT), mosquitocidas (DDT + lindano), rodenticidas (composto 1080 e cianeto de cálcio) para combate às endemias, o Laboratório fabricava diversos medicamentos e água destilada.

Devido a pressões da Fundação Abrigo Cristo Redentor e a questões de ordem administrativa, ocorreu a mudança das instalações do Serviço de Produtos Profiláticos para o Instituto de Manguinhos, incluindo o laboratório de Produção de Medicamentos. Segundo relato de ex-funcionários, com o desmonte da fábrica, o material construtivo existente na Cidade dos Meninos foi aproveitado na construção da nova unidade em Manguinhos.

Em 1962, iniciou-se a devolução à Fundação Abrigo Cristo Redentor dos pavilhões que haviam sido emprestados ao extinto Instituto de Malariologia.

Na década de 1970, a administração da Cidade dos Meninos buscava reforçar o projeto inicial, que era promover a assistência social para menores carentes. Faziam parte da estrutura educacional da Cidade dos Meninos duas escolas públicas e um

complexo escolar da Fundação Abrigo Cristo Redentor, integrado por quatro institutos que, juntos, abrigavam cerca de 450 menores. Em 1990, estes institutos passaram para a Legião Brasileira de Assistência.

Tabela 1.5 – Relação entre as doenças e os produtos fabricados na Fábrica de Produtos Profiláticos (Cidade dos Meninos) para combater seus vetores⁶⁰

Doença	Defensivo	Princípio ativo
Malária	Insetisida	DDT
Febre Amarela	Insetisida	DDT
Filariose	Insetisida	HCH
Peste	Insetisida	HCH/DDT
	Rodenticida	Fluoracetato
Esquistossomose	Moluscocida	Sulfato de cobre
Doença de Chagas	Insetisida	HCH
Leishmaniose	Insetisida	HCH

A partir de acordos firmados com diversas instituições públicas, principalmente com o Instituto Nacional de Previdência Social, foi possível obter recursos para construir outros prédios na Cidade dos Meninos, como um pavilhão para abrigar diversas oficinas, um conjunto educacional com capacidade para 200 crianças, um novo centro médico, odontológico, ambulatorial e de enfermagem, um jardim-de-infância, praça de esportes e dois dormitórios.

Em 1984, o Ministério da Agricultura cancelou todos os registros de DDT e, em 1985, proibiu a comercialização e uso do HCH e outros compostos organoclorados nas atividades agropecuárias, ficando sua utilização restrita ao combate de agentes etiológicos de moléstias no Brasil pela portaria nº 329 de 02/09/1985 do Ministério da Agricultura⁶¹. Esta proibição e limitação do uso foram amplamente divulgadas pela imprensa assim como os efeitos negativos que potencialmente eles tinham sobre a saúde humana. Noticiou-se também que diversos outros países já haviam banido tais substâncias.

Em maio de 1989, meios de comunicação da cidade do Rio de Janeiro^{62, 63, 64} denunciaram a comercialização de um pesticida conhecido como “pó de broca” em uma

feira popular do município de Duque de Caxias⁶. “Pó de broca” é o nome pelo qual o hexaclorociclohexano é conhecido popularmente.

Devido a estas denúncias, as investigações conduzidas pela Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente do Rio de Janeiro (FEEMA) concluíram que o “pó de broca” era proveniente da Cidade dos Meninos e que lá estavam presentes aproximadamente 350 toneladas de HCH grau técnico *in natura*²⁰. Segundo depoimentos de moradores da Cidade dos Meninos, de 1962 a 1989, o pó de broca era comercializado livremente nas feiras e utilizado para combater cupins, ratos e até piolhos, neste caso sendo aplicado diretamente nas cabeças das crianças.

A Defesa Civil do Estado do Rio de Janeiro retirou, em 1989, cerca de 40 toneladas de HCH que foram armazenados em bombonas de 220 litros na Refinaria Duque de Caxias da Petróleo Brasileiro S/A (ReDuc/PETROBRAS).

Em maio de 1990, a FEEMA encaminhou um relatório à Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária, órgão do Ministério da Saúde, traçando um quadro que mostrava a gravidade da situação e indicava estratégias para a solução dos problemas. Entre os problemas estava a situação de abandono da área onde funcionou a Fábrica de Inseticidas, estando os resíduos químicos espalhados numa área descampada de cerca de 13 mil m². Havia residências habitadas, hortas, pomares e criação de animal no local, que passou a ser denominado “área foco principal de contaminação”. Os frutos ali colhidos tinham sabor suspeito e foi registrada a presença de isômeros de HCH nas hortaliças e árvores frutíferas.

A FEEMA propôs medidas de emergência para remover os resíduos químicos e promover sua incineração. Em relação ao solo contaminado, recomendou a construção de uma caixa de concreto selada para sua armazenagem; a cobertura de uma área, com argila compactada, e o monitoramento sistemático do lençol freático para verificação de possível contaminação. Recomendou também a realização de diversos exames para a avaliação da contaminação da população local.

A FIOCRUZ propôs a elaboração de um relatório de impacto ambiental, porém a Comissão Estadual de Controle de Agrotóxicos e outros Biocidas discordou desta proposta e sugeriu a formação de um grupo de trabalho para avaliar todas as propostas encaminhadas para a solução da contaminação na Cidade dos Meninos, em seus aspectos legais, técnicos, orçamentários e políticos, segundo o Ofício nº 0441/91 da Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente.

A Procuradoria-Geral de Justiça do Estado do Rio de Janeiro, em 1990, após ser contatada pela Associação dos Moradores da Cidade dos Meninos, moveu uma ação

contra o Ministério da Saúde (ao qual estava subordinada a Fábrica de Produtos Profiláticos) exigindo o encaminhamento imediato das ações necessárias para a recuperação da área e preservação da saúde da população, incluindo o afastamento desta da área contaminada.

Em resposta à notificação da Procuradoria-Geral de Justiça do estado do Rio de Janeiro, o Ministério da Saúde considerou prematura a evacuação do local e a transferência da população, antes da conclusão da avaliação clínica e laboratorial sobre o grau de contaminação por HCH, de acordo com o Aviso nº 373 de 16/05/1990 do Ministério da Saúde e definiu a FIOCRUZ como órgão técnico a ser consultado nas questões referentes á saúde humana, repassando recursos para que essa instituição executasse, segundo um plano de ação elaborado pelo Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana (CESTEH/ENSP/FIOCRUZ) os procedimentos para tal avaliação.

O plano proposto pelo CESTEH/ENSP/FIOCRUZ era composto por quatro etapas:

- Avaliação da contaminação da população vizinha à área foco principal, sem indicação do número de habitantes ou residências;
- Medidas emergenciais para contenção de resíduos;
- Avaliação do risco do HCH para o meio ambiente e a saúde pública;
- Manejo da contaminação.

A FIOCRUZ realizou um amplo trabalho de levantamento para determinar as concentrações de isômeros de HCH no solo de toda a área da Cidade dos Meninos. Neste estudo, realizado por Oliveira (1994) foram encontradas concentrações residuais dos isômeros α -HCH, β -HCH, δ -HCH e γ -HCH da ordem de milhares de $\mu\text{g}/\text{Kg}$ de solo em distâncias inferiores a 100 m das ruínas da fábrica (chamada área foco) e concentrações de dezenas e centenas de $\mu\text{g}/\text{Kg}$ para distâncias variando de 100 m a 2,5 Km da área foco. No lençol freático, a concentração média dos resíduos dos quatro isômeros do HCH encontrada foi de 0,6 $\mu\text{g}/\text{L}$. Os dados aqui apresentados sugerem que a contaminação da área deve se dar principalmente pelo transporte pelo ar de material particulado que se deposita, seguido pela deposição de HCH volatilizado³⁸.

O CESTEH/ENSP/FIOCRUZ realizou, em 1990, a avaliação de 44 indivíduos que residiam próximo à área foco. As concentrações residuais de HCH encontradas no plasma sanguíneo destes indivíduos foi até 63 vezes maiores que as observadas em indivíduos não expostos, com concentrações de α -HCH variando de 0,16 a 15,67 $\mu\text{g}/\text{L}$ e de 1,09 a 207,30 $\mu\text{g}/\text{L}$ para o β -HCH.

A partir destes estudos, foi decidido realizar uma segunda etapa, realizada em 1993, onde analisaram-se os soros sanguíneos de 180 crianças e adolescentes de 5 a 18 anos de idade que residiam no Abrigo Cristo Redentor. 25% das amostras analisadas acusaram a presença do isômero β -HCH⁶⁵.

Os técnicos da FIOCRUZ reforçaram, em relatório apresentado em 1991, com base em estudo toxicológico de uma amostra da população residente, a solicitação da Procuradoria-Geral em afastar a população residente nas proximidades da área foco principal de contaminação. Porém, até o presente momento, as famílias continuam residindo nos mesmos locais.

Após o término das análises iniciais das amostras de solo, água e sangue, o Ministério da Saúde reconheceu a gravidade da situação e contratou a empresa privada NORTOX S/A com o objetivo de descontaminar a área foco.

A empresa contratada utilizou como metodologia de descontaminação a desidrocloração em meio alcalino dos compostos organoclorados presentes, o que corresponde à perda de HCl pelos compostos clorados iniciais, tendo resultado na formação de diversos compostos intermediários, tais como triclorobenzenos, além de cloreto de cálcio e água conforme mostrado na Figura 1.6³⁹. No entanto, para que a contaminação fosse efetivada, a reação deveria prosseguir com a transformação dos produtos intermediários em dióxido de carbono, água e cloreto de cálcio.

A alcalinidade necessária para a reação deveria ser obtida através da adição de óxido de cálcio (CaO, cal virgem) ao solo contaminado na proporção de 100 a 200 Kg/ton de solo⁶⁶.

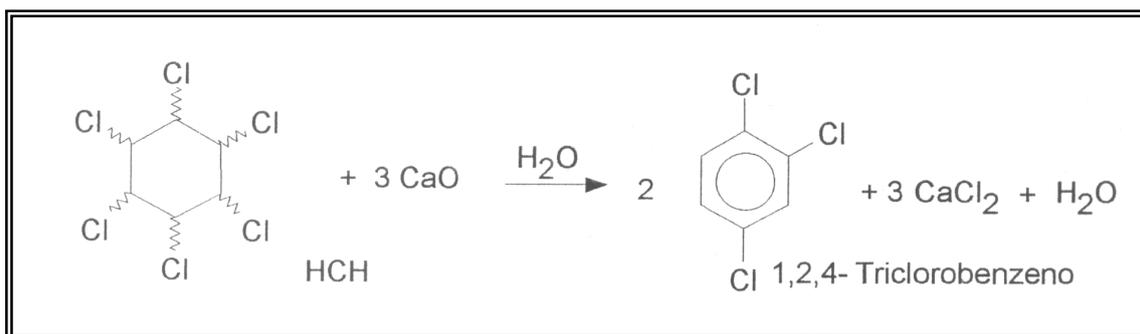


Figura 1.6 – Reação de desidrocloração resultante da metodologia de descontaminação utilizada na Cidade dos Meninos³⁹

Após a adição de CaO, a empresa NORTOX S/A considerou que o tratamento efetuado foi um sucesso, pois análises químicas indicaram a redução de mais de 98% do isômero γ -HCH nos pontos amostrados. Porém, estudo realizado posteriormente concluiu que o tratamento na área foi ineficaz porque os compostos orgânicos inicialmente presentes na área permaneceram em concentrações elevadas³⁹.

A maioria dos estudos realizados na década de 1990 para diagnosticar a contaminação humana e ambiental na Cidade dos Meninos não foi realizada de forma sistemática, ocasionando diagnósticos incompletos. Por iniciativa do Ministério da Saúde e com financiamento deste, foram contratados estudos que visavam à revisão sistemática dos dados já existentes e a coleta de novos dados com o objetivo de completar o diagnóstico de situação da contaminação ambiental e exposição humana aos pesticidas da antiga fábrica¹⁶.

Os resultados destes estudos demonstraram que:

- A contaminação de diversos compartimentos ambientais é mais extensa e mais dispersa do que anteriormente era conhecido e estimado;
- Há uma mistura de concentrações diversas de vários compostos químicos (tabela 1.6);
- As vias de exposição à população estão presentes principalmente pela cadeia alimentar, sendo que os alimentos de origem animal são os mais contaminados (principalmente ovos de galinha e leite de vaca).

A partir destes resultados e considerando o princípio da precaução, a ANVISA e a FUNASA elaboraram e divulgaram uma nota técnica, em 16/01/2002, contendo seis recomendações a serem adotadas frente ao problema da contaminação ambiental e exposição humana no local¹⁶. São elas:

“1. Deve-se proceder, com a maior brevidade possível, a retirada de toda a população residente na área denominada Cidade dos Meninos.

2. O uso do terreno para atividades agropecuárias comerciais ou de subsistência deve ser veementemente proibido, devendo-se proceder, com a maior brevidade possível, a interrupção de todas as atividades produtivas existentes hoje no local. Ressalta-se aqui que a decisão sobre o uso futuro da área após a tratamento da contaminação ambiental deverá prever e manter a proibição ora recomendada, devendo-se eliminar definitivamente o caráter de ocupação rural de toda a área da Cidade dos Meninos.

3. Deve-se proceder, com a maior brevidade possível, o fechamento de todos os poços artesanais da região.

4. Deve-se realizar imediata barreira física que inviabilize o fluxo de pessoas e espécimes sem o devido consentimento das autoridades competentes.

5. Deve-se proceder ao monitoramento das condições de saúde da população exposta segundo recomendações da Comissão Técnica Assessora ao Ministério da Saúde a ser criada brevemente e que contará com especialistas renomados nacionalmente nas áreas de Clínica Médica (contemplando, dentre outras, as especialidades de Oncologia e Endocrinologia), Toxicologia e Epidemiologia.

6. Deve-se finalizar o diagnóstico da contaminação ambiental visando à adoção de procedimentos de remediação/descontaminação das áreas e dos materiais contaminados.”

A partir destas recomendações foi elaborado um relatório intitulado “Exposição Humana a Resíduos Organoclorados na Cidade dos Meninos, Município Duque de Caxias, Rio de Janeiro” (2002) com o objetivo de atender à quinta das recomendações.

Dentre as conclusões deste relatório, pode-se destacar:

- Os resíduos organoclorados provenientes da antiga fábrica de pesticidas da Cidade dos Meninos concentram-se no foco principal e em focos secundários. Os focos secundários encontram-se dispersos no ambiente, principalmente no leito da estrada da Camboaba, na Igreja Evangélica e em residências e suas imediações;
- Os compostos químicos HCH e seus isômeros, DDT e seus metabólitos, clorofenóis, clorobenzenos, dioxinas e furanos foram identificados nos compartimentos ambientais em níveis que podem causar dano ao ambiente e/ou saúde.

Atualmente, encontra-se aguardando parecer da Comissões de Trabalho, de Administração e Serviço Público (CTASP), o projeto de Lei PL-3034/2004 (anexo 1) que autoriza a União a conceder indenização por danos morais e materiais aos ocupantes de imóveis residenciais a ela pertencentes, na localidade denominada "Cidade dos Meninos", que tenham sido expostos a compostos organoclorados. Somente após a retirada dos moradores terá início a descontaminação da área.

Tabela 1.6 - Lista de possíveis compostos organoclorados existentes no solo da área contaminada em “Cidade dos Meninos” (oriundos da produção, manipulação, processos de degradação, reações cruzadas e impurezas de síntese)⁶⁷

α -HCH	pp'-DDT	Hexaclorobenzeno
β -HCH	op'-DDD	Monoclorobenzeno
γ -HCH	op'-DDD	Diclorobenzenos
δ -HCH	op'-DDE	diclorofenol
ϵ -HCH	pp'-DDE	Monoclorofenol
γ -pentaclorociclohexeno	Pentacloroanisóis	Tetraclorociclohexeno
Benzeno	Tetraclorofenol	Triclorobenzeno
Dibenzo furanos policlorados	Hexaclorociclohexeno	Difenilas policloradas
Dibenzo-p-dioxinas	Hexaclorociclohexenol	Pentaclorobenzeno
Diclorociclohexadieno	Heptaclorobciclohexano	Tricloroanisóis
Triclorobenzenos	Difenil-éteres policlorados	tetraclorobenzenos

Devido à necessidade de desenvolver uma metodologia eficaz para o tratamento do solo da Cidade dos Meninos mesmo após a remoção da população residente no local e ao fato da técnica desenvolvida por Higarashi¹⁰ ter se mostrado eficiente para os pesticidas Torton®, Diuron e Pentaclorofenol, faz-se necessário um estudo sobre o comportamento do hexaclorociclohexano frente ao catalisador dióxido de titânio para indicar se esta técnica é ou não viável no tratamento do solo da Cidade dos Meninos.

2 - Objetivo

2.1 – Objetivo Geral

Avaliação da aplicabilidade do dióxido de titânio como agente para a degradação de hexaclorociclohexano no solo.

2.2 – Objetivos Específicos

Aplicação da fotocatalise na descontaminação de amostras de solos contaminados por hexaclorociclohexano provenientes da Cidade dos Meninos e comparação com estudo em solo referência.

Aplicação da fotocatalise para degradação dos compostos HCB, Heptacloro, Aldrin, Dieldrin, p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT, Metoxicloro e Mirex presentes no solo da Cidade dos Meninos.

3 – Parte Experimental

Entendendo que o solo da Cidade dos Meninos está contaminado de diversos compostos organoclorados devido à adição de CaO e à degradação natural do HCH além dos isômeros de HCH (tabela 1.6), foi decidido realizar um estudo inicial sobre o comportamento de alguns destes compostos frente ao dióxido de titânio. Devido a isto e a possibilidade do cromatógrafo utilizado identificar, através da utilização de padrões, alguns outros compostos, as análises foram realizadas visando identificar e quantificar os demais compostos possíveis, tendo em vista a limitação do método utilizado e dos padrões disponíveis no Laboratório de Toxicologia do CESTE/ENSP/FIOCRUZ.

Os compostos possíveis de serem analisados foram: HCB, Heptacloro, Aldrin, Dieldrin, p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT, Metoxicloro e Mirex.

3.1 – Equipamentos, materiais, reagentes, gases e padrões analíticos

3.1.1 – Reagentes, gases e padrões analíticos

Acetona grau resíduo de pesticida (RP) Omnisolv

Padrão Analítico Accustandard Inc. α -HCH lote 0911942-B

Padrão Analítico Accustandard Inc. β -HCH lote 1987-B-2

Padrão Analítico Accustandard Inc. δ -HCH lote 010214LB-AC

Padrão Analítico Accustandard Inc. γ -HCH lote 5-969-A

Padrão Analítico FLUKA HCB Lote: 313916/1

Padrão Analítico Accustandard Inc Heptacloro lote: 990712LB-1

Padrão Analítico Accustandard Inc Aldrin lote: 950614-AC-1

Padrão Analítico Accustandard Inc Dieldrin: lote: 010320LB-AC

Padrão Analítico Accustandard Inc p,p'-DDE lote: 071200MT-AC

Padrão Analítico Accustandard Inc p,p'-DDD lote: 106G

Padrão Analítico Accustandard Inc p,p'-DDT lote: 940331-D

Padrão Analítico Accustandard Inc Mirex lote: 11061

Dióxido de Titânio P-25 P.A. 50 m².g⁻¹ de área superficial Degussa

Hexano grau resíduo de pesticida (RP) Omnisolv

Sulfato de sódio anidro Merck

Detergente para limpeza de vidraria Extran® neutro Merck

Nitrogênio ultrapuro

3.1.2 – Equipamentos e materiais

Reator com luz artificial (figuras 3.1 e 3.2)

Cromatógrafo a gás Agilent 6890

Coluna capilar HP-5 (5% de fenil metilsiloxano)

GPS II Plus Garmin

Radiômetro com detector em $\lambda=365$ nm Cole-Parmer

Ultrassom Branson 5210

Desionizador de água (Milli-Q) Millipore

Peneira Granulométrica Bertel abertura mm/ μ m: 2,00 USS/ASTM: 10 Tyler/Mesh: 9

Balança Analítica METTLER AE200 resolução: 0,1 mg

Trado tipo holandês

Colunas descartáveis para extração Bakerbond speTM Florisil® (MgO.3,6SiO₂)

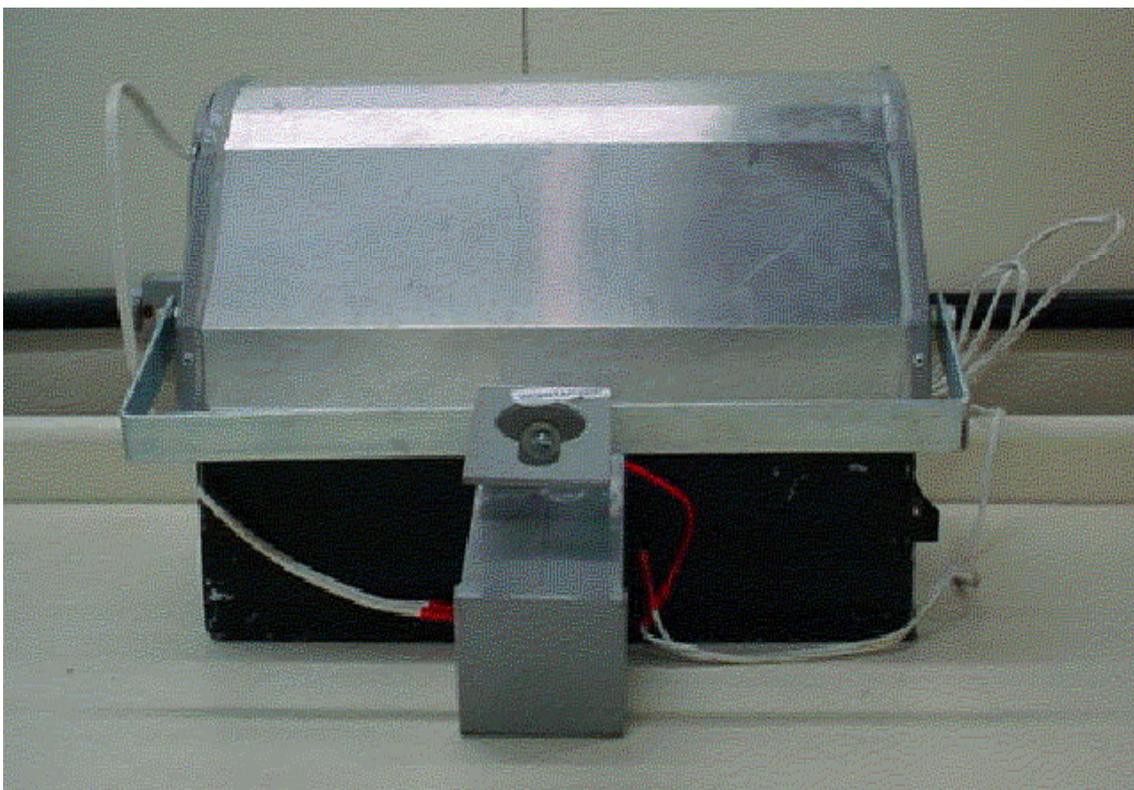


Figura 3.1 – Reator com lâmpada de mercúrio

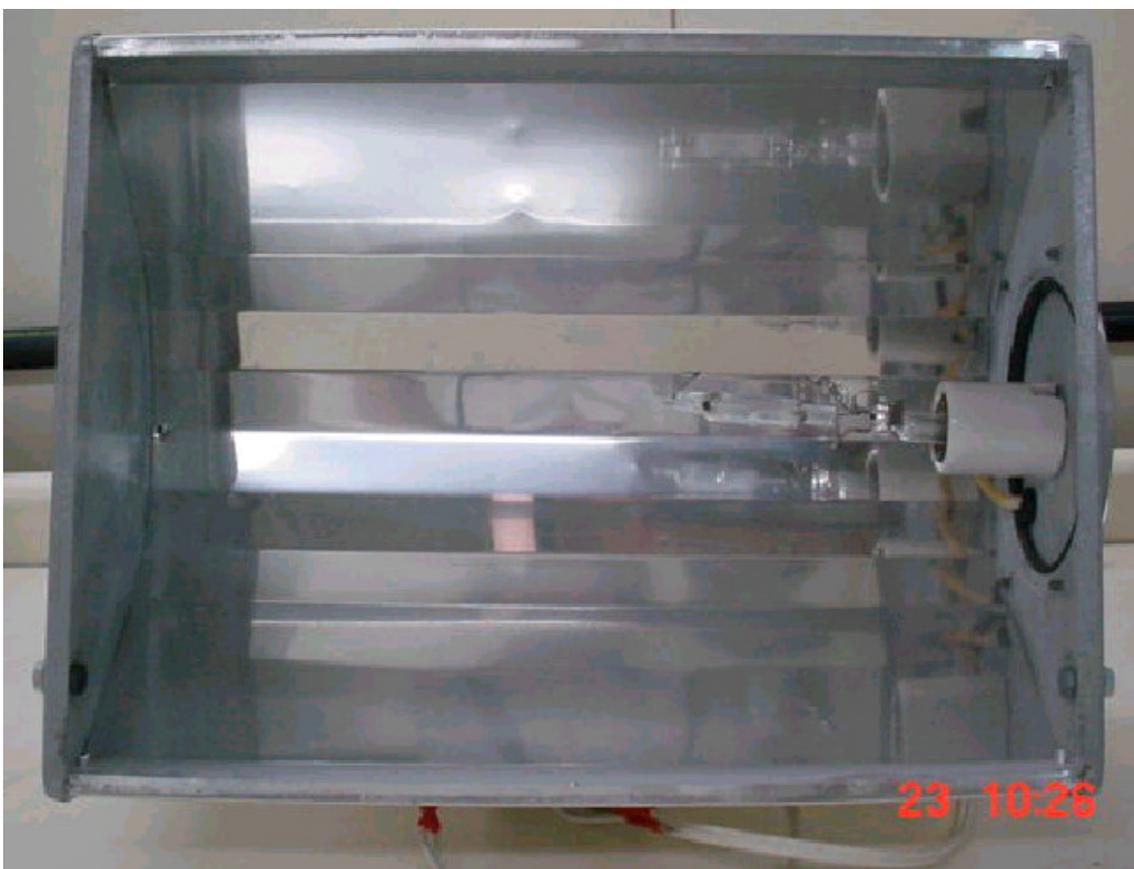


Figura 3.2 – Parte interna do reator com lâmpada de mercúrio

3.2 – Amostragem: definição dos pontos de amostragem e coleta de amostras de solo

Foi amostrado solo da Floresta da Tijuca, pois o mesmo não possui histórico de contaminação para servir como referência nos estudos e testar a aplicabilidade do dióxido de titânio como agente para a degradação de hexaclorociclohexano no solo. Este solo foi escolhido a partir de estudos anteriores^{6, 20}.

Foi coletada também amostra de um ponto na área “foco” da Cidade dos Meninos (figura 3.3), onde houve a adição de CaO. Como não há interesse em quantificar a área estudada, mas sim verificar a eficiência de uma alternativa de descontaminação, não foi elaborado um esquema de amostragem. O ponto de amostragem foi escolhido a partir de estudo anterior²⁰.

Antes da coleta de solo, o trado foi limpo com acetona grau resíduo de pesticida (RP).

O solo coletado, tanto na Floresta da Tijuca quanto na Cidade dos Meninos, foi caracterizado como superficial, tendo a profundidade da amostragem de 0 a 20 cm devido a este ser considerado o de maior potencial de contaminação através da absorção pelas vias oral, dérmica e respiratória⁶⁸.

As amostras de solo superficial foram coletadas utilizando-se trado tipo holandês. Foram retirados cerca de 700 gramas de amostra de cada ponto de amostragem. As amostras coletadas foram retiradas do trado, embaladas em papel alumínio, identificadas com etiquetas, acondicionadas em sacos de polietileno e transportadas para o laboratório do CESTEH/ENSP/FIOCRUZ para posterior análise.

Todos os pontos coletados foram identificados através do GPS (Tabela 3.1) para que seja possível a realização de novas coletas nos mesmos pontos, caso necessário.

Tabela 3.1 – Localização dos locais de coleta de amostras de solo através do GPS

<i>Amostra</i>	<i>Latitude (S)</i>	<i>Longitude (WO)</i>
Floresta da Tijuca (FT)	22°57'29,1''	43°15'22,1''
Cidade dos Meninos – área foco (CM)	22°41'15,0''	43°19'24,5''



Figura 3.3 - Área “foco”

3.3 – Caracterização das amostras de solo

O solo da Cidade dos Meninos já havia sido caracterizado anteriormente, em seus principais parâmetros físico-químicos, tais como granulometria, composição mineralógica, pH, conteúdo de matéria orgânica e macronutrientes^{20, 39}. Porém, a EMBRAPA Solos, gentilmente, realizou novos ensaios para alguns parâmetros a fim de que seja possível comparar os resultados do solo da Cidade dos Meninos com o solo da Floresta da Tijuca. Os resultados obtidos estão na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Caracterização das amostras de solo

Amostra	FT	CM
pH (cmol _c /Kg)	4,4	7,7
CTC (cmol _c /Kg)	6,9	23,6
C. Org. (g/Kg)	12,6	5,9
Areia (g/Kg)	740	580
Silte (g/Kg)	140	280
Argila (g/Kg)	120	140

3.4 –Preparo das amostras de solo coletadas

As amostras de solo foram colocadas em tabuleiro forrado com papel Kraft para secar por 10 dias. As amostras ficaram cobertas por papel alumínio neste período para evitar a sua exposição ao sol e/ou possível contaminação. Após este período, as amostras foram, uma a uma, homogeneizadas e peneiradas em peneira de 2 mm para remoção de pedras. Terminado o peneiramento, as amostras foram colocadas em papel alumínio, identificadas com etiqueta e guardadas ao abrigo da luz.

Após o processamento de cada amostra, todo o material utilizado foi limpo com detergente Extran® por três vezes, enxaguado com água corrente e água Milli-Q. O último enxágüe foi com acetona grau resíduo de pesticida (RP).

Diversos trabalhos prevêm que o solo deve ser moído para que os grãos tornem-se menores e maior seja a superfície de contato do solo. Porém, este trabalho tem o objetivo de propor uma alternativa efetiva de descontaminação do solo e a moagem de todo o solo contaminado na Cidade dos Meninos tornaria este processo muito caro e demorado, inviabilizando completamente esta técnica. Por isso, foi utilizado somente o peneiramento, com o objetivo de remover as pedras maiores.

3.5 - Preparo dos padrões

3.5.1 - Padrões dos isômeros α , β , δ e γ do HCH

As soluções padrão foram preparadas a partir de padrões analíticos fornecidos pela *AccuStandard Inc.*.

Inicialmente, foram preparadas soluções estoque de cada isômero (α -, β -, δ - e γ -) do HCH isoladamente, com concentrações de aproximadamente 100 mg/L em n-hexano RP. No preparo do β -HCH utilizou-se cerca de 1 mL de acetona para favorecer a solubilização total deste isômero em virtude do mesmo ser pouco solúvel em n-hexano.

Para realização do estudo de linearidade das curvas, foram preparadas novas soluções-padrão mistas a partir da solução mista mais concentrada. Essas soluções foram utilizadas para a confecção das curvas de calibração de cada isômero do HCH. As sete soluções-padrão mistas tinham as seguintes concentrações: 0,4 mg/L, 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L e 20 mg/L de cada composto estudado, pois as amostras de solo da área foco apresentam concentrações muito elevadas de hexaclorociclohexano.

3.5.2 - Padrões dos demais compostos estudados (*HCB, heptacloro, aldrin, dieldrin, p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT e mirex*)

Inicialmente, foram preparadas soluções estoque de cada composto estudado isoladamente, com concentrações de aproximadamente 100 mg/L em n-hexano RP.

A partir destas soluções estoque, foi preparada, por diluição com n-hexano RP, solução mista com todos os compostos acima citados com concentração de aproximadamente 1 mg/L de cada composto.

Para realização do estudo de linearidade das curvas, foram preparadas novas soluções-padrão mistas a partir da solução mista mais concentrada. Essas soluções foram utilizadas para a confecção das curvas de calibração de cada composto. As sete soluções-padrão mistas tinham as seguintes concentrações: 01 μ g/L, 05 μ g/L, 10 μ g/L, 25 μ g/L, 50 μ g/L, 75 μ g/L e 100 μ g/L de cada composto estudado.

3.6 -- Preparação das amostras para a fotodegradação de HCH no solo

O procedimento de preparação das amostras para o solo referência e o solo da Cidade dos Meninos (CM) foi o mesmo, excetuando-se a etapa de contaminação do solo, realizada somente no solo referência coletado na Floresta da Tijuca (FT).

Os experimentos foram realizados utilizando-se alíquotas de 50,0 g de cada amostra de solo em placa de Petri com área de aproximadamente 78,54 cm². A camada de solo apresentou cerca de 1 cm de profundidade.

Em estudo anterior realizado por Dominguez²⁵, o método adotado para contaminação do solo consistia em cobrir 10 g de solo com 50 mL de hexano em um balão de vidro próprio para homogeneização de sólidos e adicionar, a esta amostra, um volume definido de solução-padrão, deixando a mesma em repouso por 48 horas e levando ao rotavapor para retirada do solvente até restarem poucos mL e, depois, à secura em atmosfera de N₂. Em estudo feito por Higarashi¹⁰ para descontaminação de solos através da utilização de TiO₂ como catalisador, a contaminação do solo foi realizada espalhando-se o pesticida uniformemente com pipeta sobre as placas com 50 g de solo. Foi adotada, neste trabalho, a forma de contaminação utilizada por Higarashi¹⁰, devido a grande quantidade de solo a ser utilizada. Para isto, placas contendo solo da Floresta da Tijuca foram pesadas e contaminadas com padrões de hexaclorociclohexano (isômeros α -, β -, δ - e γ - do HCH) a fim de obter concentração de 10 mg/Kg de cada padrão. A contaminação foi feita utilizando-se 05 mL do padrão de 100mg/L de cada isômero do HCH. Foram pesadas placas contendo solo contaminado área “foco” da Cidade dos Meninos.

Tanto na amostra proveniente da Floresta da Tijuca quanto na da Cidade dos Meninos foram realizados experimentos para testar a influência da concentração de TiO₂ e da umidade na fotodegradação catalítica do pesticida no solo. Estes experimentos foram realizados com o objetivo de determinar a melhor condição de degradação para os estudos futuros. O teste de influência da umidade foi realizado porque acredita-se que a umidade possa ter importância fundamental no processo de destruição fotocatalítica dos pesticidas. A água pode funcionar como facilitadora no mecanismo de transferência das moléculas adsorvidas pelo solo para a superfície do catalisador e as moléculas de água podem sofrer oxidação na superfície do mesmo, formando radicais hidroxila, e auxiliando no processo de destruição das moléculas do pesticida.

Para o teste de influência da concentração do catalisador TiO_2 , foram analisadas três placas de cada tipo de solo, sendo adicionado o catalisador TiO_2 nas concentrações 1%, 2% e 3% (m/m).

Para o teste de influência da umidade, adicionou-se H_2O na concentração 10% (m/m) em duas placas, uma contendo solo da Floresta da Tijuca e outra com solo da Cidade dos Meninos, ambas com TiO_2 na concentração 2%.

Foi colocada ao abrigo de luz uma amostra de solo da Floresta da Tijuca para a verificação da degradação do pesticida através da utilização do TiO_2 na ausência de luz.

Uma placa de solo da Floresta da tijuca foi exposta à radiação na ausência do catalisador TiO_2 para verificar a influência do mesmo na degradação do pesticida.

Antes das placas serem expostas à radiação, foram coletadas alíquotas de 3,0 g de solo de cada placa (t_0).

As amostras de solo da Floresta da Tijuca foram expostas à radiação artificial por 66 horas para os experimentos de influência da concentração de pesticida, da concentração de TiO_2 e da umidade na fotodegradação catalítica do pesticida no solo. Antes de cada coleta, o solo contido em cada placa de Petri era homogeneizado. Após o tempo de exposição à radiação eram coletadas amostras de 3,0 g de solo de cada placa (t_1).

As amostras de solo da Cidade dos Meninos também foram expostas à radiação artificial para os experimentos de influência da concentração de pesticida, da concentração de TiO_2 e da umidade na fotodegradação catalítica do pesticida no solo. O tempo de exposição à radiação foi de 499 horas (t_3), tendo sido coletadas amostras após 163 (t_1) e 355 horas (t_2). Antes de cada coleta, o solo contido em cada placa de Petri era homogeneizado.

A intensidade de radiação solar, dada em $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ no comprimento de onda 365 nm, foi monitorada através de um radiômetro com λ de 365 nm. As medidas foram realizadas na horizontal. O valor médio de radiação foi de $2,41 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

As amostras coletadas passaram por um processo de extração dos isômeros α , β , γ e δ -HCH do solo e analisadas através de cromatografia gasosa.



Figura 3.4 – Amostras de solo na bandeja do reator

3.7 - Extração dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH e dos compostos HCB, heptacloro, aldrin, dieldrin, p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT, metoxicloro e mirex da matriz de solo, purificação e concentração destes extratos

São várias as técnicas de extração, dentre elas: extração por Soxhlet, agitação, sonicação, dispersão mecânica por alta frequência e destilação por arraste de vapor⁶⁹.

Vários solventes podem ser utilizados para extrair os pesticidas das matrizes de solo, como por exemplo: metanol, acetonitrila, acetona, ou misturas aquosas de solventes. O solvente (ou mistura deles) escolhido deve extrair eficientemente os compostos de interesse e minimizar a extração de interferentes²⁵.

Neste estudo, a extração foi realizada adicionando-se 2,00 mL da solução extratora acetona:hexano (20:80) à 1,0 g da amostra de solo. Esta mistura foi agitada por 2 minutos e colocada em ultrassom por 15 minutos. Antes da agitação foi adicionado em cada tubo 0,1 g de sulfato de sódio anidro com o objetivo de reter a umidade possivelmente presente. O sobrenadante ou extrato foi transferido para outro tubo. Este procedimento foi realizado três vezes.

A purificação foi realizada através da passagem do extrato obtido por colunas descartáveis com leito de Florisil®.

A fase sólida da coluna retém impurezas de características polares da amostra, tais como os ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e substâncias que apresentam hidroxilas fenólicas – compostos presentes na matéria orgânica do solo³⁶. Os pesticidas não ficam retidos na fase sólida da coluna.

A eluição dos isômeros de HCH da coluna foi realizada com Hexano P.A..

Os extratos finais obtidos foram transferidos para vials de vidro âmbar com tampa de teflon e estocados no freezer, para posterior análise cromatográfica.

3.8 - Determinação dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH e dos compostos HCB, heptacloro, aldrin, dieldrin, p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT e mirex

Para a análise dos compostos α -, β -, γ - e δ -HCH, HCB, heptacloro, aldrin, dieldrin, p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT e mirex foram feitas as seguintes etapas:

1. Estudo da linearidade das curvas de calibração para os compostos estudados;
2. Análise e quantificação dos compostos organoclorados de interesse nas amostras de solo da Floresta da Tijuca (FT) e da área foco da Cidade dos Meninos(CM).

3.8.1 – Condições Cromatográficas

Os isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH foram separados, identificados e quantificados por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons, nas condições de análise descritas na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Condições de análise cromatográfica

<i>Parâmetro</i>	<i>Condição estabelecida</i>
Coluna capilar	HP-5, com 30m de comprimento, 0,25 μ m de espessura de filme e 0,32 mm de diâmetro interno.
Tempo total de corrida	70 minutos
Fluxo na coluna	1 mL.min ⁻¹
Pressão na coluna	6,36 psi
Temperatura do injetor	240 °C
Modo de injeção	Splitless com pulso de pressão de 25 psi
Volume de injeção	1 μ L
Detector	Captura de elétrons
Temperatura do detector	300 °C
Fluxo do make-up	60 mL.min ⁻¹

A programação da temperatura do forno encontra-se na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – programação de temperatura do forno do cromatógrafo

<i>Temperatura</i>	<i>Rampa</i>
110°C	3°C/min
168°C	1,5°C/min
230°C	60°C/min
280°C	-

3.8.2 - Curvas de calibração para os isômeros α , β , δ e γ do HCH

Foram preparadas quatro curvas de calibração (uma para cada isômero) para os isômeros α -, β -, δ - e γ - do HCH diluídos em n-hexano. Para a elaboração das curvas foram utilizadas as soluções-padrão nas concentrações 0,4, 01, 05, 10 e 20 mg/L. As curvas de calibração foram consideradas adequadas ao sistema quando apresentavam um coeficiente de linearidade de 0,99 para cada isômero estudado.

3.8.3 - Curvas de calibração para demais compostos estudados

Foi preparada uma curva de calibração para cada composto estudado (HCB, heptacloro, aldrin, dieldrin, p,p'-DDD, p,p'-DDE, p,p'-DDT e mirex), totalizando oito curvas. Para a elaboração das curvas foram utilizadas as soluções-padrão nas concentrações 01, 05, 10, 25, 50, 75 e 100 $\mu\text{g/L}$ de cada composto estudado.

As curvas de calibração foram consideradas adequadas ao sistema quando apresentavam um coeficiente de linearidade de 0,99 para cada composto estudado.

3.8.4 - Análise e quantificação dos compostos organoclorados de interesse nas amostras de solo da Floresta da Tijuca e da área foco da Cidade dos Meninos (CM)

As amostras foram analisadas utilizando-se as faixas de linearidade previamente estabelecidas nas seções 3.5.1 e 3.5.2 como referência para as diluições. O sistema cromatográfico foi calibrado a cada dia de análise.

A quantificação foi feita por padronização externa, utilizando as curvas de calibração.

O resultado de cada amostra injetada foi calculado e expresso em mg/Kg utilizando-se a expressão abaixo:

$$\text{mg/Kg} = \frac{n \times V_f}{\text{p.a}}$$

Onde:

n = concentração do analito encontrada através da curva de calibração ($\mu\text{g/mL}$)

V_f = volume final da amostra (mL)

p.a. = peso da amostra (Kg)

4 – Resultados e Discussão

Há grande interesse por estudos sobre uma alternativa eficaz de descontaminação do solo da Cidade dos Meninos, visto que há uma grande carência nesta área. A fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada na descontaminação de efluentes líquidos e gasosos, com resultados bastante satisfatórios. Porém, em matrizes sólidas, ela tem sido pouco estudada provavelmente pela dificuldade da luz em penetrar no solo. Higarashi⁴ propôs uma nova alternativa para a descontaminação de matrizes sólidas através da fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como semicondutor.

A maioria dos trabalhos publicados nesta área preocupa-se com os riscos de contaminação dos lençóis freáticos. Porém os resultados do trabalho de Barreto⁴² mostram que o solo da Cidade dos Meninos, especialmente na parte central da antiga Fábrica (baixas permeabilidade e condutividade hidráulicas) não favorece uma propagação da contaminação dos isômeros de HCH em profundidade, sendo a maior parte deste sorvida no solo⁴². Borges concluiu, em estudo sobre a contaminação das águas subterrâneas da Cidade dos Meninos, que os quatro isômeros do HCH, particularmente o γ -HCH, têm baixa mobilidade naquele solo. Os ensaios realizados sugerem que o isômero α -HCH, de maior mobilidade, não havia alcançado, no subsolo, distâncias maiores que poucos metros a partir da fonte, ao longo dos 40 anos de existência do depósito. Neste caso, o HCH tende a permanecer na camada superficial do solo por um período relativamente longo, contaminando pastagens, vegetais e atingir os corpos d'água superficiais, demonstrando assim a necessidade imediata de se estudar um processo eficaz e economicamente viável para a descontaminação deste solo³⁸.

4.1 – Valores de recuperação dos isômeros α , β , γ e δ -HCH no solo de referência

A tabela 4.1 mostra os resultados obtidos dos testes de verificação da recuperação dos isômeros α , β , γ e δ -HCH no solo da Floresta da Tijuca (solo de referência).

Tabela 4.1 –Valores de recuperação (%) e coeficiente de variação (CV) para os isômeros α , β , γ e δ -HCH

Composto	%	CV
α -HCH	75	1,0
β -HCH	52	0,5
γ -HCH	63	0,8
δ -HCH	102	1,1

Observa-se que os valores de recuperação variam de 52 a 102%, de acordo com o isômero estudado. Os valores de recuperação obtidos por Dominguez²⁵, em estudo de recuperação dos isômeros de HCH em solo da Floresta da Tijuca, variaram de 81 a 97%, dependendo da concentração do padrão e do isômero estudado.

A elevada diferença entre os resultados deste estudo e o realizado por Dominguez (2001) deve-se, principalmente, aos seguintes fatores:

- Neste estudo, o solo não foi macerado e peneirado para que fosse possível avaliar a sua capacidade de descontaminação de forma tornar o processo de fotocatalise viável economicamente.
- Diferença no método de contaminação das amostras, pois devido à grande quantidade de solo a ser contaminada neste estudo não foi possível a contaminação seguindo metodologia semelhante à utilizada por Dominguez
- A concentração utilizada neste estudo, 10 mg/Kg de solo para cada padrão analisado, é muito maior que a concentração máxima (100 μ g/Kg) estudada por Dominguez (2001).

Extrações que obtêm valores de recuperação acima de 85% são consideradas aceitáveis devido ao fato do solo ser uma matriz extremamente complexa⁷⁰. Embora os isômeros α , β e γ -HCH tenham apresentado valores de recuperação abaixo de 85%, para este estudo foi considerado satisfatório tendo em vista que seu objetivo é verificar a ocorrência ou não da fotocatalise. Será levada em conta apenas a diferença obtida entre a concentração de HCH no solo antes e após a exposição das placas à radiação.

4.2 – Utilização do TiO₂ como fotocatalisador

A figura 4.1 mostra a variação das concentrações dos isômeros α , β , γ e δ -HCH no solo da Floresta da Tijuca antes de submeter às amostras ao processo de fotocatalise e após 66 h de exposição à radiação, estando uma das placas com o catalisador TiO₂ na concentração 2% (m/m) e a outra isenta de TiO₂. A taxa de degradação é expressa por C_f/C_i , onde C_i corresponde a concentração de contaminante antes da realização dos experimentos e C_f corresponde à concentração de contaminante após o tempo t.

Para os isômeros α e γ -HCH, verifica-se que há uma diminuição nas suas concentrações após o período de exposição à radiação. Porém as concentrações dos isômeros β e δ -HCH sofrem ligeiro acréscimo neste mesmo período de tempo. Este fato sugere, a princípio, que estes dois isômeros não sofrem degradação através deste processo ou que o tempo de exposição ao catalisador foi muito curto. Para confirmar estas hipóteses, novos experimentos com períodos mais longos de exposição à radiação se fazem necessários.

A baixa taxa de degradação no solo da Floresta da Tijuca pode ter sido ocasionada pela elevada concentração de matéria orgânica. A matéria orgânica presente no solo compete com o pesticida pelos radicais responsáveis pela degradação, fazendo com que estes sejam consumidos mais rapidamente¹⁰.

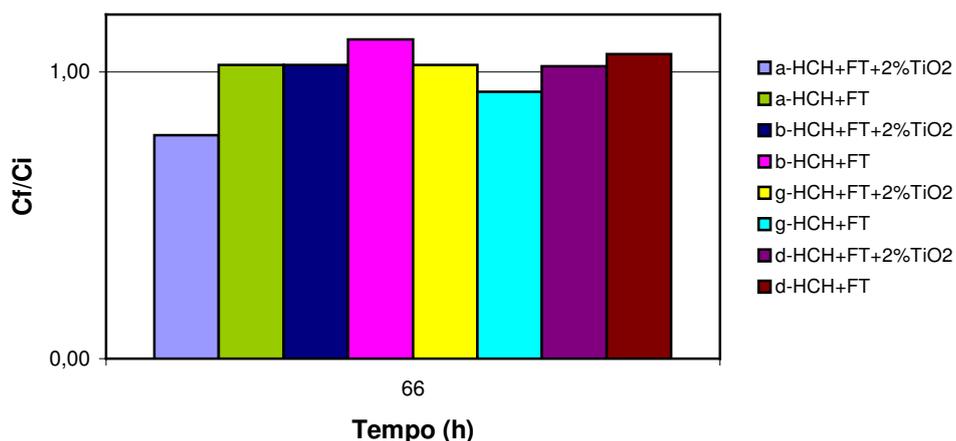


Figura 4.1 - Comparação entre as taxas de degradação dos isômeros α , β , γ e δ -HCH com adição de 2% de TiO₂ e na ausência dele, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

Em experimento realizado no solo da Cidade dos Meninos, inicialmente há um aumento nas concentrações dos isômeros β e δ -HCH e depois há uma redução destas concentrações. Isto se deve ao fato que o solo proveniente da Cidade dos Meninos

apresenta características mais complexas, pois está contaminado com uma série de outros compostos conforme citado na tabela 1.6. Isto provoca um comportamento adverso do esperado como será visto nas próximas seções.

4.3 – Influência da concentração do catalisador TiO₂

4.3.1 – Isômero α -HCH

A figura 4.2 mostra o comportamento do isômero α -HCH presente no solo da Floresta da Tijuca frente à fotocatalise utilizando o semicondutor TiO₂ nas concentrações de 1%, 2% e 3% (m/m) de catalisador durante 66 h de exposição. A concentração do isômero α -HCH sofreu redução de 1%, 22% e 36%, respectivamente, indicando que quanto maior a concentração do catalisador TiO₂ maior a eficiência da fotocatalise.

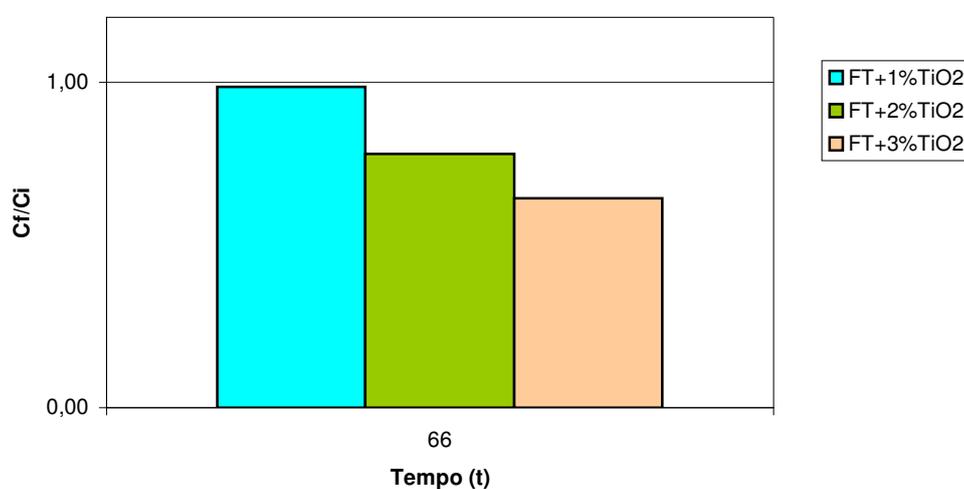


Figura 4.2 - Influência da concentração de TiO₂ na taxa de fotodegradação do isômero α -HCH no solo da Floresta da Tijuca, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

Os resultados obtidos com experimento semelhante no solo da Cidade dos Meninos indicam que o processo de degradação do isômero α -HCH neste caso é mais lento. Eles estão representados na figura 4.3. Observa-se que, após 163 h (t_1), o isômero α -HCH tem suas concentrações diminuídas nas placas com 1% e 2% de catalisador e houve um aumento de sua concentração na placa com 3% de catalisador. A concentração de α -HCH nas placas continua em declínio e as amostras coletadas com 355 h (t_2) apresentaram decréscimo de 33%, 22% e 32% para as concentrações de 1%, 2% e 3%, respectivamente. As concentrações de α -HCH após 499 h (t_3) mostraram-se pouco alteradas em relação ao t_2 , com diminuição de 38%, 27% e 33% em relação ao t_0 .

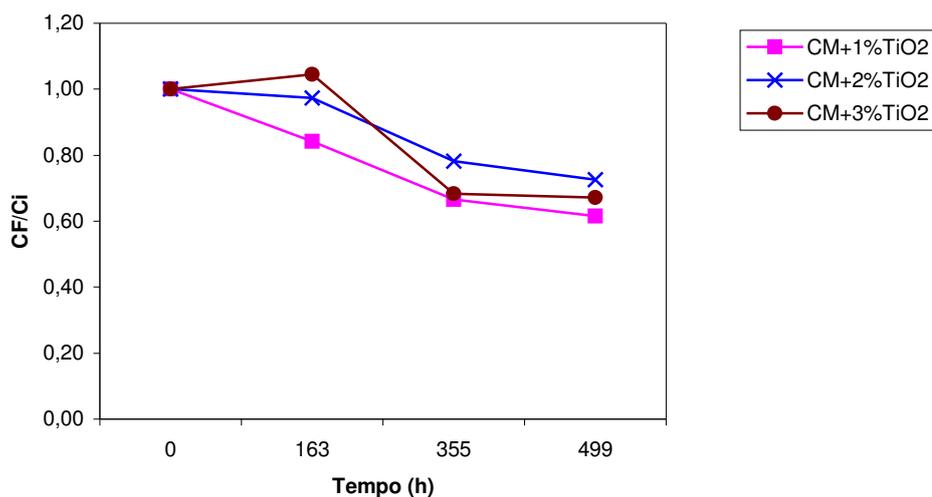


Figura 4.3 – Influência da concentração de TiO_2 na taxa de fotodegradação do isômero α -HCH no solo da Cidade dos Meninos, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

4.3.2 – Isômero β -HCH

O isômero β -HCH presente no solo da Floresta da Tijuca não sofreu degradação após 66 h de exposição à radiação, tendo apresentado valores finais de concentração mais elevados que os valores iniciais (t_0) para as concentrações de 1% e 2% de catalisador. Houve uma ligeira redução de 5% na concentração do isômero β -HCH ao utilizar 3% de TiO_2 . A figura 4.4 mostra a variação na concentração de β -HCH nas diferentes concentrações de TiO_2 .

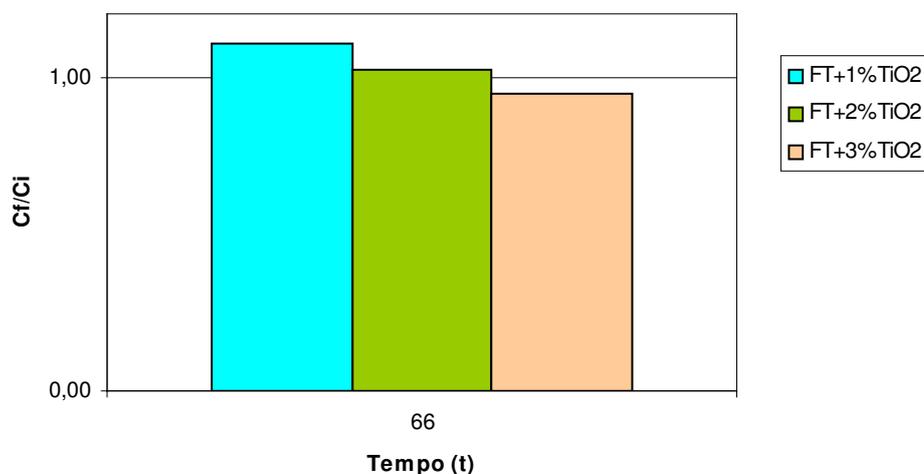


Figura 4.4 - Influência da concentração de TiO_2 na taxa de fotodegradação do isômero β -HCH no solo da Floresta da Tijuca, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

O comportamento do isômero β -HCH presente no solo da Cidade dos Meninos foi muito diferente do esperado inicialmente, conforme pode ser visto na figura 4.5. Em t_1 , a concentração do isômero β -HCH aumenta de cerca de 4 vezes se comparada a t_0 para as concentrações de 1% e 2% de TiO_2 e há um aumento de 6 vezes na sua concentração inicial para a concentração de 3% de TiO_2 . As concentrações das placas com 1% e 2% de TiO_2 continuam elevadas em t_2 , apresentando concentrações 5 vezes mais elevadas que em t_0 . Na placa com adição de 3% de catalisador TiO_2 há redução em relação a t_1 , porém ainda muito elevadas em relação a t_0 . As concentrações do isômero β -HCH continuam elevadas em t_3 , tendo todas as placas apresentando concentrações 4 vezes maiores que em t_0 . Isto indica que, neste caso, está ocorrendo formação do isômero β -HCH. Sendo o isômero β -HCH o mais estável dos quatro, é possível que os demais se convertam nele antes de serem degradados. Este seria um dos motivos para explicar o porquê do aumento de sua concentração durante a reação. Outro fator a ser considerado é que algum composto formado a partir do processo fotocatalítico possua o mesmo tempo de retenção que o β -HCH. Para melhor estudar esta possibilidade se faz necessária a utilização de um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de massas.

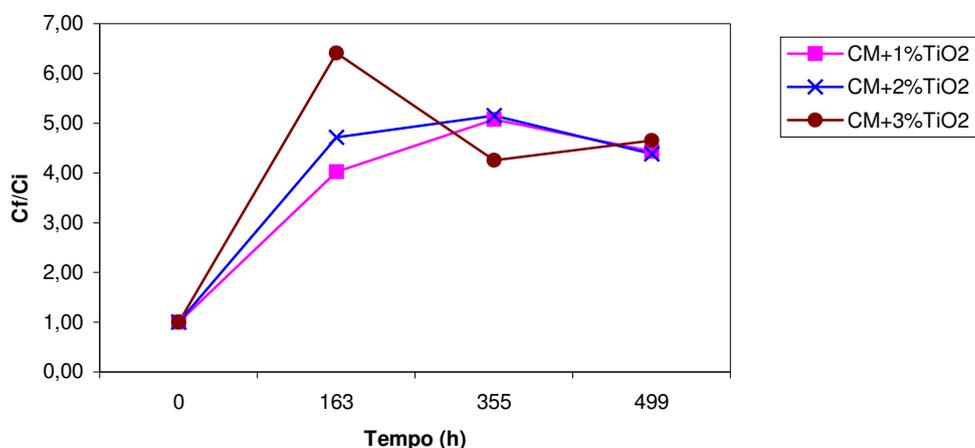


Figura 4.5 - Influência da concentração de TiO_2 na taxa de fotodegradação do isômero β -HCH no solo da Cidade dos Meninos, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

4.3.3 – Isômero γ -HCH

O comportamento do isômero γ -HCH presente no solo da Floresta da Tijuca foi semelhante ao do α -HCH neste mesmo solo, tendo sua concentração diminuída em

função da concentração do catalisador TiO_2 (figura 4.6). Após 66 horas de exposição à radiação, a concentração do isômero $\gamma\text{-HCH}$ foi reduzida em 3%, 18% e 36% para as concentrações de 1%, 2% e 3% de TiO_2 .

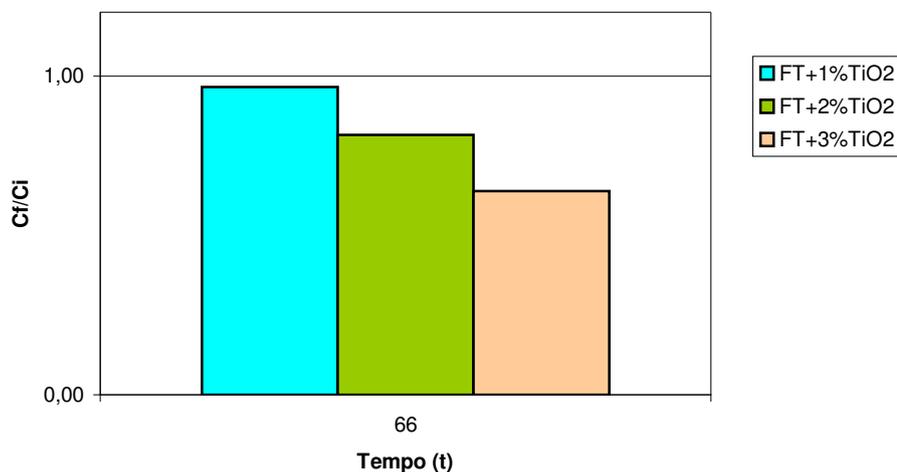


Figura 4.6 - Influência da concentração de TiO_2 na taxa de fotodegradação do isômero $\gamma\text{-HCH}$ no solo da Floresta da Tijuca, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

O processo de fotocatalise do isômero $\gamma\text{-HCH}$ contido no solo da Cidade dos Meninos tende a ser mais lento que no solo da Floresta da Tijuca, conforme mostra a figura 4.7. Em t_1 , as concentrações decrescem a 38%, 18% e 77% da concentração inicial para as concentrações de 1%, 2% e 3% de TiO_2 adicionado ao solo. Em t_2 os valores de concentração encontrados para o isômero $\gamma\text{-HCH}$ representam 72%, 35% e 60% das suas concentrações iniciais, respectivamente. Em t_3 as concentrações tendem a permanecer estáveis em relação à t_2 .

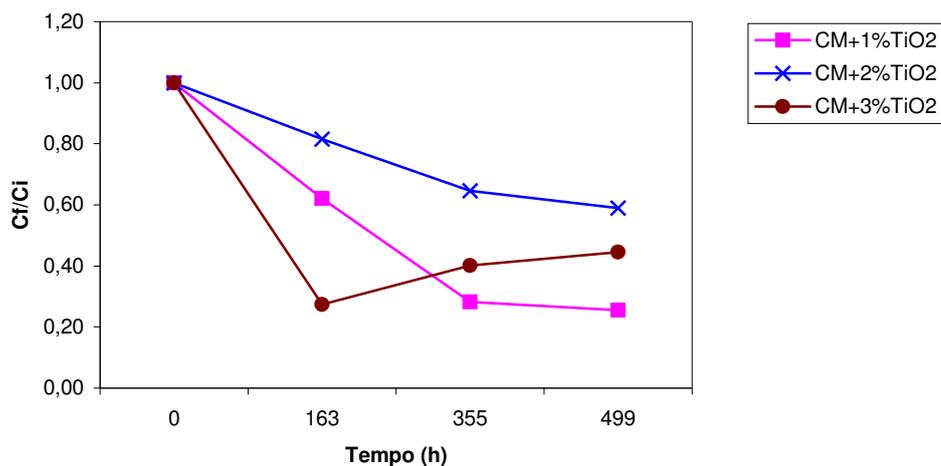


Figura 4.7 - Influência da concentração de TiO_2 na taxa de fotodegradação do isômero γ -HCH no solo da Cidade dos Meninos, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

4.3.4 – Isômero δ -HCH

O processo de degradação do isômero δ -HCH presente no solo da Floresta da Tijuca apresentou-se de forma semelhante ao isômero β -HCH, onde as concentrações finais, após 66 h, apresentaram-se ligeiramente aumentadas para as placas com 1% e 2% de TiO_2 . Na placa contendo 3% de TiO_2 houve redução de 38% na concentração do isômero δ -HCH (figura 4.8).

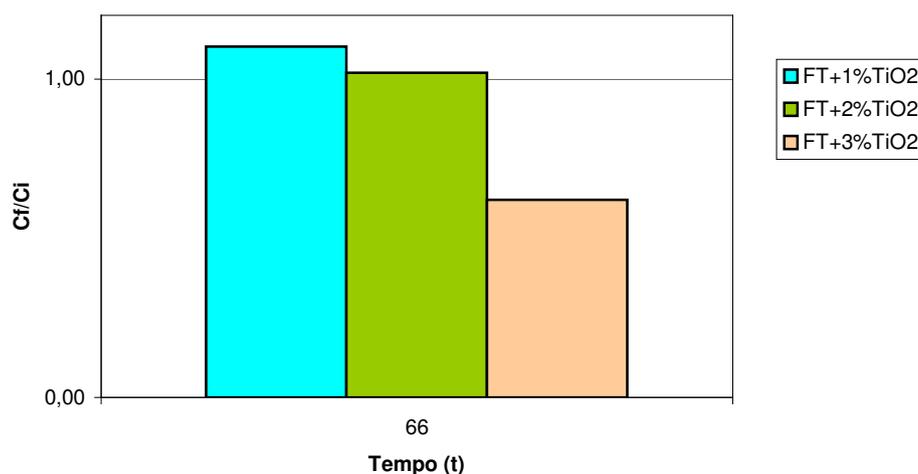


Figura 4.8 - Influência da concentração de TiO_2 na taxa de fotodegradação do isômero δ -HCH no solo da Floresta da Tijuca, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

O isômero δ -HCH presente no solo da Cidade dos Meninos apresentou comportamento de degradação diferente do isômero δ -HCH presente no solo da Floresta da Tijuca. As concentrações do isômero δ -HCH na placa com 1% de catalisador aumentou cerca de 4 vezes em relação à sua concentração inicial após 163 h de irradiação, em t_2 o aumento foi de 5 vezes em relação a t_0 e em t_3 houve um decréscimo em relação à t_2 , porém a concentração ainda estava mais de três vezes maior que a concentração inicial. Na placa contendo 2% de catalisador houve aumento de 2,6 vezes a concentração inicial. Em t_2 e t_3 as concentrações mantiveram-se semelhantes à t_1 . Na placa contendo 3% de TiO_2 houve um aumento na concentração cerca de 4 vezes a concentração inicial, do isômero δ -HCH em t_1 , em t_2 ocorreu um decréscimo de sua concentração em relação à t_1 , porém manteve-se maior que a concentração inicial. A concentração do isômero δ -HCH em t_3 foi semelhante à t_2 . A figura 4.9 mostra a concentração deste isômero nos diferentes tempos de irradiação.

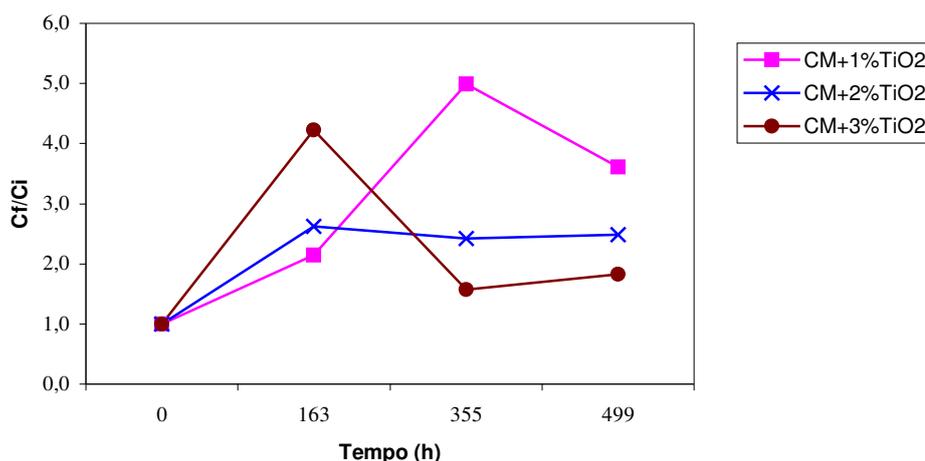


Figura 4.9 - Influência da concentração de TiO_2 na taxa de fotodegradação do isômero δ -HCH no solo da Cidade dos Meninos, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

4.3.5 – HCH total

A concentração do HCH total é dada pela soma dos isômeros α , β , γ e δ -HCH. A eficiência do processo fotocatalítico nas amostras de solo da Floresta da Tijuca sofreu variação de acordo com a concentração de TiO_2 como mostra a figura 4.10. A concentração de HCH total não sofre diminuição com a utilização do de 1% de TiO_2 , é reduzida em apenas 9% da concentração inicial utilizando-se 2% de TiO_2 e sofre redução de 31% com a utilização de 3% deste catalisador. A análise isolada de cada

isômero mostrou que há diferença na velocidade de degradação entre eles, porém quanto maior a concentração de TiO_2 maior será a eficiência da fotocatalise. Portanto, para solos contaminados somente com este composto organoclorado, nos parâmetros aqui analisados, pode-se dizer que quanto maior a concentração de TiO_2 , mais rápida será a degradação do composto.

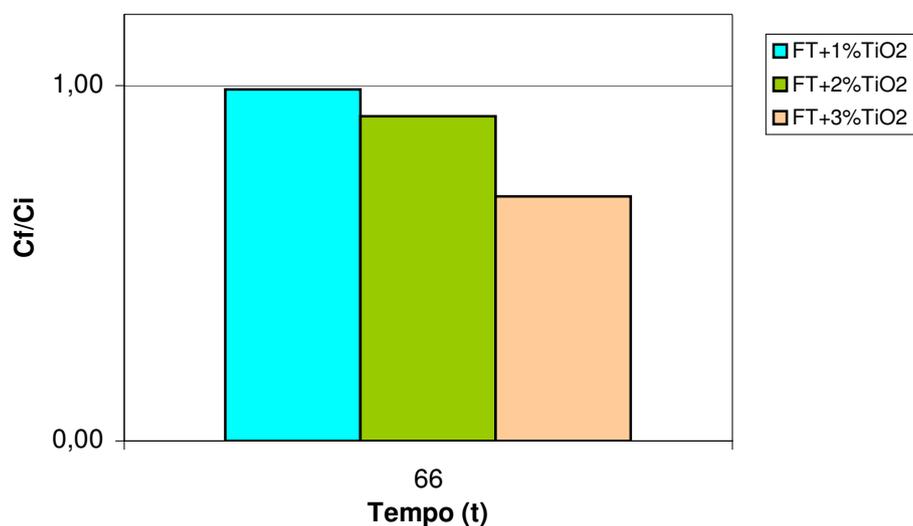


Figura 4.10 - Influência da concentração de TiO_2 na taxa de fotodegradação do HCH total no solo da Floresta da Tijuca, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

O solo da Cidade dos Meninos apresentou comportamento distinto, pois a concentração final (t_3) foi cerca de 60% maior que a concentração inicial para a placa com 1% de catalisador, 78% e 73% maiores que a concentração inicial para as placas contendo 2% e 3% de catalisador TiO_2 , como indicado na figura 4.11. Porém verificou-se que cada isômero comportou-se de forma distinta frente ao catalisador TiO_2 na presença de luz. Os isômeros α e γ -HCH tiveram suas concentrações diminuídas e os isômeros β e δ -HCH sofreram aumento nas suas concentrações.

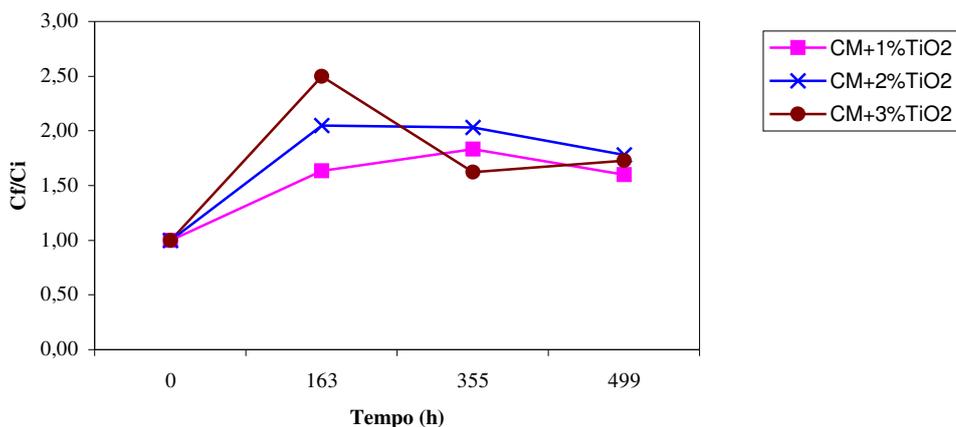


Figura 4.11 - Influência da concentração de TiO_2 na taxa de fotodegradação do HCH total no solo da Cidade dos Meninos, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

Uma das explicações para o aumento nas concentrações dos isômeros β e δ -HCH é que um ou mais composto reage transformando-se nestes isômeros, visto que uma das formas de obtenção do HCH é através da reação entre cloro e benzeno na presença de luz solar²⁵. Numa primeira etapa, pode haver formação de β e δ -HCH a partir de alguns dos compostos organoclorados presentes no solo, inclusive os isômeros α e γ -HCH, paralelamente à sua degradação. Após algum tempo, há redução na concentração destes compostos e a degradação dos isômeros β e δ -HCH passa a ser percebida. Há também a possibilidade de que uma elevada concentração dos isômeros de HCH estivesse fortemente ligada ao solo e, a partir do processo de fotocatalise, esses compostos tenham se tornado menos ligados ao solo facilitando sua extração.

Os resultados obtidos indicam que, em todas as concentrações avaliadas, o TiO_2 influencia na degradação de outros compostos presentes no solo da Cidade dos Meninos, diferenciando-se apenas na velocidade de reação para cada uma das concentrações de catalisador. Sendo assim e porque em t_3 a porcentagem de HCH total encontrada nas placas com 2% e 3% de catalisador não eram muito diferentes entre si (78% e 73% a mais que a concentração inicial, respectivamente), somando-se o fato que Higarashi⁴ considerou a concentração de 2% de catalisador TiO_2 ideal para a realização de seus experimentos, foi escolhida a concentração de 2% de solo para a realização dos demais experimentos, embora os experimentos com o solo da Floresta da Tijuca indiquem que quanto maior a concentração de TiO_2 maior será a eficiência da fotocatalise.

4.4 – Influência da umidade

Os ensaios para verificação do desempenho do processo fotocatalítico na presença e ausência de umidade foram realizados utilizando-se 2% de catalisador TiO_2 adicionado ao solo.

4.4.1 – Isômero α -HCH

O isômero α -HCH presente no solo da Floresta da Tijuca mostrou ser mais facilmente degradado na presença de umidade. A concentração do isômero α -HCH foi reduzida em 22% na placa onde não houve adição de água e 53% na placa com adição de 10% (m/m) de água após 66 h de exposição à radiação (figura 4.12).

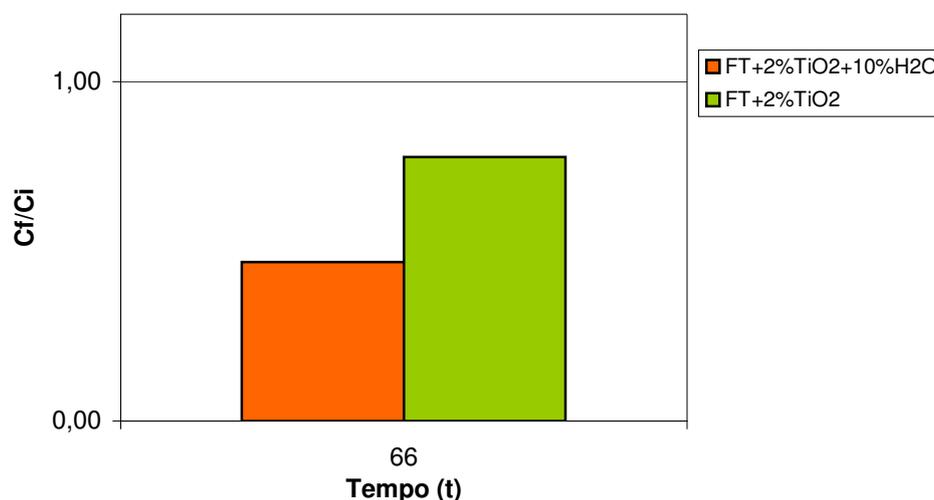


Figura 4.12 - Influência presença ou ausência de 10% (m/m) de umidade na taxa de fotodegradação do isômero α -HCH no solo da Floresta da Tijuca, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

O processo de fotocatalise no solo da Cidade dos Meninos ocorreu de forma mais lenta. Não houve degradação significativa em t_1 ; em t_2 houve redução de 34% na concentração do isômero α -HCH da placa contendo 10% (m/m) de água e de 22% para a placa isenta de umidade. Após 499 h de irradiação, as concentrações do isômero α -HCH sofreram redução de 44% na placa onde foi adicionada água e de 27% na placa sem adição de água (figura 4.13).

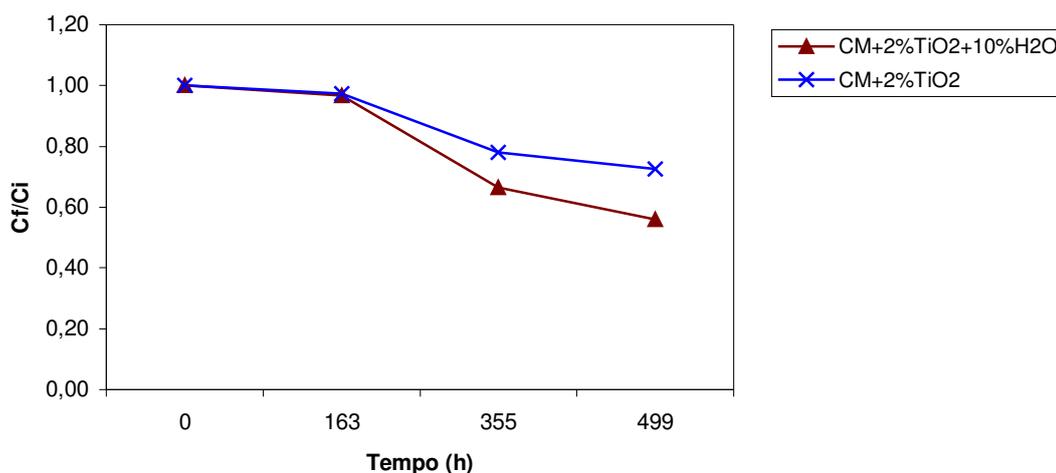


Figura 4.13 - Influência presença ou ausência de 10% (m/m) de umidade na taxa de fotodegradação do isômero α -HCH no solo da Cidade dos Meninos, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

A presença de umidade influencia acelerando o processo de fotocatalise para o isômero α -HCH. A diferença da taxa de degradação do isômero α -HCH foi muito diferente para os solos da Floresta da Tijuca e Cidade dos Meninos. O solo da Floresta da Tijuca não possui histórico de contaminação e o solo da Cidade dos meninos está contaminado com uma série de outros compostos que também sofrem ação da oxidação fotocatalítica e competem com o isômero em questão.

4.4.2 – Isômero β -HCH

A amostra de solo da Floresta da Tijuca que não sofreu adição de água apresentou concentração final de β -HCH 3% maior que a concentração inicial. Na placa onde foi adicionada água, observou-se uma diminuição de 13% em relação à concentração inicial. A figura 4.14 ilustra este comportamento.

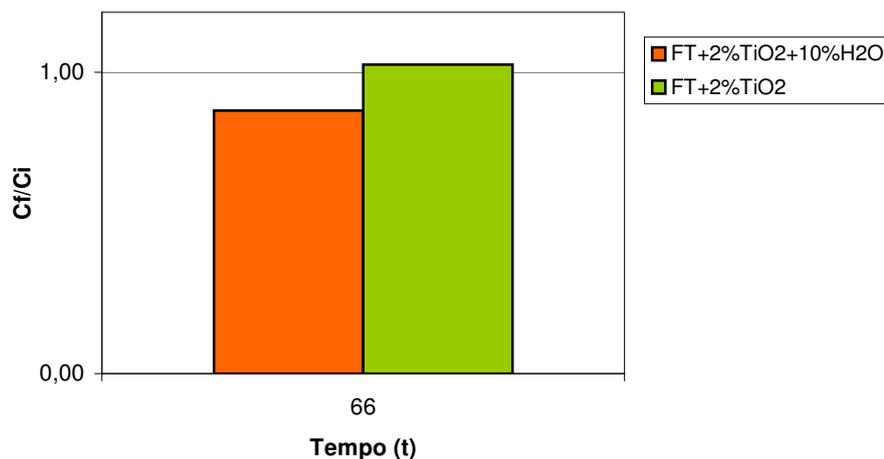


Figura 4.14 - Influência da presença ou ausência de 10% (m/m) de umidade na taxa de fotodegradação do isômero β -HCH no solo da Floresta da Tijuca, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

O solo da Cidade dos Meninos apresentou comportamento muito diferente do esperado inicialmente. Ambas as amostras tiveram as concentrações de β -HCH aumentadas em cada etapa do processo fotocatalítico. Inicialmente, as concentrações aumentam em t_1 e t_2 . Em t_3 , as concentrações são menores que em t_2 , porém ainda cerca de 4 vezes maiores que a concentração inicial. A amostra que sofreu adição de água apresentou concentração menor que a amostra isenta de umidade (figura 4.15). Entretanto, observa-se que a concentração de β -HCH, na placa com adição de água, diminui mais rapidamente.

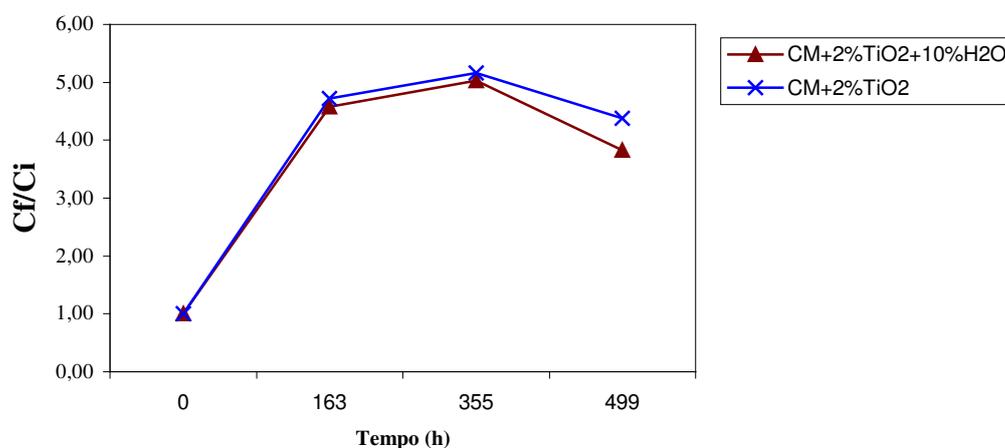


Figura 4.15 - Influência da presença ou ausência de 10% (m/m) de umidade na taxa de fotodegradação do isômero β -HCH no solo da Cidade dos Meninos, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

4.4.3 – Isômero γ HCH

A figura 4.16 mostra o desempenho do processo fotocatalítico para o isômero γ -HCH presente no solo da Floresta da Tijuca. A eficiência é maior na placa onde foi adicionada a água. Este resultado assemelha-se ao obtido para o isômero α -HCH.

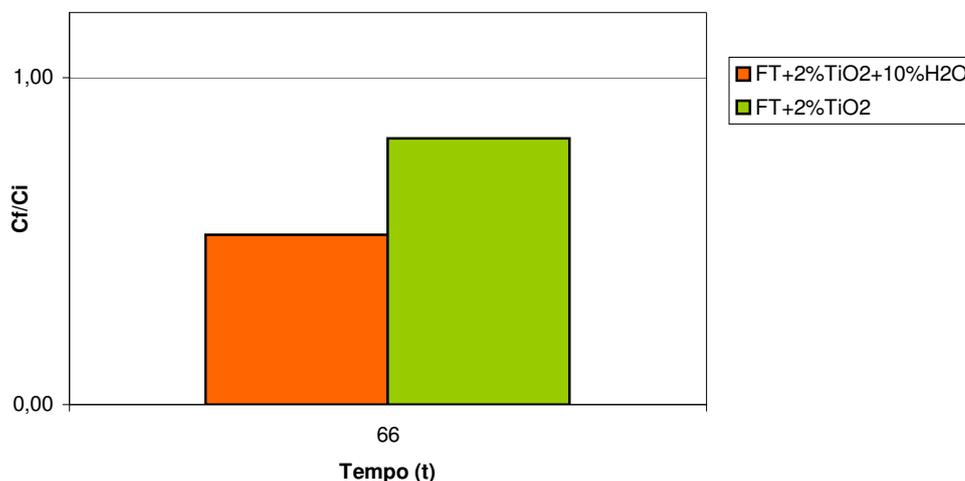


Figura 4.16 - Influência da presença ou ausência de 10% (m/m) de umidade na taxa de fotodegradação do isômero γ -HCH no solo da Floresta da Tijuca, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

O isômero γ -HCH presente no solo da Cidade dos Meninos foi degradado mais facilmente na presença de água, como mostra a figura 4.17. Porém, em t_1 , a concentração deste isômero é maior na placa com água (2% maior que a concentração inicial), indicando uma possível formação do isômero γ -HCH nesta primeira fase do processo de degradação. Em t_2 e t_3 há diminuição na concentração do isômero γ -HCH causada pela sua degradação na placa com água. Na placa isenta de umidade há a diminuição constante deste isômero, porém, em menor proporção.

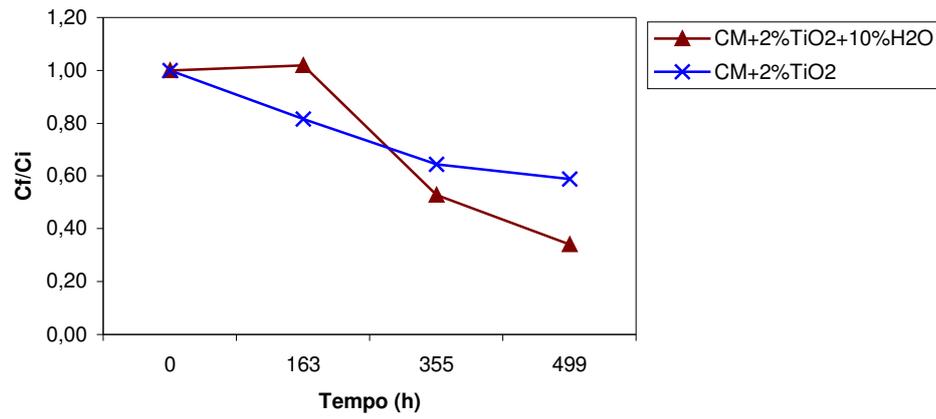


Figura 4.17 - Influência da presença ou ausência de 10% (m/m) de umidade na taxa de fotodegradação do isômero γ -HCH no solo da Cidade dos Meninos, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

4.4.4 – Isômero δ -HCH

O processo de degradação do isômero δ -HCH presente no solo da Floresta da Floresta da Tijuca foi semelhante ao do isômero β -HCH. A concentração na placa isenta de umidade aumentou em 2% em relação à concentração inicial e foi reduzida em 26% na placa onde foi adicionada água.

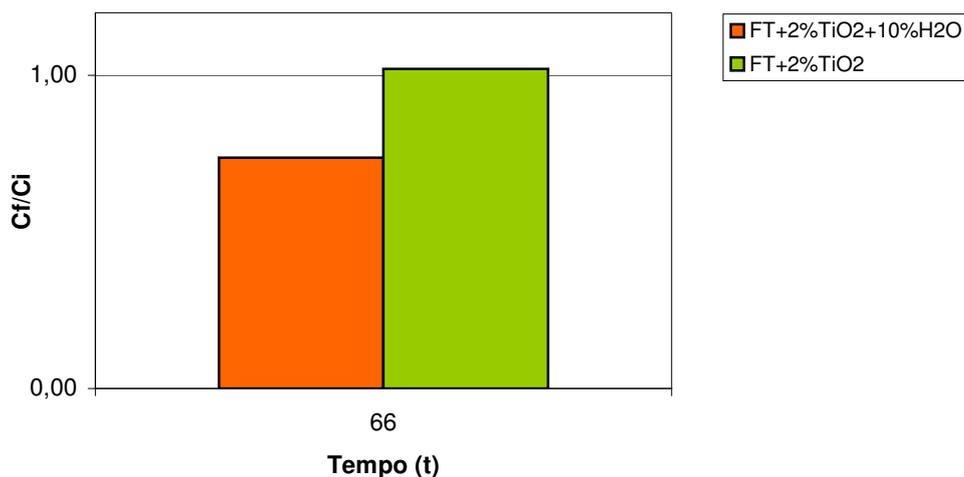


Figura 4.18 - Influência da presença ou ausência de 10% (m/m) de umidade na taxa de fotodegradação do isômero δ -HCH no solo da Floresta da Tijuca, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

O isômero δ -HCH presente no solo da Cidade dos Meninos apresentou comportamento diferente do esperado inicialmente. A placa que sofreu adição de água teve sua concentração aumentada em t_1 e em t_2 , porém em t_3 sua concentração mostrou-se menor, embora fosse cerca de 2,4 vezes maior que a concentração inicial. A placa isenta de umidade teve sua concentração aumentada cerca de 2,5 vezes em t_1 e manteve-se estável nos demais tempos amostrados (figura 4.19).

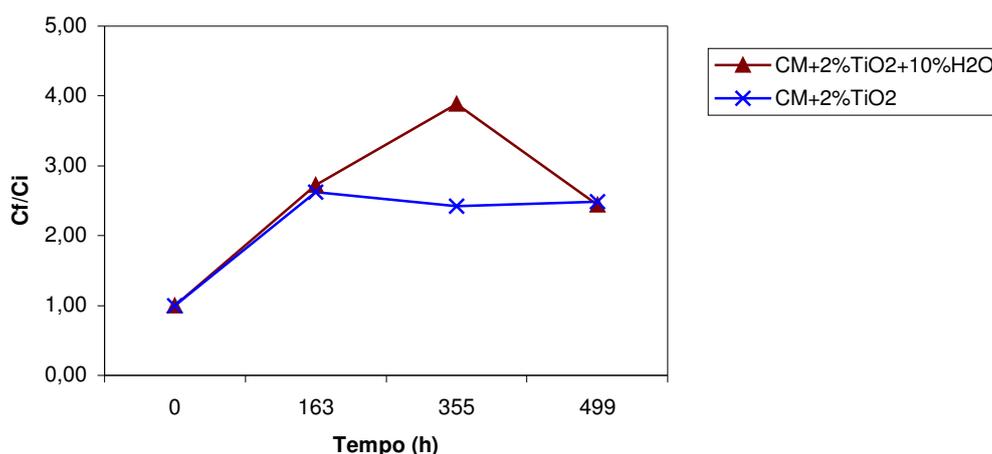


Figura 4.19 - Influência da presença ou ausência de 10% (m/m) de umidade na taxa de fotodegradação do isômero δ -HCH no solo da Cidade dos Meninos, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

4.4.5 – HCH total

Os isômeros α e γ comportam-se de forma semelhante assim como os isômeros β e δ -HCH. No solo da Floresta da Tijuca, os isômeros α e γ -HCH foram mais facilmente degradados na presença de TiO_2 e os isômeros β e δ -HCH somente sofreram degradação na presença de água. A água funciona como facilitadora do processo de fotocatalise, gerando radicais $\bullet\text{OH}$ pela oxidação das moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador. A água também age fornecendo meio para as moléculas orgânicas se transferirem do solo para a superfície do TiO_2 .

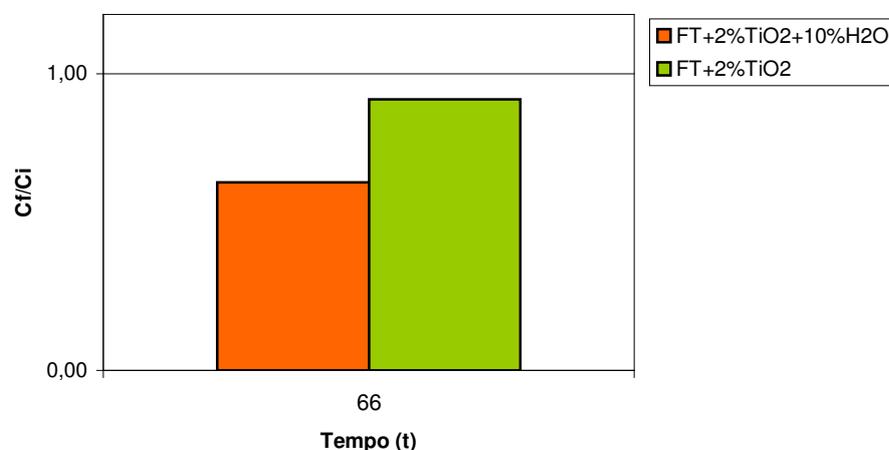


Figura 4.20 - Influência da presença ou ausência de 10% (m/m) de umidade na taxa de fotodegradação do isômero HCH total no solo da Floresta da Tijuca, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

O solo da Cidade dos Meninos está contaminado com diversos outros compostos que competem com os isômeros de HCH pelos radicais $\bullet\text{OH}$. Portanto, o resultado obtido foi muito diferente do esperado. Os isômeros α e γ -HCH sofreram maior degradação em presença de água, comportando-se como o esperado, embora o processo tenha sido mais lento. Porém os isômeros β e δ -HCH apresentaram comportamento diferente do esperado. O aumento das suas concentrações iniciais pode ter sido causado pela conversão de parte dos isômeros α e γ -HCH e também pela fotocatalise de algum composto presente naquele solo. Após algum tempo de reação, quando a concentração dos demais compostos envolvidos estava diminuída, foi possível observar a degradação dos isômeros β e δ -HCH. Sendo assim, a concentração de HCH total foi maior que a concentração inicial, porém menor que as concentrações intermediárias.

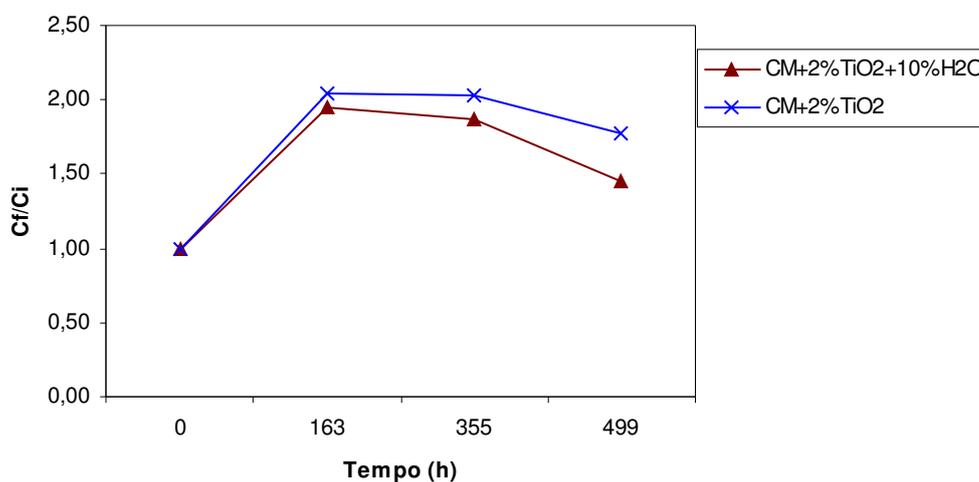


Figura 4.21 - Influência da presença ou ausência de 10% (m/m) de umidade na taxa de fotodegradação do isômero HCH total no solo da Cidade dos Meninos, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

4.5 – Demais compostos de interesse

De acordo com a Nota Técnica divulgada pela ANVISA⁶⁷, os compostos possivelmente presentes no solo daquela região que, devido às suas características de persistência, mobilidade, toxicidade e histórico de contaminação, formam um grupo de compostos capazes de fornecer as informações necessárias para a delimitação da contaminação ambiental na Cidade dos Meninos são: α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, DDT (o,p-DDT e p,p-DDT), DDE (o,p-DDE e p,p-DDE), DDD (o,p-DDD e p,p-DDD), Triclorobenzenos (isômeros 1,2,3; 1,2,4 e 1,2,5), Bifenilas policloradas (PCB), Dioxinas (2,3,7,8-TCDD e 2,3,7,8-TCDF). Porém devido à limitada condição de trabalho, não foi possível avaliar o comportamento da totalidade destes compostos. Deste grupo de compostos, somente p,p'-DDE, pp'-DDD e p,p'-DDT puderam ser analisados.

Os compostos HCB (hexaclorobenzeno), Heptacloro, Aldrin, Dieldrin e Mirex também foram analisados porque fazem parte da lista dos “Poluentes Orgânicos Persistentes” (POP), que são substâncias químicas que persistem no meio ambiente, bioacumulam-se através das cadeias tróficas e podem causar efeitos adversos na saúde humana e no meio ambiente. Com as evidências de transporte destes compostos a longas distâncias, incluindo regiões onde elas nunca foram utilizadas ou produzidas, e os consequentes riscos que estes podem causar a toda a Terra, a comunidade internacional considera importante a redução e eliminação destes compostos⁶⁷. Embora estudo realizado anteriormente⁶⁷ sugira que não há necessidade de quantificação destes compostos, porque eles estariam presentes em baixas quantidades e não seriam encontrados uniformemente na área contaminada, o processo de fotocatalise pode provocar degradação e/ou formação destes compostos, devendo por isso ser estudados.

O desempenho do processo fotocatalítico para estes compostos foi avaliado somente nas condições previamente definidas como adequadas para os isômeros α , β , γ e δ -HCH, ou seja, utilizando-se TiO₂ na concentração de 2% (m/m) em presença de H₂O a 10% (m/m). A figura 4.22 mostra as variações sofridas durante o processo fotocatalítico.

As concentrações finais de HCB, Aldrin, Dieldrin, p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT sofreram redução em relação às concentrações iniciais. Os compostos heptacloro e Mirex têm suas concentrações aumentadas nas etapas intermediárias do processo de degradação, apresentando concentrações finais menores que as concentrações

intermediárias, porém ainda maiores que as suas concentrações iniciais. Isto sugere que há formação destes compostos durante a fotocatalise paralelamente à degradação.

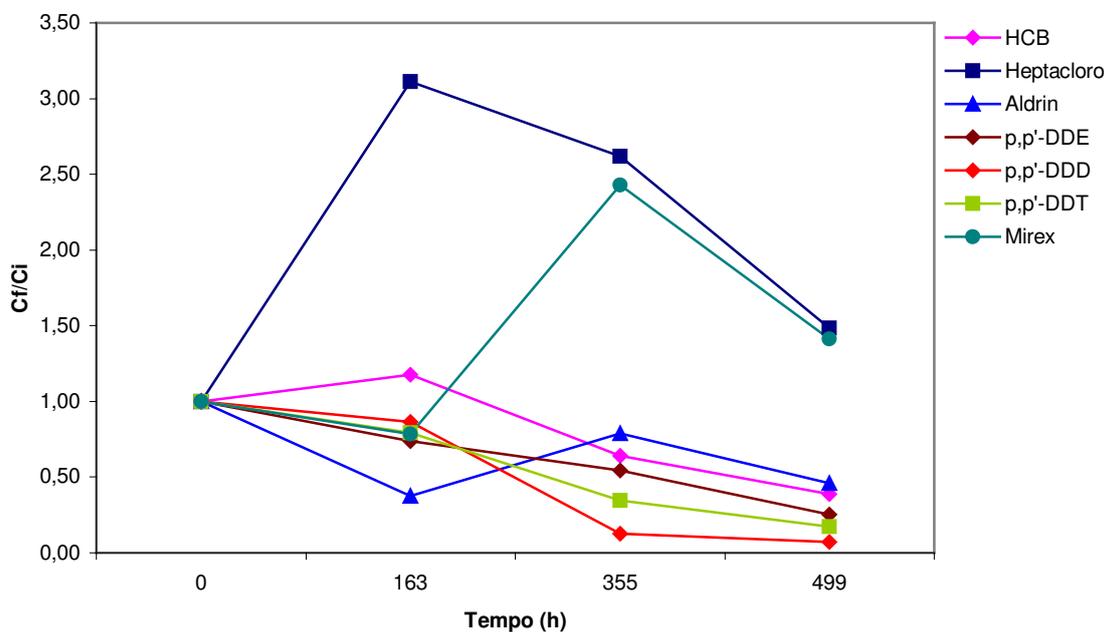


Figura 4.22 – taxas de fotodegradação compostos HCB, Heptacloro, Aldrin, p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT e Mirex, onde C_f é a concentração final e C_i é a concentração inicial

Apesar dos produtos Aldrin, Dieldrin, Heptacloro e Mirex possuírem uma complexidade estrutural de tal ordem que não é possível estabelecer processos de formação a partir do HCH e seus produtos de degradação nas condições presentes na Cidade dos Meninos e não terem sido incluídos no estudo anterior⁶⁷, os resultados encontrados neste estudo sugerem sua presença naquela área.

A concentração de HCB em t_1 é 18% maior que a sua concentração inicial. Depois ele tem sua concentração reduzida tanto em t_2 quanto em t_3 . Uma das possíveis razões para este acréscimo em t_1 é a degradação dos isômeros α e γ -HCH nesta etapa do processo, pois experimentos de desidrocloração realizados por Scheunert⁷¹ com o isômero γ -HCH marcado com ^{14}C indicaram a presença de HCB como metabólito do γ -HCH, porém em baixas concentrações.

O DDT (2,2 diclorofenil 1,1,1-tricloroetano) e seus metabólitos p,p'-DDE e p,p'-DDD aparecem em elevada concentração porque também foram manipulados e, grandes quantidades na Cidade dos Meninos. Verifica-se que desempenho do processo fotocatalítico foi eficiente para estes compostos, pois eles tiveram suas concentrações diminuídas em todas as etapas analisadas do processo fotocatalítico. Como a concentração inicial destes compostos é elevada e a degradação deles se faz também

necessária na Cidade dos Meninos, novos estudos devem ser realizados para determinar se os intermediários formados são menos recalcitrantes ou não.

Estes resultados mostram que a oxidação fotocatalítica utilizando TiO_2 é eficiente para diversos composto presentes na Cidade dos Meninos, fazendo-se necessário a continuação deste estudo para os outros compostos presentes naquela região.

5 - Conclusões

Os resultados encontrados neste trabalho indicam que ocorre a degradação do HCH através da fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como catalisador. Porém, como o solo da Cidade dos Meninos encontra-se contaminado por diversos compostos que competem com o HCH pelos radicais $\bullet\text{OH}$, torna-se necessário aprofundar os estudos para que seja possível definir quais compostos sofrem degradação ao serem submetidos ao processo de fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como catalisador e quais são os intermediários formados. A degradação dos isômeros α e γ -HCH ocorreu conforme o esperado, porém mais lentamente que no solo da Floresta da Tijuca (sem histórico de contaminação). Os isômeros β e δ -HCH não tiveram comportamento esperado, tendo suas concentrações inicialmente aumentadas e depois diminuídas. Um ou mais fatores podem contribuir para este evento, dentre eles: formação de compostos, a partir da reação fotocatalítica, que tenham o mesmo tempo de retenção destes dois isômeros; formação destes isômeros paralelamente à fotodegradação; uma elevada concentração dos isômeros de HCH estivesse fortemente ligada ao solo e, a partir do processo de fotocatalise, esses compostos tenham se tornado menos ligados ao solo facilitando sua extração. Estas são possibilidades que devem ser estudadas futuramente.

Os compostos p,p'-DDE, pp'-DDD e p,p'-DDT, HCB (hexaclorobenzeno), Heptacloro, Aldrin, Dieldrin e Mirex sofrem ação da fotocatalise. Os compostos HCB, Heptacloro e Mirex têm suas concentrações finais aumentadas em relação às concentrações iniciais, porém são menores que as concentrações intermediárias, provavelmente por um dos motivos citados no parágrafo acima para os isômeros β e δ -HCH. Os demais têm suas concentrações diminuídas ao longo do processo.

Apesar dos resultados, principalmente dos isômeros β e δ -HCH, serem diferentes do esperado, verifica-se a ocorrência da degradação de diversos compostos tornando a utilização do TiO_2 para remediação do solo da Cidade dos Meninos uma alternativa bastante promissora, principalmente porque no Rio de Janeiro a incidência da luz solar é elevada durante praticamente todo o ano e porque o tratamento do solo pode ocorrer *in situ*, ou seja, no local contaminado, visto que o catalisador TiO_2 não é tóxico, é altamente estável, pouco solúvel em água e pode reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, o que o torna ainda mais vantajoso, visto que a contaminação na Cidade dos Meninos se dá através de uma mistura muito complexa de

compostos. O tratamento *in situ* se torna ainda mais interessante porque a área contaminada é muito extensa, inviabilizando o transporte e/ou lavagem do solo. Porém novos estudos se fazem necessários com o objetivo de avaliar a utilização de processos combinados com a finalidade de aumentar a eficiência do processo. Um fator importante a ser avaliado é a influência do pH, pois um processo oxidativo avançado pode sofrer alteração em função do pH porque ele pode afetar as propriedades superficiais do catalisador⁷². Estes novos estudos devem ser realizados em escala piloto *in situ*, utilizando luz solar ao invés de luz artificial.

6 - Referências

- 1 PASCHOAL AD. Pragas, praguicidas e a crise ambiental: problemas e soluções. Fundação Getúlio Vargas 1979. 102 pp.
- 2 Hayes WA. Toxicology of pesticides the Williams and Wilkins Company, Baltimore, USA 1975.
- 3 Koustas RN, Fischer D. Review of separation Technologies for Treating Pesticide-Contaminated Soil. J. Air & Waste Managen. Assoc. 1998, 48:434-440.
- 4 Foulkes DM. "Agrochemicals in the Environment" in: Chemistry Agriculture and the Environment, Inc. The Royal Society of Chemistry. Great Britain, UK 1991, p. 3-9.
- 6 Martinez M, ANGULO R, JODRAL M. Organochlorine pesticide in pasteurized milk and associated health risks. Food and Chemical Toxicology 1997, 35 : 621-624.
- 7 Caux P-Y, Kent RA, Bergeron V, Fan, GT e MacDonald DD. Environmental Fate and Effects of MCPA. Crit Rev. Environ. Sci. Technol. 1995, 25(4):313-379.
- 8 Haigh SD. Fate and Effects of Synthetic Lubricants in Soil: Biodegradation Effects on Crops in Field Studies". Sci. Tot. Environ. 1995, 168:71-83.
- 9 Amdur, MO, Doull, J, Klaassen, CD. Casarett . Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons. Companion HandBook. McGraw-Hill Ed. 1999, 861 pp.
- 10 Higarashi MM. Processos Oxidativos Avançados aplicados à remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas [Tese de Doutorado]. São Paulo: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999.

- 11 Gallopin GM, Winograd ME, Gomez I. “Ambiente e Desarrollo en America Latina y el Caribe”, in: Global Environmental Outlook-1, United Nations Environment Programme Global State of the Environment Report 1997.
- 12 Rack KD, Skidmore MW, Hamilton DJ, Unsworth JB, Miyamoto JE, Cohen SZ. “Pesticide Fate in Tropical Soils”. *Pure & Appl. Chem.*, 1997 69(6):1349-1371.
- 13 World Health Organization. Alpha- and Beta-hexachlorocyclohexanes. *Environmental Health Criteria*, 123, Geneva 1992, 170pp.
- 14 Mariconi FAM. *Inseticidas e seu emprego no combate às pragas*. Livraria Nobel; 1976.
- 15 Turnbull A. Chlorinated Pesticides. *Issues in Environmental Science and Technology* 1996,6 : 113-135.
- 16 Exposição Humana a Resíduos Organoclorados na Cidade dos Meninos, Município de Duque de Caxias, Rio de Janeiro: Relatório de Trabalho da Comissão Técnica Assessora ao Ministério da Saúde, instituída pela portaria /GM no 896 de 9 de maio de 2002./ Ministério da Saúde, Secretaria de Políticas de saúde, Departamento de Ciência e Tecnologia em Saúde. Brasília: Ministério da Saúde, 2002.
- 17 Salazar-Cavero H (1998). *Inseticidas e Acaricidas – Toxicologia – Receituário Agrônomo*. Rio Grande do Sul: Editora Universitária/UFPEL 1998, 645pp.
- 18 CECAB/FEEMA. Coletânea de documentos elaborada pela CECAB e FEEMA para dar subsídios ao grupo de trabalho coordenado pela FEEMA “ BHC abandonado na Cidade dos Meninos, Município de Duque de caxias, RJ”. Documento não publicado, 1991.
- 19 World Health Organization. Lindane. *Environmental Health Criteria*, 124 Geneva 1991, 208pp.

- 20 Oliveira RM. Estudo da contaminação do solo e pasto causada por hexaclorociclohexano (HCH) na Cidade dos Meninos em Duque de Caxias, RJ [Dissertação de Mestrado]. Rio de Janeiro: Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, 1994. 125pp.
- 21 Brooks GT(1974). Chlorinated insecticides: technology and application apud Bastos LH, 1999. Investigação da contaminação do solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, Rio de Janeiro. Avaliação dentro de um novo cenário após a adição de óxido de cálcio [Dissertação de Mestrado]. Rio de Janeiro: Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz. 164pp.
- 22 Larini L. Toxicologia. São Paulo: Editora Manole Ltda., 1997. 145-227.
- 23 Feidieker D, Kämpfer P, Dott W. Field-scale investigations on the biodegradation of chlorinated aromatic compounds and HCH in the subsurface environment. *Journal of Contaminant Hydrology* 1995, 19: 145-169
- 24 Melnikov N(1971). Chemistry of pesticides. Spriger-Verlog, U.S. 480 pp apud Borges AF. Avaliação dos mecanismos de transporte de hexaclorociclohexano (HCH) no solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, RJ. [Dissertação de Mestrado], Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1996. 182pp.
- 25 Dominguez LAE. Determinação de focos secundários de contaminação por hexaclorociclohexano no solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, RJ [Dissertação de Mestrado], Rio de Janeiro: Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, 2001.
- 26 Willet RL, Ulrich EL, Hites R. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers. *Environmental Science & Technology* 1998, v. 32, n. 15, 2197-2207.
- 27 Cueto CJr. Consideration of possible carcinogenicity of some pesticides. *Journal of Environmental Science Health B* 1980, 15:949-975.

- 28 Srivastava MK, Raizada RB. A Limited Three-generation Reproduction Study on Hexachlorocyclohexane (HCH) in Rats. *Food and Chemical Toxicology* 2000, 38 : 195-201.
- 29 Wong GS, Lee W.. Survey of Organochlorine Pesticide Residues in Milk in Hong Kong (1993-1995). *Journal of AOAC International* 1997, 80 (6) : 1332-1335.
- 30 Foster W, Chan S, Platt L, Hughes C. Detection of endocrine disrupting chemicals in samples of second trimester human amniotic fluid. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism* 2000, 85: 2954-2957.
- 31 Soliman A, Smith M, Cooper S, Ismail K, Khaled H. Serum organochlorine pesticide levels in patients with colorectal cancer in Egypt. *Archives of Environmental Health* 1997, 52: 409-415.
- 32 Toxicological profile for Alpha-, beta-, gamma- and delta-hexachlorocyclohexane (update). Department of Health & Human Services, Georgia, USA 1999, 273 pp.
- 33 Jung D, Becher L, Flesh-Janys P, Konietzko J, Manz A, Pöpke O. Elimination of the α -hexachlorocyclohexane in occupationally exposed persons. *Journal of Toxicology and Environmental Health* 1997, 51 : 23-34.
- 34 Chlorobenzenes other than hexachlorobenzene. EHC – Environmental Health Criteria series n° 128. United Nations Environment Programme, the International Labour Organization, and the World Health Organization, Geneva, 1991.
- 35 Rede Gaúcha de Fornecedores de Base Tecnológica para as Cadeias Produtivas Água. <http://www.sct.rs.gov.br/redehidro> (acessado em 30/Mai/2004)
- 36 Picó Y, Moltó J, Mañes J, Font G. Solid Phase Techniques in the Estration of pesticides and Related Compounds from Foods and Soils. *Journal of Microcolumn Separations* 1994, 6 : 331-359.

- 37 Yong R, Mohamed A, Warkentini B. Principles of Contaminant Transport in Soils. Developments in Geotechnical Engineering 73. Elsevier Science Publishers 1992, 327 p.
- 38 Borges AF. Avaliação dos Mecanismos de transporte de hexaclorociclohexano (HCH) no solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, RJ [Dissertação de Mestrado]. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade 1996. 182pp.
- 39 Bastos LH. Investigação da contaminação do solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, Rio de Janeiro. Avaliação dentro de um novo cenário após a adição de óxido de cálcio [Dissertação de Mestrado]. Rio de Janeiro: Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz 1999. 164 p.
- 40 Wahid P, Sethunathan N. Sorption-desorption of α , β , and γ isomers of hexachlorocyclohexane in soils. Journal of Agricultural and Food Chemistry 1979, 27(5): 1050-1053.
- 41 Wahid P, Sethunathan N. Sorption-desorption of Lindane by anaerobic and aerobic Soils. Journal of Agricultural and Food Chemistry 1980, 28(3) : 623-625.
- 42 Barreto ABC. Avaliação de condições hidrológicas e da contaminação por HCH do solo da Cidade dos Meninos, RJ [Dissertação de Mestrado].:Rio de Janeiro, Pontifícia Universidade Católica 1998, 82 pp.
- 43 Beck AJ, Wilson SC, Alcock RE, Jones KC. Kinetic Constraints on the Loss of Organic Chemicals from Contaminated Soils: Implications for Soil Quality Limits". Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 1995, 25(1):1-43.
- 44 Furtado MR (1998). "Maceió Remove Clorados do Solo". Química e Derivados 1998 Jul, p. 26-31.
- 45 Overcash M. European Soil Remediation Reserch: 1992-1994". Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 1996, 26(4):337-368.

- 46 Innovative Technology Evaluation Report. "Subsurface Volatilization and Ventilation System (SVVS)". EPA/540/R-94/529, USEPA, 1995.
- 47 Field JA, Monohan K, Reed R. Coupling Supercritical CO₂ and Subcritical (hot) Water for Determination of Dacthal and its Methabolites in Soil. Anal. Chem. 1998, 70(9):1956-1962.
- 48 Gullett BK, Lemieux PM. Role of Combustion and Sorben Parameters in Prevention of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Polychlorinated Dibenzofuran Formation during Waste Combustion. Environ. Sci. Technol. 1994, 29(1):107-108.
- 49 Atlas RM. Bioremediation. Chem. & Eng. News 1995, 32-42.
- 50 Muszkat L, Bir L, Feigelson L. Solar Photocatalytic Mineralization of Pesticides in Polluted Waters. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1995, 87:85-88
- 51 Huang CP, Dong C, Tang Z. "Advanced Chemical Oxidation: Its present role and potencial future in harzardous waste treatment", Waste Management, 13:361-377.
- 52 Atkins PW. Físico – Química. Rio de Janeiro: Editora LTC 1999, v.3 pp 54-56, 114-116.
- 53 Higarashi MM, Jardim WF. Photocatalytic Treatment of Pesticide-Contaminated Soil Using Solar Light and TiO₂. American Laboratory 2000, 5:25-26 *citado por* Xavier LF. Fotodegradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos adsorvidos em placa de sílica impregnadas com dióxido de titânio [Dissertação de Mestrado]. Rio de Janeiro: Pontíficia Universidade Católica; 2002.
- 54 Stum W, Morgan JJ. Aquatic Chemistry Environmental Science and Tecnology, pp 757, 3^a Edition, USA, 1996 *citado por* Xavier LF. Fotodegradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos adsorvidos em placa de sílica impregnadas com dióxido de titânio [Dissertação de Mestrado]. Rio de Janeiro: Pontíficia Universidade Católica; 2002.

- 55 Nogueira RFP, Jardim WF. TiO₂-fixed-bed reactor for water descontamination using solar light. *Solar Energy*. 1996, v.56, n.5, p.471 – 477.
- 56 Lu, G.; Linsebigler, A.L.; Yates Jr., J.T.; *J. Chem. Phys.* 1995b, 102, 4657.
- 57 Tennakone K, Kottegoda IRM. “Photocatalytic Mineralization of Paraquat Dissolved in Water by TiO₂ Supported in Polythene and Polypropylene Films”. *J.Photochem. Photobiol. A:Chem.* 1996, 93:78-81.
- 58 Watts RJ., UDELL, M. D., RAUCH, P. A. e LEUNG, S .W. (1990). “Treatment of Pentachlorophenol-Contaminated Soils using Fenton's Reagent”. *Haz. Wastes & Haz. Mat.*, 7(4):335-345.
- 59 Minero C, Catozzo F, Pelizzete E. Role of Adsorption in Photocatalyzed reactions of Organic Molecules in Aqueous TiO₂ Suspensions. *Langmuir* 1992, 8:48-486.
- 60 Bijos GM. Cinco anos entre os sanitaristas. *Revista de Química e Farmácia* 1961, 6:13-79.
- 61 Portaria n° 329/85. Proíbe a comercialização, uso e a distribuição de produtos agrotóxicos, salvo exceções. *Diário Oficial da União*, 1985, 3 set.
- 62 O GLOBO, *Jornal* (1989). 04 de agosto. Rio de Janeiro.
- 63 ÚLTIMA HORA, *JORNAL* (1989). Rio de Janeiro, 04 de agosto.
- 64 JORNAL DO BRASIL (1989). Rio de Janeiro, 04 de agosto.
- 65 Braga AMCB. Contaminação ambiental por hexaclorociclohexano: estudo da exposição de escolares na Floresta da Tijuca, Duque de Caxias, Rio de Janeiro [Dissertação de Mestrado]. Rio de Janeiro: Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz; 1996.
- 66 Nortox, Documento não publicado, 1985

- 67 Nota Técnica Fundação Nacional de Saúde / Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2002.
- 68 Manual de gerenciamento de áreas contaminada. 6300: 24-25. http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/areas.asp (acessado em 14/jun/2003)
- 69 Lopez-Avila V, Benedicto J, Baldin E. Analysis of classes of compounds of environmental concern: analysis of environment. *Journal of High Resolution Chromatography* 1992, 15:319-328.
- 70 Smith AE. A review of extraction of herbicides residues from aged Saskatchewan Field soils. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 1992, 46:111-116.
- 71 Scheneut I. fate and degradation of organochlorine compounds in terrestrial ecosystems organohalogen compounds 1990
- 72 Teixeira CPAB, J WF. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. <http://www.lqa.iqm.unicamp.br> (acessado em 23/nov/2004).

7 - Anexos

Anexo 1

PROJETO DE LEI

Autoriza a União a conceder indenização por danos morais e materiais aos ocupantes de imóveis residenciais a ela pertencentes, na localidade denominada "Cidade dos Meninos", que tenham sido expostos a compostos organoclorados.

O CONGRESSO NACIONAL decreta:

Art. 1º Fica a União autorizada a conceder indenização de R\$ 10.000,00 (dez mil reais) por pessoa, com valor mínimo de R\$ 50.000,00 (cinquenta mil reais) por família, a título de indenização por danos morais e materiais relativos à exposição a compostos organoclorados, em razão de ocupação de imóveis residenciais pertencentes à União, na área denominada "Cidade dos Meninos", localizada no Município de Duque de Caxias, no Estado do Rio de Janeiro.

Parágrafo único. Os beneficiários da indenização deverão estar devidamente identificados no cadastro elaborado pelo Ministério da Saúde, anteriormente à publicação desta Lei, que consta nos autos da Ação Civil Pública nº 97.0104992-6, da 7ª Vara Federal da Seção Judiciária do Estado do Rio de Janeiro.

Art. 2º O recebimento da referida indenização fica condicionada à desocupação dos imóveis e à assinatura de termo de transação no qual os ocupantes renunciem a qualquer direito ou ação relativa à exposição ao referido risco ambiental.

Art. 3º Fica a União, por meio do Ministério da Saúde, responsável pelo acompanhamento de saúde da população de Cidade dos Meninos no que tange à exposição aos compostos organoclorados.

Art. 4º Fica a União, por meio do Ministério da Saúde, imediatamente após a desocupação da área, responsável pela remediação da contaminação ambiental em Cidade dos Meninos.

Art. 5º Fica a União, após a referida remediação, autorizada a alienar ou doar, fracionadamente ou não, o referido imóvel, com vistas ao melhor aproveitamento social e econômico da propriedade.

Art. 6º A despesa decorrente desta Lei correrá à conta dos recursos do Ministério da Saúde.

Art. 7º Esta Lei entra em vigor na data de sua publicação.

Brasília,

EM nº 096/GM

Brasília, 13 de novembro de 2003.

Excelentíssimo Senhor Presidente da República,

Em 1950, o Instituto de Malariologia, vinculado ao então Ministério da Educação e Saúde, visando à auto-suficiência na produção de pesticidas para controle de endemias transmitidas por vetores - malária, febre amarela e doença de Chagas - operou uma fábrica para a produção de Hexaclorociclohexano (HCH) e a manipulação de outros compostos organoclorados, como o diclorodifenilcloroetano (DDT), em oito pavilhões tomados por empréstimo da Fundação Abrigo Cristo Redentor, na localidade denominada Cidade dos Meninos, no Município de Duque de Caxias, no Estado do Rio de Janeiro.

Na segunda metade da década de 50, em decorrência da elevação dos custos econômicos da fabricação do HCH, iniciou-se processo de desativação progressiva da

fábrica, culminando com o encerramento definitivo de suas atividades em 1962, sendo a produção remanescente estocada ao ar livre nas suas dependências.

Posteriormente, em 1989, surgiram denúncias na imprensa do Rio de Janeiro sobre a comercialização de pesticidas em feira livre de Duque de Caxias, originários dos depósitos existentes nas antigas instalações da indigitada fábrica, transformando suas instalações em área de foco principal de contaminação, situação agravada pela dispersão dos resíduos dos pesticidas por carreamento mecânico e uso humano inadvertido para sua aplicação como agrotóxico e material de aterro.

Em 1990, a Procuradoria-Geral de Justiça do Rio de Janeiro notificou o Ministério da Saúde (MS) quanto a inquérito instaurado, solicitando providências para desocupação da área onde se localizava a antiga fábrica (área foco principal), com a transferência dos moradores para locais próximos.

Vale ressaltar que a referida área era ocupada por diversos grupos de pessoas: menores internos da Fundação, funcionários da Fundação e funcionários do Instituto de Malariologia.

Em 1991, a Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz) apresentou relatório sobre estudos clínico-laboratoriais realizados em 43 adultos e quatro crianças residentes em um raio de 100 metros do local da fábrica, sendo encontrado no sangue dos amostrados níveis 65% superiores à concentração do HCH presente no grupo controle (indivíduos não expostos), porém sem correlação com patologias.

Em 1993, após o reconhecimento da exposição da população local aos resíduos referidos, e com base nos resultados dos estudos da Fiocruz, o Juizado de Menores da Comarca de Duque de Caxias determinou a interdição das atividades da Fundação Abrigo Cristo Redentor e a imediata remoção dos menores, sendo o processo de desativação das atividades da Fundação iniciado em 1993 e concluído em 1996.

Embora tenham sido retirados todos os menores que eram internos da Fundação, permanecerem no local muitos dos seus funcionários e dos funcionários da antiga fábrica, acompanhados por seus familiares.

Em 1995, como tentativa de remediação da contaminação dos solos na área foco principal, foi realizado tratamento químico com adição de cal virgem e revolvimento do material na superfície do solo. Subseqüentemente à tentativa de remediação com cal, constatou-se, por meio de alguns estudos que analisaram amostras do solo local, que a referida tentativa não foi eficaz para promover a remediação e que, inadvertidamente, acabou resultando na formação de outras substâncias tóxicas decorrentes de reações químicas dos compostos organoclorados com cal.

Na atualidade, a área da Cidade dos Meninos tem uma população residente, em unidades domiciliares pertencentes à União, de 1.346 pessoas, agrupadas em 382 famílias, compostas principalmente por funcionários da ativa e aposentados do Ministério da Previdência e Assistência Social - MPAS (ou órgãos já extintos) e seus familiares. Além dessa população, reconhecidamente moradora na localidade, existem assentamentos populacionais de tamanho e duração diversos, configurando-se como áreas de invasão em alguns pontos das margens do terreno.

Estudo de avaliação de risco à saúde humana demonstrou a existência de uma mistura de concentrações diversas das seguintes substâncias: isômeros do HCH (alfa, beta, gama e delta), DDT e seus metabólitos (o,p - DDE, p,p - DDE, o,p - DDD, p,p - DDD, o,p - DDT, p,p - DDT), triclorofenol, triclorobenzeno, dioxinas e furanos.

Registre-se que os organoclorados são considerados compostos persistentes à decomposição, razão pela qual o decurso do tempo não pode ser considerado como fator descontaminante da região e que tais produtos apresentam características químicas que conferem alta persistência no ambiente devido à baixa biodegradabilidade, acumulando-se na cadeia alimentar, principalmente em alimentos de origem animal, como carne, sendo importante ressaltar que ovos e leite e seus derivados são os veículos mais frequentes e

importantes de exposição da população consumidora de alimentos provenientes da localidade.

Segundo recente revisão da literatura científica sobre os possíveis efeitos adversos à saúde humana associados à exposição aos organoclorados, ressalta-se a potencialidade de que esses compostos e os subprodutos de seu metabolismo sejam acumulados principalmente no tecido adiposo (gorduroso) do corpo, mas também no cérebro, rins, músculos, tecidos endócrinos e no sangue e que, dependendo do tipo de produtos e subprodutos, suas doses, duração da exposição, associado à suscetibilidade individual, tais substâncias acumuladas no corpo humano podem interferir nos sistemas digestivo, hematológico, neurológico, reprodutivo, imunológico e endócrino.

Diante da gravidade do problema, em 8 de setembro de 1993 foi firmado Termo de Compromisso de Ajustamento de Condutas e de Obrigações entre o Ministério Público Federal, o Ministério da Saúde, o Ministério do Meio Ambiente, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, a Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente do Estado do Rio de Janeiro, a Legião Brasileira de Assistência, a Fundação Oswaldo Cruz, a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro e a Prefeitura de Duque de Caxias.

Na qualidade de sucessor do Ministério da Educação e Saúde, o Ministério da Saúde assumiu a responsabilidade pela “completa e permanente descontaminação da área da Cidade dos Meninos, bem como pela assistência à população exposta ao HCH, comprometendo-se a arcar com a totalidade dos recursos necessários à implementação das medidas propostas pelos órgãos técnicos”.

Entretanto, de todas as providências adotadas, a única que ainda não foi executada é a retirada dos moradores, objeto principal de todas as ações implementadas nos âmbitos judicial e administrativo.

Nessa linha de intelecção, impende esclarecer que a remediação da Cidade dos Meninos requer, como medida preliminar, a retirada completa de todos os moradores da indigitada região, de modo que o processo de remediação não exponha ainda mais a saúde da população.

Ressalte-se que a área ocupada é de propriedade da União, inexistindo qualquer título de posse que garanta a sua ocupação pelos moradores, sendo certo, ainda, que eventual ação de reintegração de posse implicará em demorado processo judicial que só iria agravar a situação dos habitantes da Cidade dos Meninos, uma vez que estariam expostos aos compostos organoclorados por tempo demasiadamente indefinido.

Em outra vertente, mesmo que sejam adotadas medidas judiciais visando à desocupação da área, ao argumento de que a permanência das pessoas na região apresenta risco à saúde, tal medida iria ocasionar a incômoda situação de colocar ao desabrigo mais de 1.300 pessoas. Em outras palavras, além da exposição aos compostos organoclorados, os moradores também ficariam desabrigados.

Os estudos existentes são suficientes para se concluir que a contaminação ambiental em Cidade dos Meninos é extensa, tendo sido a área foco principal a fonte de contaminação por pesticidas que hoje se encontram dispersos na região, tornando a área de risco para a saúde humana e que as evidências da existência atual de vias de exposição humana às substâncias tóxicas, agravadas pelas características de ocupação rural da região e o modo de vida da população, recomendam providências no sentido de viabilizar a retirada dos moradores da forma menos traumática possível.

Para alcançar esse desiderato, afigura-se mister e imperioso que os moradores da Cidade dos Meninos, que estiveram expostos aos compostos organoclorados, sejam indenizados pelos possíveis efeitos deletérios a sua saúde.

Ainda que inexista qualquer responsabilidade da União em custear novas moradias aos habitantes da Cidade dos Meninos, a responsabilidade do Governo Federal emerge do fato de ter abandonado, sem as devidas precauções, toneladas de produtos

organoclorados ao ar livre, sem que tomasse as necessárias providências para que o produto não fosse livremente manuseado por pessoas desavisadas.

Ademais, a inércia da União em adotar as medidas necessárias à retirada dos moradores, poderá ocasionar condenações judiciais por sua conduta omissiva, no que tange à cessação da exposição dos moradores aos produtos organoclorados presentes na Cidade dos Meninos.

Frise-se que os moradores da localidade são de baixa renda, não possuindo condições financeiras para adquirirem novas habitações. Essa situação poderá ser minorada por intermédio de indenização ou até mesmo condicionada.

Nesse ínterim, considerando que a maioria dos habitantes da Cidade dos Meninos ocupa de forma irregular imóvel residencial da União, sendo certo que a quase totalidade usufrui dos imóveis de forma gratuita, esse fato deverá ser considerado no montante da indenização.

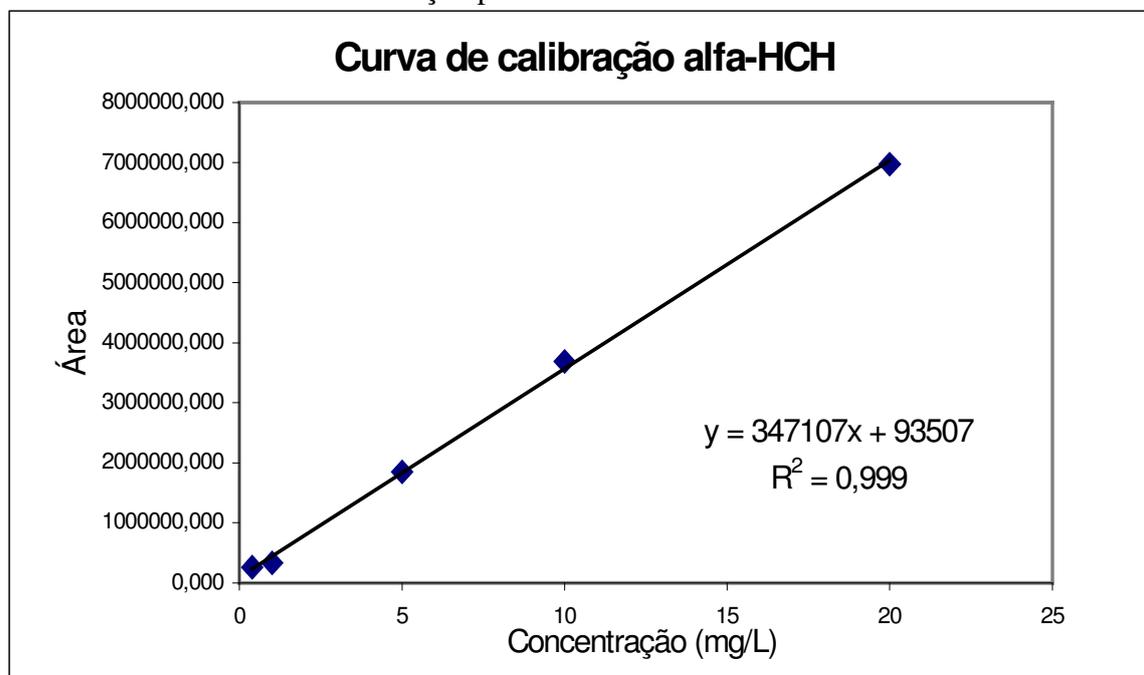
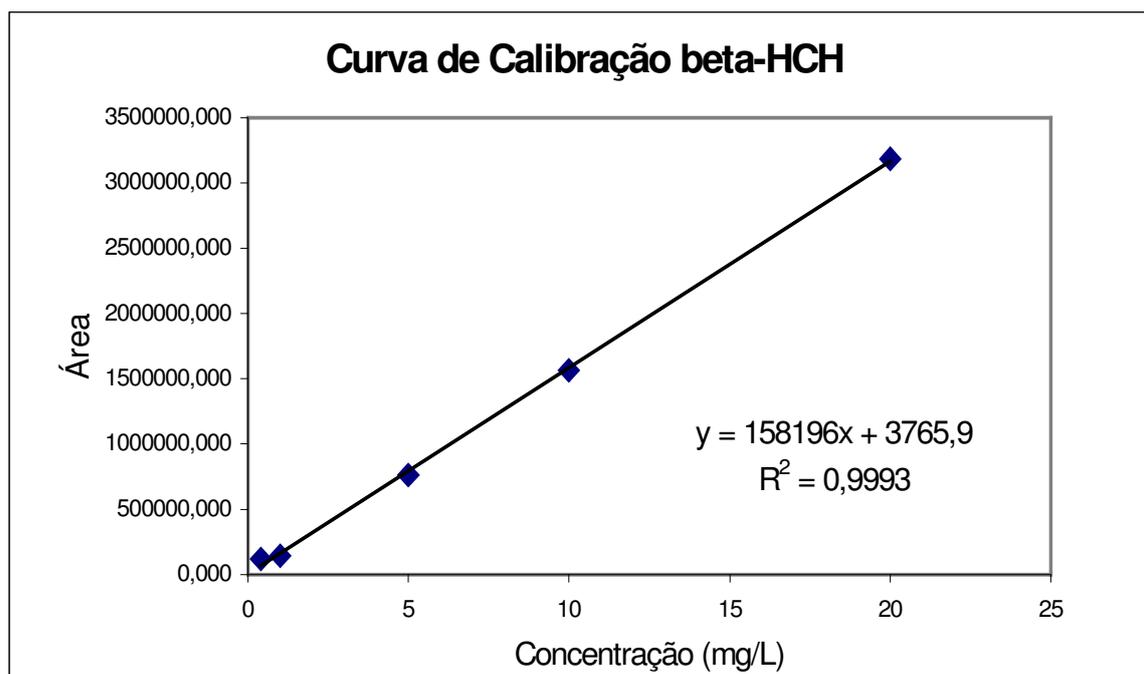
Tendo em vista a gravidade da situação, uma vez que está relacionada à saúde do cidadão, e o princípio básico de direito de que aquele que causar dano fica obrigado a repará-lo, sugiro tramitação célere para o projeto de lei que ora submeto à elevada consideração de Vossa Excelência.

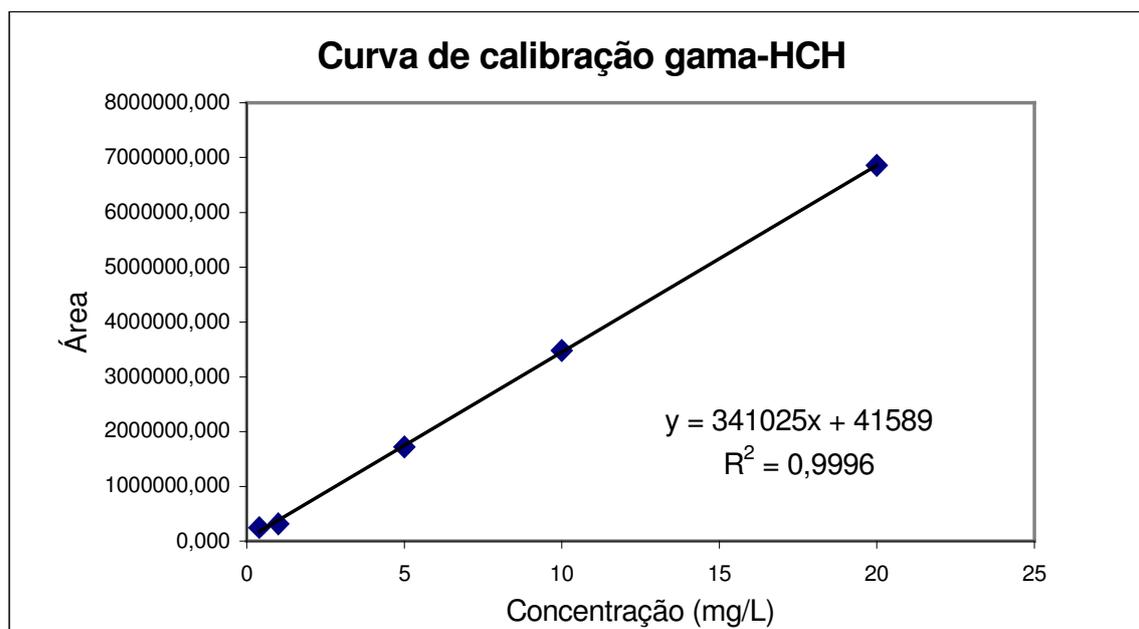
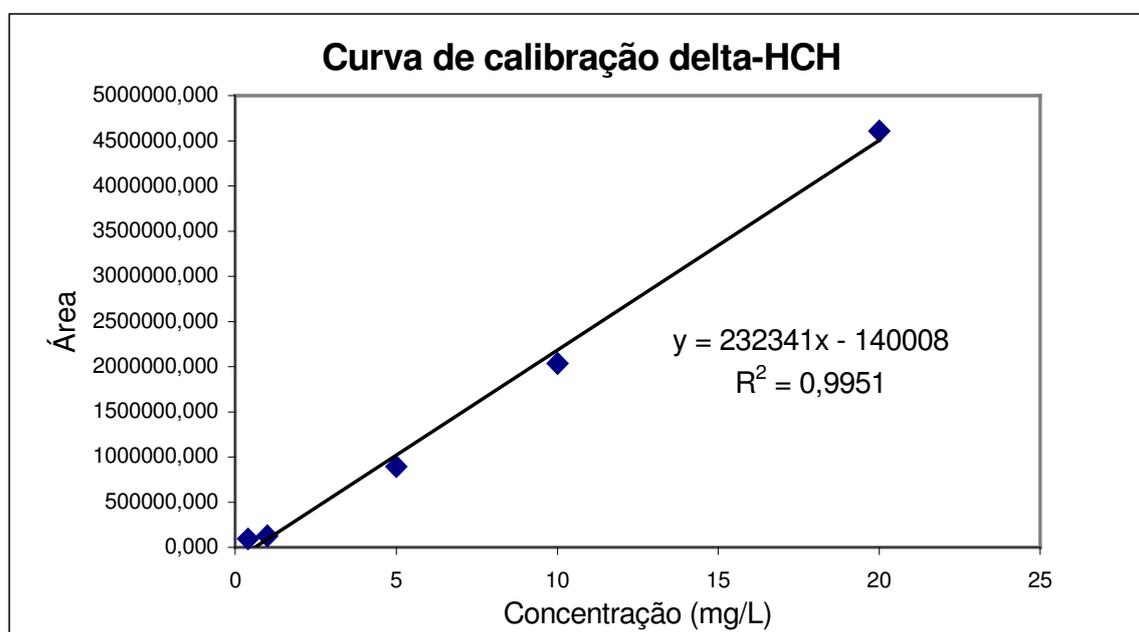
Respeitosamente,

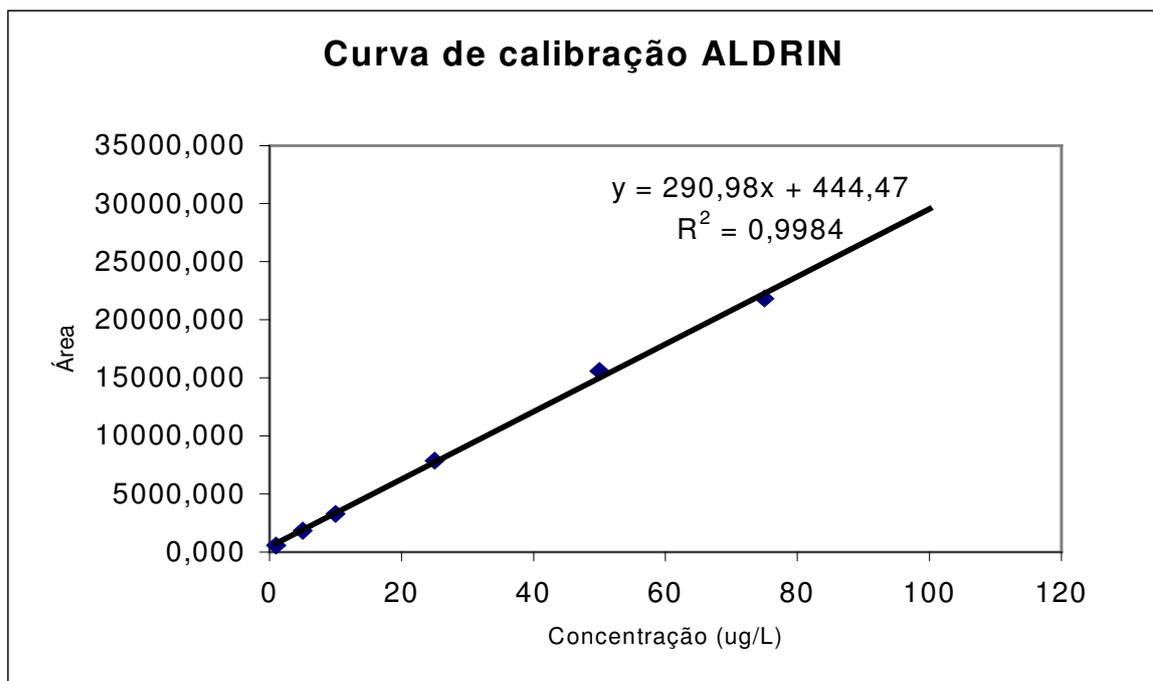
Assinado eletronicamente por: Humberto Sergio Costa Lima

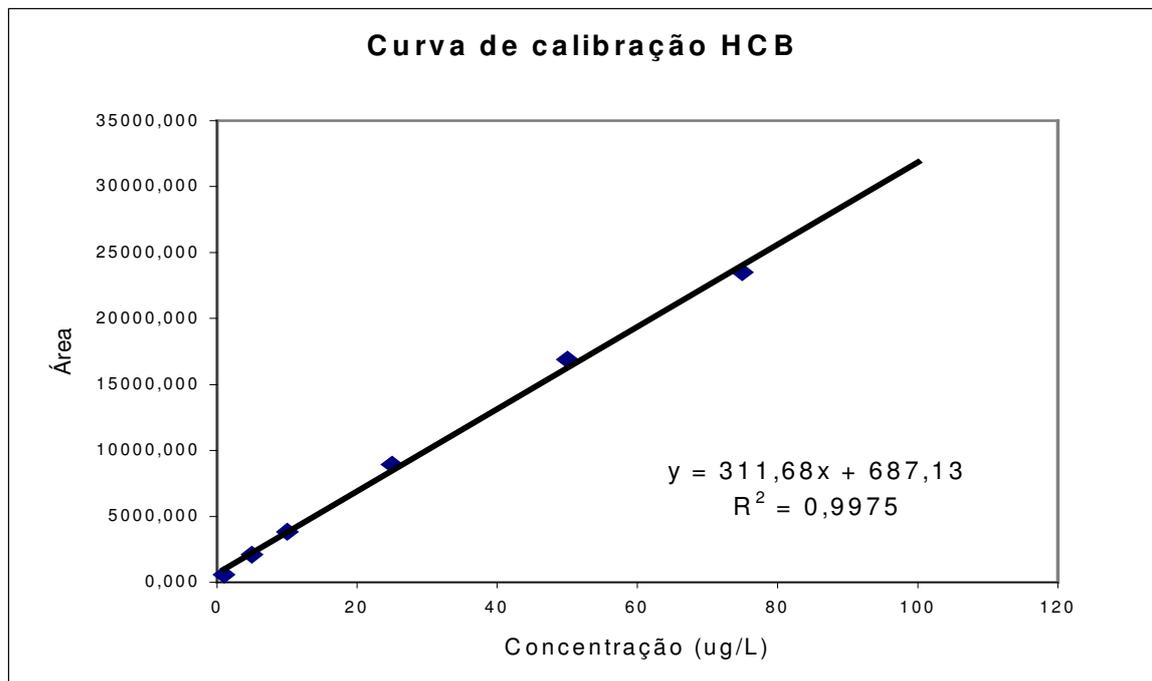
Anexo 2

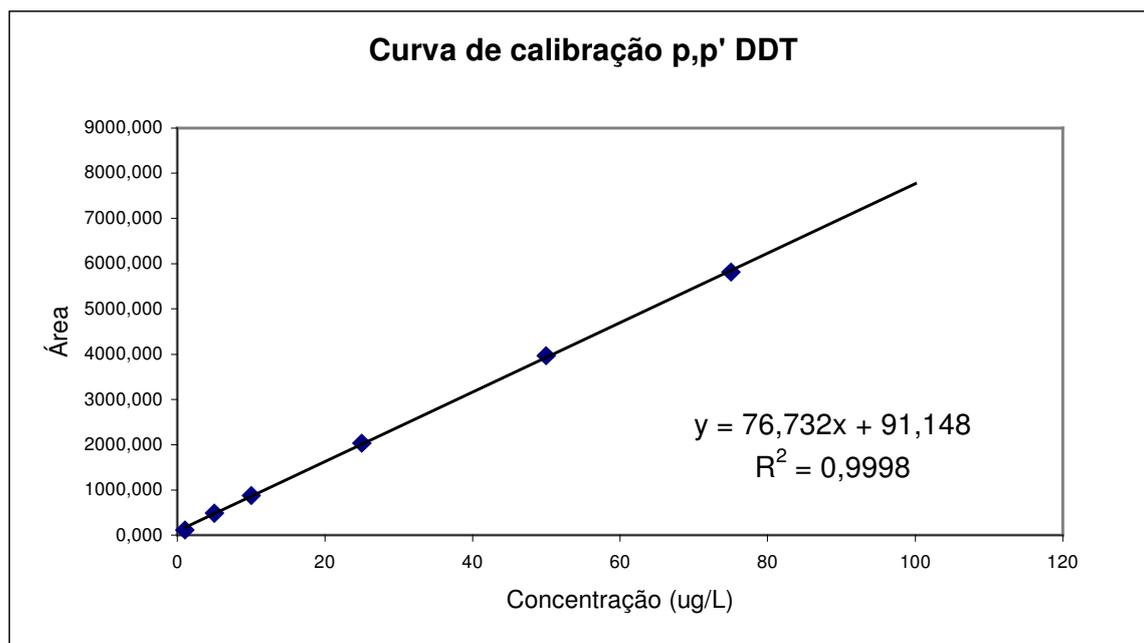
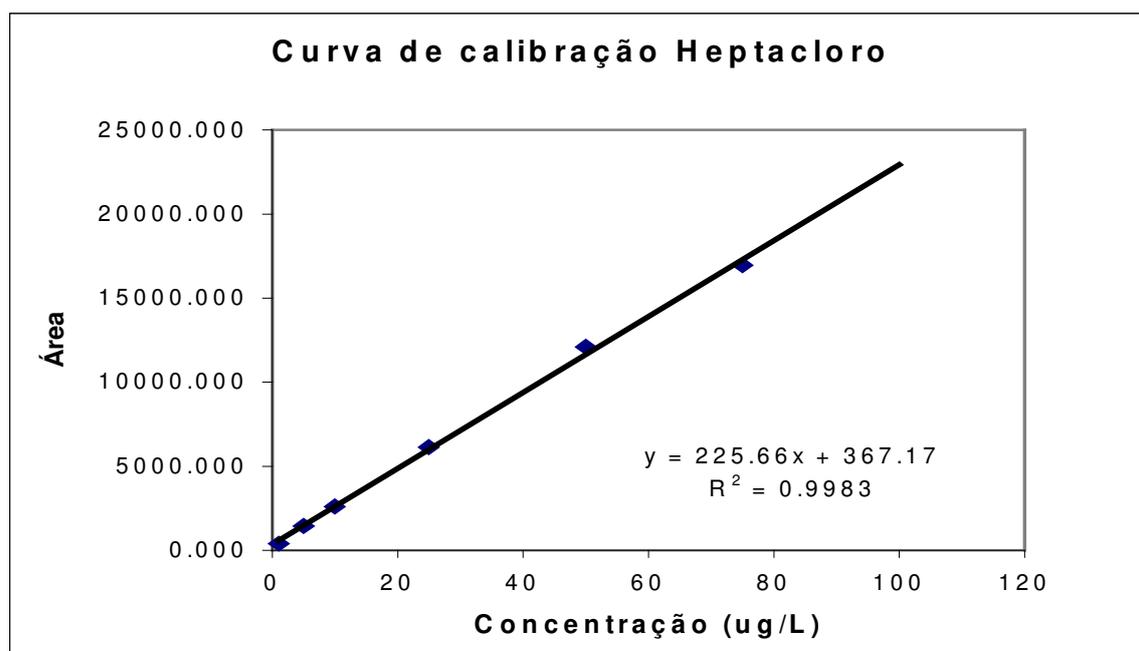
Curvas de Calibração utilizadas na quantificação dos compostos analisados

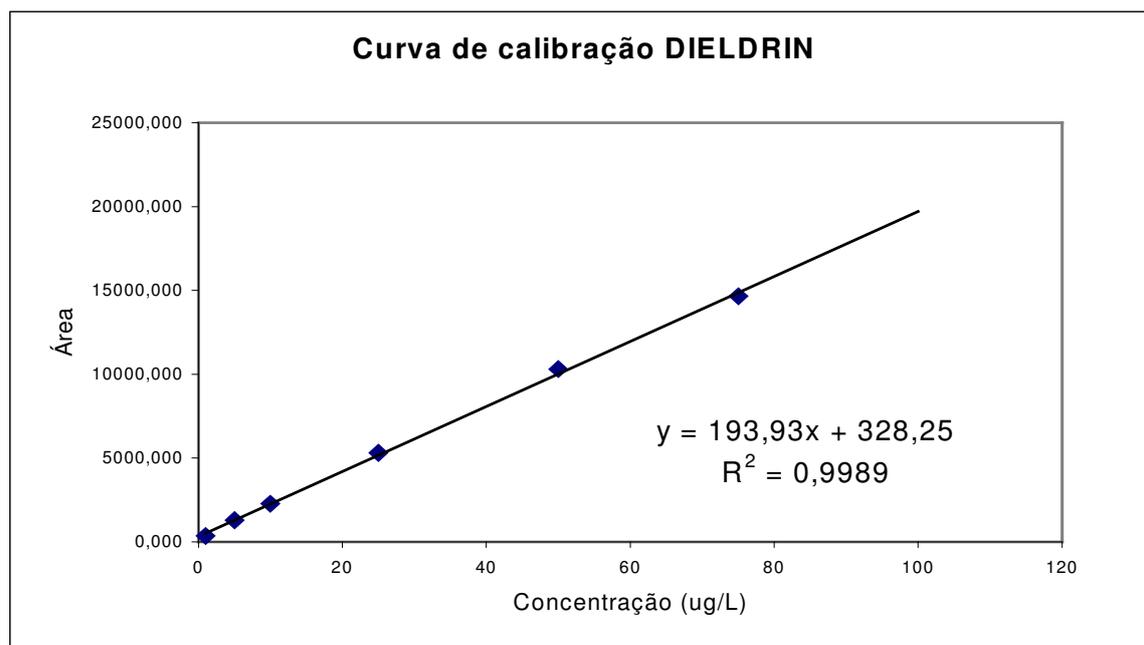
Documento 1: Curvas de Calibração para o isômero α -HCH**Documento 2:** Curva de Calibração para o isômero β -HCH

Documento 3: Curva de Calibração para o isômero γ -HCH**Documento 4:** Curva de Calibração para o isômero δ -HCH

Documento 5: Curva de Calibração para o HCB**Documento 6:** Curva de Calibração para o ALDRIN

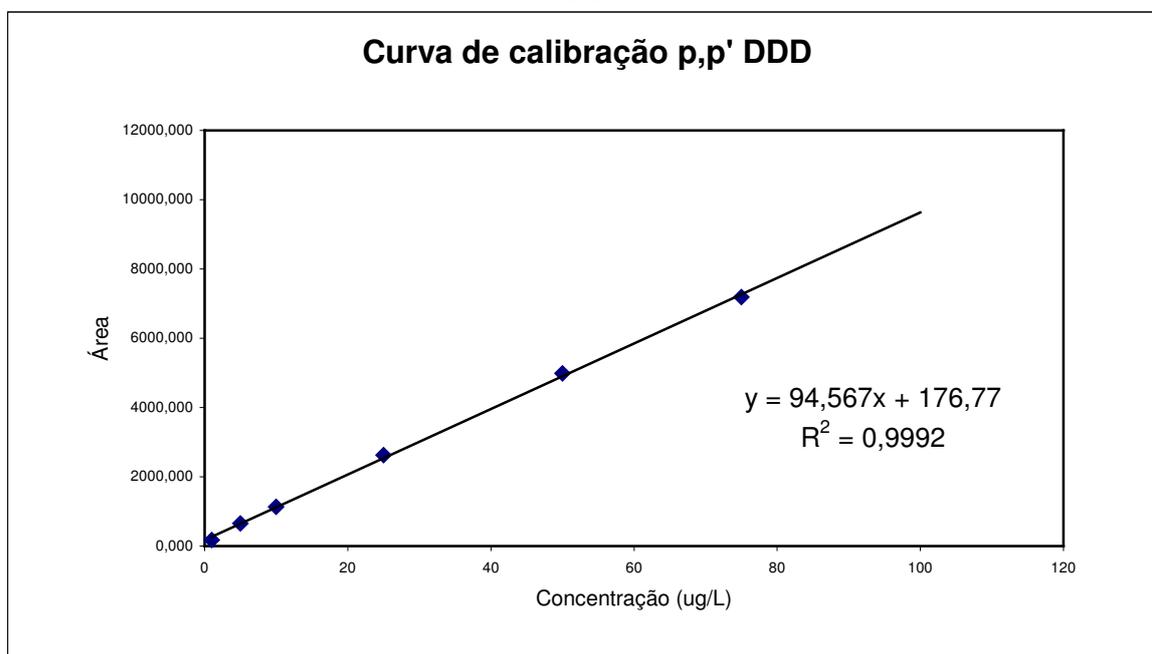


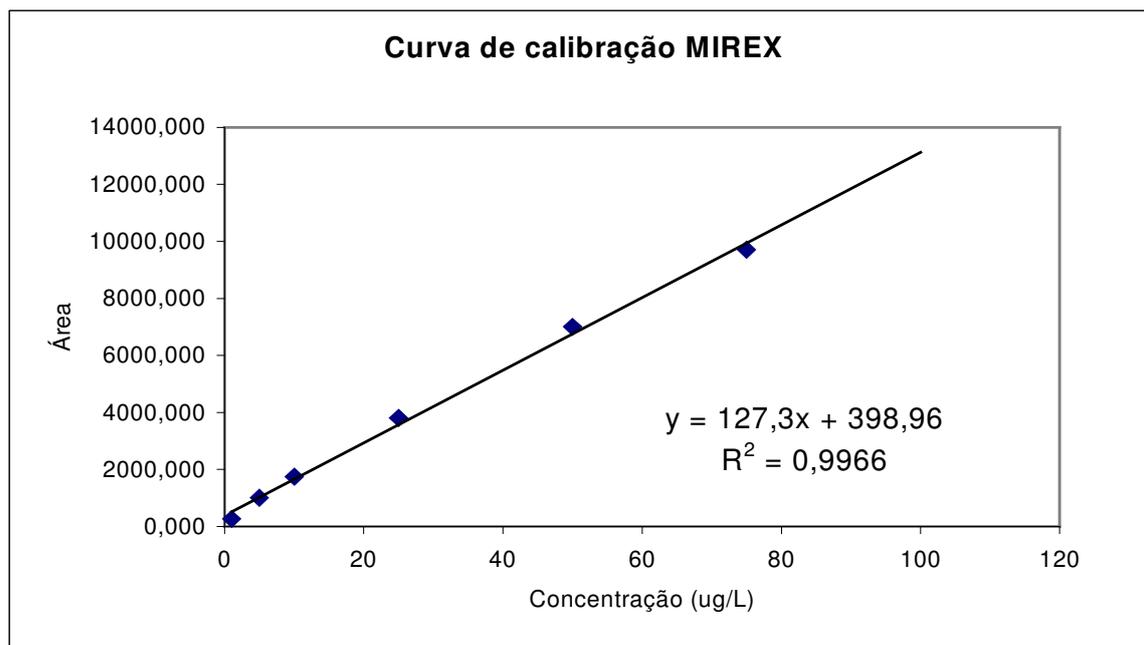
Documento 7: Curva de Calibração para o p,p'-DDT**Documento 8:** Curva de Calibração para o Heptacloro



Documento 9: Curva de Calibração para o DIELDRIN

Documento 10: Curva de Calibração para o p,p'-DDD



Documento 11: Curva de Calibração para o Mirex**Documento 12:** Curva de Calibração para o p,p'-DDE