

MINISTÉRIO DA SAÚDE  
FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ

***Escola Nacional de Saúde Pública***

TESE DE MESTRADO EM SAÚDE PÚBLICA

ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO DO SOLO E PASTO  
CAUSADA POR HEXACLOROCICLOHEXANOS (HCH)  
NA CIDADE DOS MENINOS EM DUQUE DE CAXIAS, RJ.

Por ROSÁLIA MARIA DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO DO  
SOLO E PASTO CAUSADA POR  
HEXACLOROCICLOHEXANOS (HCH)  
NA CIDADE DOS MENINOS  
EM DUQUE DE CAXIAS, RJ**

Por

**ROSÁLIA MARIA DE OLIVEIRA**

**TESE DE MESTRADO EM SAÚDE PÚBLICA  
DEPARTAMENTO DE SANEAMENTO E SAÚDE AMBIENTAL  
ESCOLA NACIONAL DE SAÚDE PÚBLICA  
FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ**

**Orientador: Prof. Dr. Ogenis Magno Brilhante**

**Abril 1994**

**M. S. — FIOCRUZ  
ENCO — ESCOLA NACIONAL DE SAÚDE PÚBLICA  
Vila Militar — Rio de Janeiro — CEP 21041  
Rua 150 — Caixa Postal 150  
CEP. 21041 - Estação do Marquês**

## Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Ogenis Magno Brilhante, pela eficiente orientação.
- Ao Dr. Francesco Palmieri, da EMBRAPA, pelas sugestões, orientação constante e correções finais de toda a dissertação.
- Aos Drs. Osório Oscar Marques da Fonseca e Aroaldo L. Lemos, pelo irrestrito apoio técnico durante as coletas de amostras de solo e toda a execução deste trabalho.
- Ao Prof. Leonardo de Carvalho Parente, pelo constante apoio e orientação.
- Ao Dr. Paulo Barragat, por preciosas informações a respeito da implantação e operação da referida fábrica.
- À Coordenação do CESTEH, por ceder os laboratórios e oferecer condições necessárias e indispensáveis para a execução deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Josino Costa Moreira, por sugestões e acompanhamento constantes.
- Aos técnicos Sérgio A. Silva e Pedro Paulo M. Barros pela ajuda na execução das análises e dos gráficos.
- Aos técnicos Clara K. Sylvestre, Luciana O. Santos, Marcelo S. Sampaio e João Marcelo da S. Sylvestre, pelo acompanhamento das análises cromatográficas e coleta de amostras.
- Ao Laboratório de Físico-Química do SNLCS/EMBRAPA, pela realização das análises de caracterização do solo da Cidade dos Meninos.
- À Marilza Maia, do DILAB/FEEMA, pela execução das análises de água do lençol freático, por cromatografia gasosa.
- Aos colegas e professores do Departamento de Saneamento e Saúde Ambiental, pelo constante incentivo e apoio durante a execução deste trabalho.
- Ao Prof. Enio Tourasse, deste Departamento, pelo apoio técnico e fornecimento das plantas altimétricas da área de estudo.
- Às amigas Rosely M. de Oliveira e Maria José Sales, pelo permanente incentivo.
- Às amigas e colegas do INCQS Shirley Abrantes, Jaiza L. de Melo e Regina Mattos, pelas sugestões e empréstimo de vidraria e reagentes, possibilitando a execução das análises.
- À amiga Maria Lúcia G. Azevedo, pela fundamental orientação técnica na execução das análises.
- Ao meu marido, Moacyr H. M. Oliveira, pela compreensão e apoio técnico.

## SUMÁRIO

Neste trabalho foi feita uma avaliação dos níveis de contaminação por isômeros de hexaclorociclohexano (HCH) do solo, de gramíneas usadas como pastagem e do lençol freático na área da Cidade dos Meninos, no Município de Duque de Caxias, R.J. O objetivo foi avaliar o grau de contaminação do meio ambiente pelo HCH, bem como conhecer os riscos a que estão expostas aproximadamente mil pessoas, que habitam e trabalham no local, inclusive quatrocentas crianças e adolescentes do Abrigo Cristo Redentor, um orfanato pertencente à LBA. Sendo os isômeros do HCH pesticidas organoclorados bioacumulativos, proibidos no Brasil desde meados dos anos 70, sua presença na superfície de qualquer área constitui um risco ambiental e à saúde pública.

Nesta área foi construída, no início dos anos 50, uma fábrica para produção de HCH técnico, por cloração catalítica do benzeno, pelo Instituto de Malariologia, órgão pertencente ao então Ministério da Educação e Saúde, com a intenção de produzir no Brasil o HCH, para ser usado como inseticida no controle dos vetores transmissores de diversas endemias, principalmente doença de Chagas e malária. Em 1955, por razões econômicas, a produção foi encerrada e a fábrica foi desativada, tendo sido todo o seu acervo deixado no local, incluindo toneladas de HCH técnico e rejeitos industriais, dos quais uma parte foi enterrada. Aproximadamente trinta e cinco anos após, o atual órgão de meio ambiente do Estado do Rio de Janeiro (FEEMA) tomou conhecimento de que restos de HCH estavam sendo comercializados nas feiras livres de Duque de Caxias, tirando do esquecimento o problema.

Estudos de campo, realizados no local, mostraram uma área de raio de cem metros ao redor das ruínas da fábrica, com visível presença de restos do produto. Inúmeros aglomerados de HCH técnico estavam espalhados pelo local. A dois quilômetros de distância do foco, ou seja, da fábrica

abandonada, foi possível detectar o odor característico do "pó-de-broca", um dos nomes populares do HCH.

Os resultados obtidos na análise das amostras do solo por cromatografia gasosa de alta resolução evidenciaram a presença de resíduos dos isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  do HCH da ordem de milhares de ppb a distâncias inferiores a cem metros das ruínas da fábrica, e concentrações da ordem de dezenas e centenas de ppb para distâncias variando de cem metros a dois quilômetros e meio do foco. O material da estrada principal de acesso ao Abrigo Cristo Redentor apresenta alto nível de contaminação.

Os níveis residuais dos diversos isômeros do HCH encontrados em amostras de gramíneas usadas como pasto variaram de 14 a 96 ppm, o que muito provavelmente esteja sendo bioacumulado no gado que pasta na área, contaminando sua carne e leite.

Os resíduos dos quatro isômeros encontrados no lençol freático foram em média 0,6 ppb, indicando que a contaminação pelo HCH ficou possivelmente restrita ao horizonte A, a camada superficial do solo.

Foram encontrados vestígios da presença de DDT e seus produtos de degradação, bem como de várias outras substâncias orgânicas cloradas de estrutura complexa, na área, assim como de arsênico, localizadas principalmente dentro de um raio de cem metros das ruínas da fábrica.

Os resultados deste trabalho serão apresentados oficialmente no dia 8 de julho no *Eighth IUPAC Congress of Pesticide Chemistry*, organizado pela Sociedade Americana de Química, em Washington, de 4-9 de julho de 1994.

## ÍNDICE

	Página
Agradecimentos	
Sumário	1
Lista de Tabelas	vii
Lista de Figuras	viii
Introdução	1
1 - HISTÓRICO E REVISÃO DOS ESTUDOS REALIZADOS NA ÁREA DA CIDADE DOS MENINOS	
1.1 - DADOS HISTÓRICOS	4
1.2 - SINOPSE DOS ESTUDOS JÁ REALIZADOS NA CIDADE DOS MENINOS	8
2 - SÍNTESE, CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E DE DEGRADAÇÃO AMBIENTAL DO HCH	
2.1 - MECANISMO DA SÍNTESE DO HCH	10
2.2 - NOMENCLATURA	12
2.3 - CONFIGURAÇÃO ESTEREOQUÍMICA DOS ISÔMEROS DO HCH	12
2.4 - PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO HCH	15
2.5 - PROCESSO DE SÍNTESE DO HCH UTILIZADO NO INSTITUTO DE MALARIOLOGIA DA CIDADE DOS MENINOS	18
2.6 - ASPECTOS AMBIENTAIS DO HCH	21
2.6.1 - TRANSPORTE E DISTRIBUIÇÃO	21
2.6.2 - TOXICIDADE PARA O HOMEM E ORGANISMOS NÃO-ALVO	23
2.6.3 - METABOLISMO E BIOACUMULAÇÃO	26
2.6.4 - DEGRADAÇÃO E PERSISTÊNCIA NO MEIO AMBIENTE	30
2.6.5 - NÍVEIS DE RESÍDUOS DE HCH ENCONTRADOS NO MEIO AMBIENTE	33

3 -	DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	
3.1 -	LOCALIZAÇÃO	37
3.2 -	COBERTURA VEGETAL	37
3.3 -	DRENAGEM	38
3.4 -	TOPOGRAFIA	38
3.5 -	CLIMA	38
3.6 -	GEOLOGIA E PEDOLOGIA	39
3.7 -	USO	39
4 -	METODOLOGIA	
4.1 -	METODOLOGIA DE CAMPO	41
4.1.1 -	ESTUDO PRELIMINAR DA ÁREA	41
4.1.2 -	PLANO DE AMOSTRAGEM	45
4.2 -	METODOLOGIA ANALÍTICA	
4.2.1 -	MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.2.2 -	PREPARAÇÃO E ESTOCAGEM DA AMOSTRA	51
4.2.3 -	PADRONIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES ANALÍTICAS	52
4.2.4 -	PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DO PESTICIDA DA AMOSTRA DE SOLO	54
4.2.5 -	PROCEDIMENTO DE PURIFICAÇÃO DO EXTRATO	54
4.2.6 -	IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS ISÔMEROS DO HCH	56
4.2.7 -	ESTUDO DE RECUPERAÇÃO DO HCH EM AMOSTRAS DE SOLO	57
4.2.8 -	ANÁLISES POR CROMATOGRAFIA GASOSA DE ALTA RESOLUÇÃO ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC/MS)	59

<b>5 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b>	
5.1 - CARACTERIZAÇÃO DO SOLO DA CIDADE DOS MENINOS	61
5.2 - CONTAMINAÇÃO POR HCH NO SOLO USADO COMO PADRÃO	62
5.3 - CONTAMINAÇÃO DO SOLO DA CIDADE DOS MENINOS POR HCH	
5.3.1 - PERFIL VERTICAL DE CONTAMINAÇÃO	63
5.3.2 - CONTAMINAÇÃO DO LENÇOL FREÁTICO	67
5.3.3 - CONTAMINAÇÃO EM EXTENSÃO HORIZONTAL	69
5.3.4 - CONTAMINAÇÃO DO PASTO	76
5.3.5 - OUTROS COMPOSTOS PRESENTES NO SOLO DA CIDADE DOS MENINOS	79
5.3.6 - OUTRAS SUBSTÂNCIAS ENCONTRADAS NA ÁREA DE ESTUDO	81
<b>6 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES</b>	
6.1 - CONCLUSÕES	83
6.2 - RECOMENDAÇÕES	87
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	88
<b>BIBLIOGRAFIA SUPLEMENTAR</b>	93

## Anexos

I. Materiais utilizados na análise	96
- Equipamento e Vidraria	
- Reagentes e gases	
II. Procedimento de preparo do Florisil desativado com 6% de água	100
III. Cromatogramas da solução-padrão e de um extrato de solo com e sem o processo de purificação	102
IV. Descrição, análises físicas e químicas dos solos da Cidade dos Meninos	107
V. Cromatograma de um extrato do solo usado como padrão	116
VI. Concentração dos isômeros do HCH em diferentes profundidades, teor de matéria orgânica e argila nas amostras de solo da Cidade dos Meninos	118
VII. Perfil vertical de contaminação do solo na Cidade dos Meninos por HCH, distante oitenta metros do foco (P1)	120
VIII. Espectros de massa dos extratos de solo S3, P24 e P27	122

## Lista de Tabelas

Tabela I	Porcentagem de enriquecimento e distribuição espacial do átomo de cloro na molécula de HCH.	11
Tabela II	Propriedades físicas e químicas dos principais isômeros do HCH.	17
Tabela III	Toxicidade para os isômeros do HCH no homem.	24
Tabela IV	Recuperação média dos isômeros do HCH em solo.	58
Tabela V	Contaminação ambiental por HCH no solo usado como padrão.	63
Tabela VI	Concentração dos isômeros do HCH em diferentes profundidades no solo da Cidade dos Meninos.	64
Tabela VII	Teor residual do HCH no lençol freático da Cidade dos Meninos (ppb).	67
Tabela VIII	Concentração de HCH (ppb) e teor de matéria orgânica no solo da Cidade dos Meninos, a diferentes distâncias do foco.	73
Tabela IX	Concentração (ppm) dos isômeros do HCH na pastagem (grama pernambuco).	77

## Lista de Figuras

- Figura 1 Conformação "barco" e "cadeira" dos isômeros do hexaclorociclohexano (Brooks, G. T., 1974). 14
- Figura 2 Formas mais comuns dos isômeros do hexaclorociclohexano (Metcalf, R. L., 1955). 15
- Figura 3 Esquema do processo de síntese do HCH no antigo Instituto de Malariologia (Separata da Rev. Bras. de Malariologia e Doenças Tropicais, 1954). 19
- Figura 4 Metabolismo do Lindano em mamíferos (Brooks, G. T., 1974). 28
- Figura 5 Seção vertical da área onde foram coletados e descritos os perfis de solo mais representativos. 42
- Figura 6 Plano de distribuição espacial das amostras de solo para distâncias superiores a oitenta metros do foco. 43
- Figura 7 Plano de amostragem de solo e de gramíneas em extensão horizontal, para distâncias inferiores a cem metros do foco. 47
- Figura 8 Distribuição horizontal do  $\gamma$ -HCH e principais focos de contaminação sobre o solo da Cidade dos Meninos. Concentrações residuais  $\leq 10$  ppb. 70

Figura 9	Concentração dos isômeros do HCH no solo versus distância do foco.	71
Figura 10	Concentração dos isômeros do HCH no solo versus distâncias superiores a cem metros do foco.	72
Figura 11	Concentração dos isômeros do HCH em gramíneas versus distância do foco.	78

## INTRODUÇÃO

A Cidade dos Meninos é uma área pertencente à Legião Brasileira de Assistência (LBA), onde está localizado o Abrigo Cristo Redentor. Neste local moram e estudam cerca de quatrocentas crianças e adolescentes, estando a área situada próxima do centro de Duque de Caxias, no Rio de Janeiro. A população residente, junto com a população flutuante, dessa localidade chega a somar até mil pessoas, incluindo velhos e crianças.

Na área da Cidade dos Meninos foi construída em 1950 uma fábrica para sintetizar e formular o pesticida hexaclorociclohexano (HCH), também conhecido como BHC ou "pó-de-broca", pertencente ao Instituto de Malariologia, órgão do então Ministério da Educação e Saúde, com a intenção de produzir no Brasil este produto, para ser usado no controle de vetores de uma série de doenças endêmicas, tais como doença de Chagas, malária etc...

Por razões econômicas, em 1955, a fábrica foi desativada, ficando todo o seu acervo abandonado no local, inclusive os próprios estoques de HCH técnico, que não foram removidos. Tudo foi deixado na área: móveis, maquinaria e até toneladas do produto *in natura* sobre o solo, segundo a descrição de antigos moradores do local. Hoje, vivem também na área, diversos tipos de animais domésticos, incluindo gado leiteiro e de corte, pertencentes às várias residências existentes no local, que cultivam hortaliças e frutas, em solo contaminado dos seus quintais, para consumo próprio.

Toda a área da Cidade dos Meninos pode ser considerada como contaminada por níveis desconhecidos de HCH, o que pode criar um sério risco à Saúde Pública e ao meio ambiente da região, e por em perigo a vida de homens, mulheres e crianças residentes no local. Em 1989, a FEEMA reconheceu a gravidade da situação, removendo cerca de

quarenta toneladas de HCH técnico e/ou misturado com solo, que foram estocadas, provisoriamente, na Refinaria Duque de Caxias (REDUC).

Em função da necessidade de se conhecer melhor os níveis de contaminação do meio ambiente pelos isômeros do HCH, de forma a melhor dimensionar os riscos a que estão sujeitos as pessoas e animais domésticos do local, foi elaborado este estudo, que teve como objetivo principal estudar os níveis de contaminação ambiental do solo, pasto e água do lençol freático, pelo HCH, quarenta anos após a desativação da fábrica. Paralelamente, tentou-se identificar outros compostos químicos perigosos, que também teriam sido manipulados na mesma época, nessa fábrica, segundo informações dadas por antigos moradores do local. O estudo também teve como objetivo estudar preliminarmente os produtos oriundos da degradação ambiental do HCH, visto que restos de HCH técnico e rejeitos industriais foram sendo espalhados ao longo dos anos pela chuva e ação do vento e, até pela população, para ser comercializado como "inseticida".

A área de estudo compreendeu, além da região circundante às ruínas da antiga fábrica, chamada de foco, toda a área delimitada pelo Canal do Pilar, Rio Iguacú e Rodovia Presidente Kennedy, correspondendo a um raio de 2,45 quilômetros medidos a partir do foco, abrangendo uma área superior a 19,0 quilômetros quadrados. Entretanto, foi dada ênfase maior à amostragem da área de 19.000 metros quadrados, na região da Cidade dos Meninos, onde foi efetuada a maioria dos pontos de coleta de amostras.

No Capítulo 1 deste trabalho são descritos o histórico da origem dessa fábrica e os estudos já realizados nessa região até então.

No Capítulo 2 são estudadas questões teóricas sobre o HCH, bem como o processo de síntese desse produto utilizado nesta fábrica, em particular.

No Capítulo 3 apresenta-se uma descrição física e pedológica da região.

No Capítulo 4 está descrita a metodologia de campo e analítica utilizada neste trabalho.

No Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas análises de solo, gramíneas e lençol freático, avaliando os diversos fatores envolvidos na dispersão do HCH no meio ambiente local.

Na Conclusão (Capítulo 6) os estudos evidenciaram que a contaminação do solo na Cidade dos Meninos pelo HCH é da ordem de milhares de ppb, para distâncias inferiores a cem metros dos escombros da fábrica, considerada foco principal. Para distâncias, que atingem a extensão da microbacia e até além dos rios que margeiam a região, a contaminação não ultrapassou os níveis de resíduos encontrados em solos, onde esse produto tenha sido empregado como inseticida. Também foi constatado que a estrada principal, que atravessa a Cidade dos Meninos, é um foco importante de contaminação ambiental pelo HCH.

Além do HCH, foi constatada a presença, nessa área, de outros compostos químicos perigosos ao homem e ao meio ambiente, tal como o altamente persistente DDT e arsênico. Foram feitas também algumas recomendações sobre diversos estudos que deveriam ser implementados na área, visando conhecer melhor os produtos de degradação ambiental do HCH, avaliação da contaminação da população via cadeia alimentar, dispersão atmosférica do HCH, etc...

## CAPÍTULO 1

### HISTÓRICO E REVISÃO DOS ESTUDOS REALIZADOS NA ÁREA DA CIDADE DOS MENINOS

#### 1.1 DADOS HISTÓRICOS<sup>1</sup>

Na década de 40 surgiram os chamados inseticidas sintéticos, de segunda geração, alguns dos quais se destacavam por sua ação persistente - dita "residual" -, propriedade que permitiu seu emprego no controle dos insetos transmissores de grandes endemias, possibilitando, pela primeira vez, se pensar em termos de erradicação dos vetores daquelas doenças.

Desde o princípio de seu emprego, o HCH se destacou como o inseticida de escolha para o controle dos insetos conhecidos como "barbeiros", triatomíneos transmissores da doença de Chagas.

No Brasil, coube inicialmente ao antigo Serviço Nacional de Malária a campanha contra aquela endemia.

A área com 19,4 milhões de metros quadrados, conhecida hoje como Cidade dos Meninos, localizada no km 13 da antiga estrada Rio-Petrópolis, foi cedida à então Primeira Dama, Dona Darcy Vargas, para construir um albergue e alojar meninas pobres nas chamadas "casas-lares" com aprendizado profissional e atividades produtivas, que, em 1947, acabou sendo entregue ao Abrigo Cristo Redentor, para a instalação da Cidade dos Meninos. Foram, então, construídos 40 pavilhões com uma distância média de 500 metros entre cada um deles.

Por volta de 1949, o Dr. Mário Pinotti, então Diretor do antigo Serviço Nacional de Malária (S.N.M.), pediu emprestado oito dos quarenta pavilhões existentes, para

instalar um Instituto que cuidasse da resolução de problemas práticos surgidos nas campanhas de combate à malária, doença de Chagas e esquistossomose.

Em 7 de maio de 1949 foi inaugurado, na área da Cidade dos Meninos, o Instituto de Malariologia, sendo um dos pavilhões destinado ao "Laboratório de Inseticidas", encarregado das pesquisas referentes ao controle químico dos vetores.

Nesta mesma época, a coincidência de três fatores foi decisiva para a implantação da fábrica de HCH na Cidade dos Meninos. O primeiro foi a avassaladora disseminação da doença de Chagas no país, necessitando que medidas urgentes de controle fossem tomadas, missão que foi atribuída ao então Serviço Nacional de Malária; o segundo fator, que justificava a necessidade do produto, era a fabricação do "BHC" no país, ainda insuficiente mesmo para seu consumo agrícola. E o terceiro fator foi a chegada, ao Brasil, de um químico holandês, Henk Kemp, conhecedor do processo industrial de fabricação do HCH por catálise química a baixa temperatura, produção mais simples, rápida e barata do que o processo tradicional de luz ultravioleta.

A fábrica foi construída com recursos do Serviço Nacional de Malária, que, juntamente com o Serviço Nacional de Febre Amarela e o Serviço Nacional de Peste, era subordinado ao Departamento Nacional de Saúde do Ministério da Educação e Saúde.

Em 15 de agosto de 1950 foi inaugurada a fábrica, adotando tecnologia holandesa no processo de fabricação do produto.

Nessa mesma época, passou a se desenvolver pesquisas paralelas de outros pesticidas. Também se realizava, nas instalações da fábrica, a formulação final de

produtos à base de DDT, inseticida que era utilizado no combate ao *Anopheles*, mosquito transmissor da malária.

A referida fábrica, localizada no km 13 da antiga estrada Rio-Petrópolis, durante cinco anos produziu o inseticida, consumindo, como matérias-primas, o benzeno, produzido pela coqueria da Companhia Siderúrgica Nacional, em Volta Redonda (RJ), e o cloro, que era fabricado em São Gonçalo (RJ) pela Companhia Eletroquímica Fluminense. Porém, quando esta empresa deixou de produzir aquele gás, a solução foi, então, transportá-lo de São Paulo, onde empresas privadas, como a Matarazzo e a Elclor, passaram a produzi-lo. Como os problemas operacionais surgidos foram grandes, devido ao custo elevado e ao alto risco em transportar um produto tão perigoso a longas distâncias, coincidindo com a grande oferta de HCH no mercado nacional e internacional, não mais se justificava, na época, o funcionamento da fábrica do Ministério da Saúde. Por isso, o primeiro Diretor do Serviço de Produtos Profiláticos (S.P.P.), órgão que assumiu o acervo da fábrica de "BHC" do Instituto de Malariologia, Brigadeiro Gerardo Majella Bijos declarou, "Fizemos interromper a fabricação pioneira de BHC, por considerá-la anti-econômica" (Rev. Quím. Farm., ano XXVI, n.º 6, pág. 74, junho de 1961).

O processo de desativação infelizmente não foi controlado, a fábrica foi simplesmente abandonada. Os estoques de HCH, matérias-primas e subprodutos foram esquecidos no local. Cerca de vinte e nove anos depois, mais precisamente em maio de 1989, os meios de comunicação denunciaram a comercialização ilegal de um inseticida cloroalcanolado, conhecido como "pó-de-broca" (HCH), em uma loja livre no Município de Duque de Caxias, RJ.

O comércio de tal tipo de inseticida foi proibido no Brasil em 1985, sendo previsto seu uso somente sob condições restritas, como em campanhas de saúde pública (Lei Maria Federal MA n.º 329, de 2 de setembro de 1985). Tal produto químico, segundo a FEEMA, era de uso proibido pela

maioria dos países desenvolvidos desde 1984 (WHO, 1991, 1992), sendo um agrotóxico com propriedades possivelmente carcinogênicas, que se acumula nos tecidos adiposos e nas cadeias alimentares, apresentando persistência elevada, dezenas de anos, no meio ambiente (FEEMA, 1991).

Investigações realizadas na época, pela FEEMA, levaram à constatação da existência de um depósito do governo federal, abandonado, contendo grandes quantidades de HCH grau técnico, espalhado em contato direto com o solo, em uma área descampada, considerada como foco, com aproximadamente 13.000 metros quadrados.

Em julho de 1989, a Defesa Civil do Estado do Rio de Janeiro, através da empresa Pereny de limpeza industrial, retirou 40 toneladas de HCH grau técnico do local, que estão, até hoje, armazenadas provisoriamente em bombonas na refinaria Duque de Caxias. Um volume desconhecido de pesticida continua, ainda hoje, espalhado no local, não sendo informações quanto ao nível de contaminação do solo, água superficial e subterrânea.

Cerca de mil pessoas moram na área da Cidade dos Meninos, área essa pertencente à LBA, onde funciona também um orfanato, chamado Abrigo Cristo Redentor, com cerca de 100 crianças e adolescentes.

De acordo com diversas notícias veiculadas pela imprensa do Rio de Janeiro e por diversos testemunhos da população local, ainda hoje se encontram no local aglomerados de HCH. Esse solo contaminado foi usado para aterrar a estrada principal, com 4 km de extensão, que atravessa a Cidade dos Meninos. A contaminação se espalhou e é encontrada nos terrenos das casas vizinhas, onde crianças brincam insensíveis ao perigo. O gado pasta entre as ruínas da estrada abandonada e produz, evidentemente, leite e carne contaminados, já que o HCH é bioacumulativo na cadeia alimentar.

Segundo estatística extra-oficial da Associação dos Moradores e Amigos Cristo Redentor (Jornal do Brasil, 08/05/92), cerca de vinte e oito residentes morreram nos últimos dez anos na Cidade dos Meninos, vítimas das mais diversas modalidades de câncer, sendo pele, fígado e pulmão as mais comuns, que eles supostamente relacionaram à exposição ao HCH.

## SINOPSE DOS ESTUDOS JÁ REALIZADOS NA CIDADE DOS MENINOS

Estudos preliminares realizados pela FEEMA e INOCRUZ indicaram, respectivamente, a ocorrência de contaminação do solo, de vegetais e frutos coletados próximo à área-fóco e de membros da comunidade residente na Cidade dos Meninos.

Resultados semelhantes foram encontrados também pela Secretaria Estadual do Meio Ambiente em frutas, vegetais e peixes da área.

Recentemente, em abril de 1993, a Nortox Agro Química S/A, a pedido da Divisão Ecológica Humana e Saúde do Ministério da Saúde, apresentou uma proposta de projeto piloto para a desativação do HCH existente na Cidade dos Meninos, que consistia na adição de óxido de cálcio (CaO) sobre o solo contaminado. Análises efetuadas em amostras das vizinhanças da fábrica mostraram concentrações elevadas em alguns pontos, da ordem de milhares de

Paralelamente ao estudo realizado pela FEEMA e pela INOCRUZ, o Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e da Comunidade Humana (CESTEH), uma unidade da Fundação Oswaldo Cruz, realizou um exame clínico e toxicológico na população da Cidade dos Meninos. Na primeira etapa, em 1990, foram examinados 43 crianças. Essas pessoas apresentaram, no plasma,

em média, concentrações de HCH 63 vezes maiores que as observadas no grupo controle (indivíduos não expostos).

Já na segunda etapa, no primeiro semestre de 1993, o CESTEJ analisou o soro de 180 crianças e adolescentes, com idades variando de cinco a dezoito anos, residentes no Abrigo Cristo Redentor<sup>3</sup>. O resultado revelou que aproximadamente 25% das amostras analisadas acusaram a presença do isômero  $\beta$  em concentrações mais elevadas do que a encontrada no grupo controle (0,5 ppb), sendo que apenas uma amostra apresentou concentração acima desta para o isômero  $\gamma$ -HCH.

Claramente, a distribuição espacial da contaminação por HCH na região em questão, encontra-se longe de uma quantificação razoável, não estando ainda nem plenamente qualificada.

A ação de ventos, assim como uma possível relocação e estocagem de pequenas quantidades do pesticida, para posterior revenda, podem ter espalhado o material por áreas afastadas do foco identificado. Poluição do ar, em níveis desconhecidos, é facilmente detectada pelo forte odor de HCH, sentido quando se entra na área Cidade dos Meninos. Informações de que toneladas do HCH foram lançadas na estrada principal, que atravessa a Cidade dos Meninos (FEEMA, 1991), assim como a de que inúmeros bovinos pastam em áreas próximas ao local da antiga fábrica, contribuem para dificultar, ainda mais, um estudo global do problema.

## CAPÍTULO 2

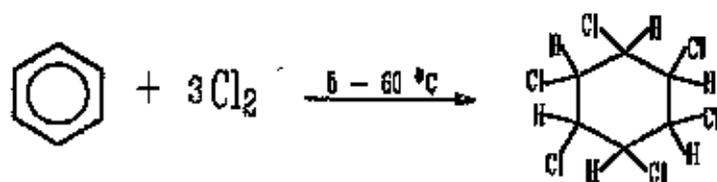
### SÍNTESE, CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E DE DEGRADAÇÃO AMBIENTAL DO HCH

#### 1 MECANISMO DA SÍNTESE DO HCH

A síntese do 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano (HCH) foi feita, pela primeira vez, por Michael Faraday em 1825, ao fazer incidir luz solar sobre uma mistura de benzeno e cloro.

Em 1912, o químico holandês Van der Linden, ao trabalhar com o processo descrito por Faraday, verificou que as reações eram produzidos vários isômeros do HCH, tendo sido o primeiro a isolar o isômero  $\gamma$ , daí ter sido recebido a denominação Lindano. Até hoje, esta denominação genérica é usada oficialmente para um produto com pureza não inferior a 98%.

A fotocloração do benzeno, na ausência de ácidos de Lewis, origina oito HCH-isômeros, resultantes de uma adição de radicais livres<sup>5</sup>.



A reação se procede através de adições sucessivas de radical cloro ao benzeno, ocorrendo as adições subsequentes à primeira com relativa facilidade, formando-se uma mistura de isômeros, conforme mostrado na Tabela I.



permitindo a cristalização do HCH bruto. Conforme pode ser visto, o processo de cloração via radical livre pode continuar além da inclusão de seis átomos de cloro na molécula, formando pequenas proporções dos derivados hepta- e octaclorociclohexanos, com seus respectivos isômeros.

As propriedades inseticidas do HCH foram descritas inicialmente em 1941 por A. Dupine e M. Raucourt (Hebed, C. R., Seances Acad. Agric. Fr., 1942, 20, 470) e por Slade, R.E. (Chem. Ind., London, 1945, p. 134).

Este produto passou a ser produzido pela ICI Plant Protection Ltd (USP 2,502,258) com o nome comercial de *Gammexane* para o uso agrícola no controle de diversas pragas, tendo sido verificado, nessa época, por Slade, que o isômero  $\gamma$  era o que apresentava maior poder inseticida.

## 2.2 NOMENCLATURA

O HCH é um produto mundialmente conhecido como BHC, iniciais do *benzenehexachloride*, em que a literatura de língua inglesa recomenda não confundir com o hexaclorobenzeno (HCB), substância essa sem valor como inseticida. A designação inglesa *benzenehexachloride* não é correta, pois o produto final de adição do benzeno via radical livre é um derivado do ciclohexano, daí ser usado neste trabalho a sigla HCH como abreviação do hexaclorociclohexano.

A expressão "pó-de-broca" é bastante antiga, refletindo, então, o grande consumo do inseticida na agricultura, no controle da "broca-do-café", entre outras pragas.

## 2.3 CONFIGURAÇÃO ESTEREOQUÍMICA DOS ISÔMEROS DO HCH

Isômeros são compostos diferentes de mesma fórmula molecular, mas que possuem diferentes estruturas tridimensionais. Esta diferença na estrutura tridimensional

das moléculas recebe o nome de configuração, conferindo propriedades físicas diferentes (possibilitando, assim, a separação e identificação desses compostos) e propriedades químicas semelhantes a esses compostos.

A determinação da estrutura dos isômeros de 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano é de suma importância para explicar suas diferentes formas de ação na atividade biológica (ação inseticida).

As estruturas dos vários isômeros encontrados na mistura técnica de HCH têm sido estabelecidas por difração de raios X, por espectrometria de ressonância nuclear magnética, por medidas de momento de dipolo, por reações químicas e por várias considerações teóricas.

O anel benzênico, com seu sistema conjugado de duplas ligações, é necessariamente planar, mas o ciclohexano, com seis átomos de carbono  $sp^3$  (orbitais tetraédricos), resulta num ciclo não planar. Esse anel pode adotar duas conformações, uma sob a forma de "cadeira" e a outra, sob a forma de "barco", conforme está ilustrado na Figura 1.

A diferença de energia entre as duas conformações não é muito grande, mas a conformação "cadeira" é mais estável do que a conformação "barco", visto que, para cada molécula na forma de "barco", existem cerca de mil na forma de "cadeira".

Seis das ligações carbono-hidrogênio são axiais (a), enquanto que as outras seis, equatoriais (e). Vide Figura 1. Os dois tipos são claramente distintos e a conformação mais estável da molécula consiste no tipo "cadeira", com a maioria de seus constituintes na posição equatorial.

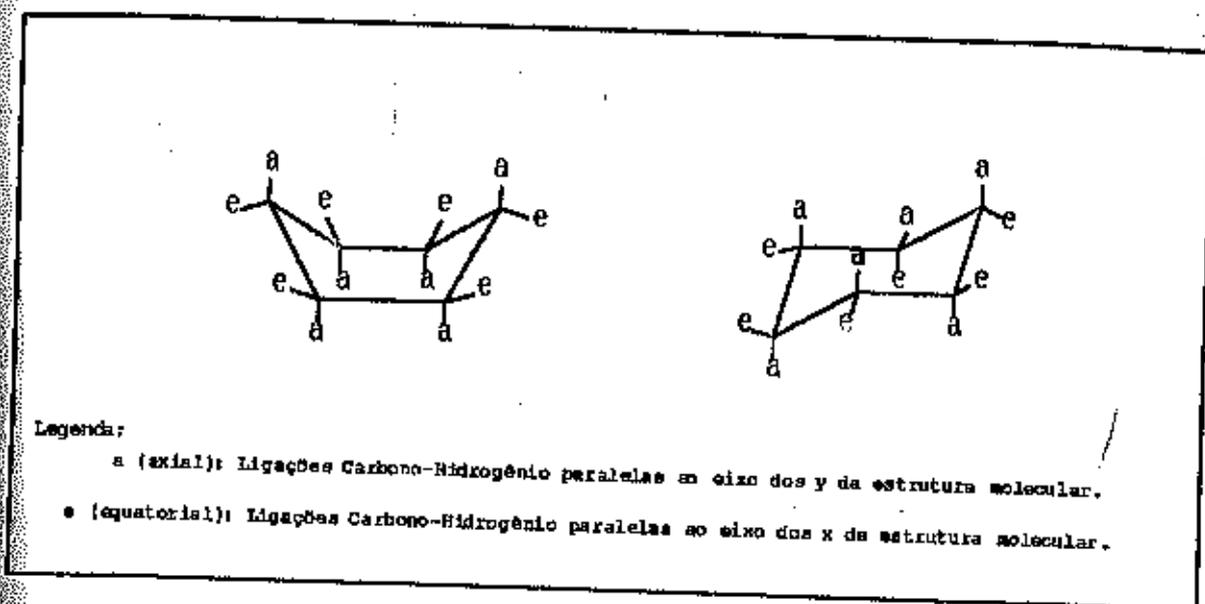


Figura 1. Conformação "barco" e "cadeira" dos isômeros do hexaclorociclohexano (Brooks, G.T., 1974).

Existem teorias que explicam a livre interconversão entre as duas conformações, sem haver a quebra da ligação carbono-carbono. A interconversão é associada com as vibrações térmicas normais dos átomos de carbono do anel ciclohexano<sup>6</sup>.

O número de configurações isoméricas do HCH possíveis de existirem separadamente é nove, sendo que somente o isômero  $\alpha$ -HCH possui um enantiômero (isômeros que são a imagem um do outro num espelho plano). Por esta razão, os enantiômeros  $\alpha$ -HCH possuem propriedades químicas e físicas idênticas, exceto a que diz respeito às reações com outros compostos opticamente ativos e à interação com a luz polarizada.

Na Figura 2 estão mostradas as formas mais comuns dos isômeros do HCH.

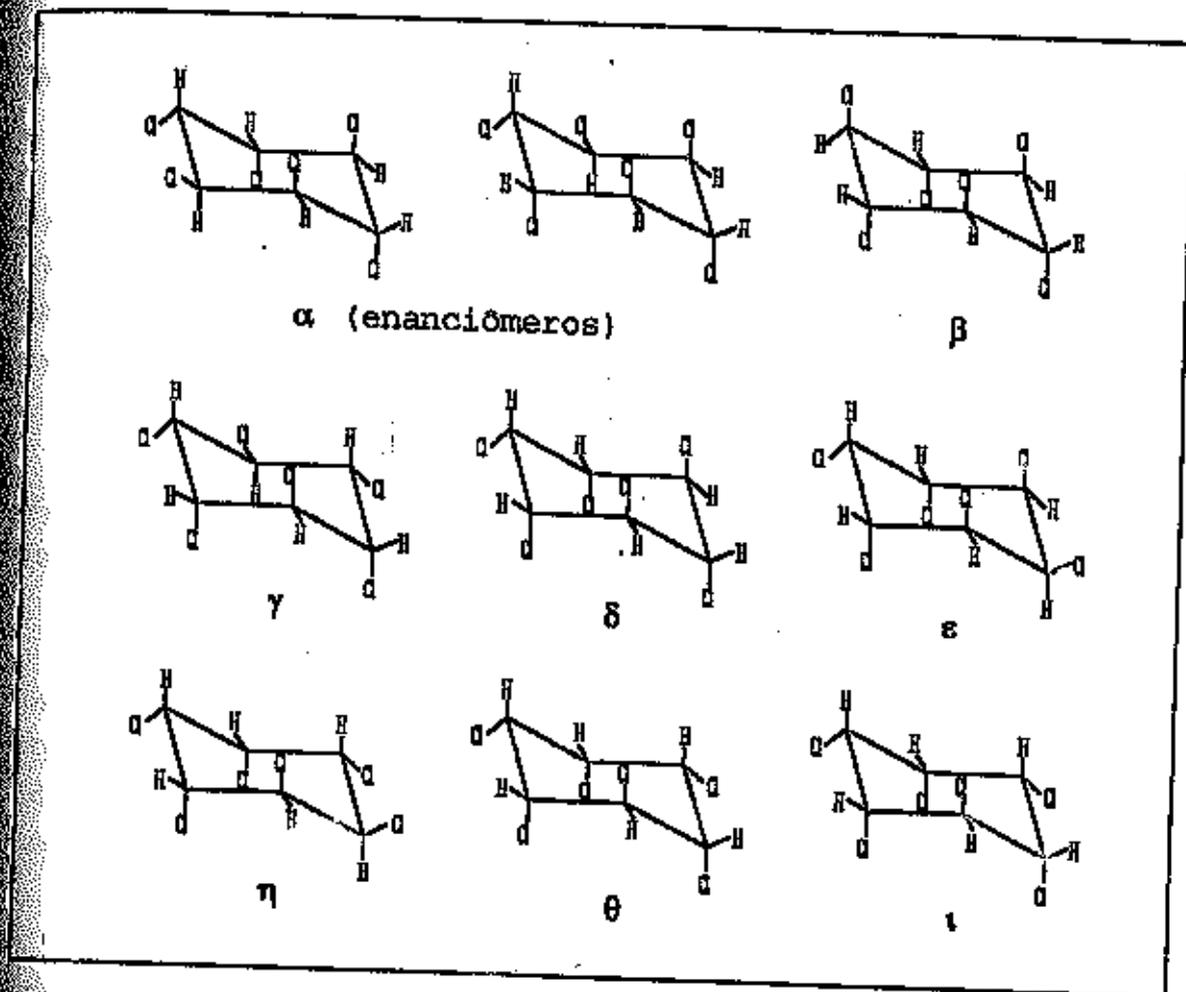


Figura 2. Formas mais comuns dos isômeros do hexaclorociclohexano (Metcalf, R.L., 1955).

#### 4 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Todos os isômeros do HCH têm a fórmula empírica  $C_6H_6Cl_6$ , e peso molecular de 290,80. A mistura técnica é um pó amorfo, de cor variando entre o branco e um branco sujo, até cor marrom, com um persistente odor pungente de mofo. O produto técnico é estável a luz, ar, calor, dióxido de carbono, umidade e ácidos, porém é desidrociorado por alcalis, à temperatura ambiente. A mistura é moderadamente solúvel em acetona, benzeno e outros solventes orgânicos, fracamente solúvel em querosene, muito solúvel em gorduras e óleos e pouco solúvel em água<sup>7</sup>. Algumas propriedades físicas

e químicas dos principais isômeros da mistura técnica de hexaclorociclohexano são mostradas na Tabela II.

Os hexaclorociclohexanos não perdem ácido clorídrico (HCl), quando aquecidos na presença de ferro e outros materiais; isto acontece quando são tratados com água em ebulição ou com vapor a 200 °C em sistemas fechados, formando o 1,2,4-triclorobenzeno<sup>7</sup>.

A estabilidade dos isômeros é tão significativa, que é dispensável estabilizantes para estocá-lo por longos períodos em condições normais de temperatura.

A mistura só é vulnerável na presença de bases. Por exemplo, com água alcalina a 60 °C ou mesmo em temperaturas ordinárias, a reação é favorecida para a formação de triclorobenzenos, sendo que a reação é mais lenta para o isômero  $\beta$ -HCH.

O odor característico de mofo da mistura técnica constitui um sério problema em relação à sua aplicação. É atribuído principalmente à presença de heptaclorociclohexano, octaclorociclohexano e mesmo o nonaclorociclohexano<sup>8</sup>.

O isômero  $\gamma$  (Lindano) purificado tem um odor bem mais suave, comparado com o mesmo produto estocado há mais tempo em presença de compostos básicos, umidade e luz solar. Isto é explicado pela formação lenta do pentaclorociclohexano através da reação de desidrocloração. Este isômero é muito estável a temperaturas elevadas, podendo ser vaporizado sem apreciável decomposição.

Essa estabilidade térmica e sua pressão de vapor relativamente alta torna possível sua utilização como um inseticida disperso sob a forma de fumaça, dispensando todo e qualquer tipo de vaporizadores.

**TABELA II**  
**Propriedades físicas e químicas dos principais isômeros do HCH**

PROPRIEDADE	I s ô m e r o s				
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$
Ponto de Fusão, °C	288, a 760 mmHg	60, a	323,4, a	60, a	-
Ponto de Ebulição, °C	159-160 1159,21	0,6 mmHg 309-310 (311,7)	760 mmHg 112-113 (112,9)	0,36 mmHg 138-139 (140,8)	- 219-220 (218,2)
Pressão de Vapor, mmHg, 20 °C	$2,8 \times 10^{-8}$	$2,8 \times 10^{-7}$	$9,4 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-6}$	-
Solubilidade, a 20 °C:					
Acetona, g/100 g	13,9	10,3	43,6	71,1	32,2
Benzeno, g/100 g	9,9	1,9	28,9	41,1	-
Clorofórmio, g/100 g	6,3	6,3	24	13,7	2
Ciclohexanona, g/100 g	-	-	36,7	-	-
Eter etílico, g/100 g	6,2	1,8	20,8	35,8	3
Etanol etílico, g/100 g	1,8	1,1	6,4	24,2	4,2
Etanol metílico, g/100 g	2,3	1,6	7,4	27,3	3,7
Peróxido, g/100 g	-	-	2,0-3,2	-	-
Cloro, g/100 g	8,5	3,3	24,7	42,1	-
Óxido, g/100 g	4,08	0,66	15,55	19,1	-
Calor de combustão, kcal/mol	1,63	0,7	7,9	21,3	-
Índice de refração, nD 25	659,01	657,25	662,32	659,24	-
Massa molar	1,630 ± 0,002	1,633 ± 0,004	1,644 ± 0,002	1,576 - 1,674	-
Forma do cristal / estado físico	Prismas Monoclinicos Sólidos Cristalinos	Cúbicos (octaédricos) Sólidos Cristalinos	Tabletas Sólidos Cristalinos	Placas Finas	Agulhas ou Hexágonos Monoclinicos
Momento de dipolo (D) em Debye	2,16	0	2,84	2,24	0
Densidade relativa, g/cm <sup>3</sup> a 20 °C	1,87, a 20 °C	1,89, a 19 °C	1,891, a 19 °C	-	-

Metcalfe, R.L. Organic insecticides: their chemistry and mode of action. Interscience Publishers, New York.

Brooks, G.T. Chlorinated insecticides, Vol. 1. Technology and Application, CRC Press.

U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for alpha-, beta-, gamma- and delta-hexachlorocyclohexane. Feb. 1993.

## 2.5 PROCESSO DE SÍNTESE DO HCH UTILIZADO NO ANTIGO INSTITUTO DE MALARIOLOGIA DA CIDADE DOS MENINOS

O processo de produção aqui descrito (vide Figura 3) foi utilizado na antiga fábrica do Instituto de Malariologia, em 1950<sup>11</sup>. O hexaclorociclohexano era obtido simplesmente pela reação do benzeno com o cloro líquido, na presença de hidróxido de sódio a 30% e gelo, este último como meio de refrigeração do sistema reacional. No produto resultante desta reação estavam o benzeno excedente, não reagido quimicamente com o cloro, todos os isômeros e subprodutos comuns ao processo, como os  $\gamma$ -heptaclorociclohexano e orto-octaclorociclohexanos.

Segundo as análises realizadas na época, nesse Instituto, a composição da mistura técnica, após a evaporação, era, em média:

65-70% do isômero  $\alpha$   
7-10% do isômero  $\beta$   
14-15% do isômero  $\gamma$   
7% do isômero  $\delta$   
1-2% do isômero  $\epsilon$

A parte restante, é constituída de impurezas e subprodutos.

O processamento era feito em batelada e se alternavam quatro reatores com capacidade de cerca de três metros cúbicos cada. Os reatores eram de forma cilíndrica vertical, feitos em chapas de ferro e revestidos internamente por um lençol de chumbo, de forma a evitar o contato da reação com o ferro. Caso contrário, este último agiria como catalisador, ocasionando uma reação por substituição eletrofílica, substituindo os átomos de hidrogênio pelos de cloro, resultando na formação do hexaclorobenzeno, um produto indesejável. Infelizmente, o revestimento usado era muito danificado pelo atrito causado pelas repetidas cargas de gelo retirado. Assim, periodicamente a instalação parava de operar,

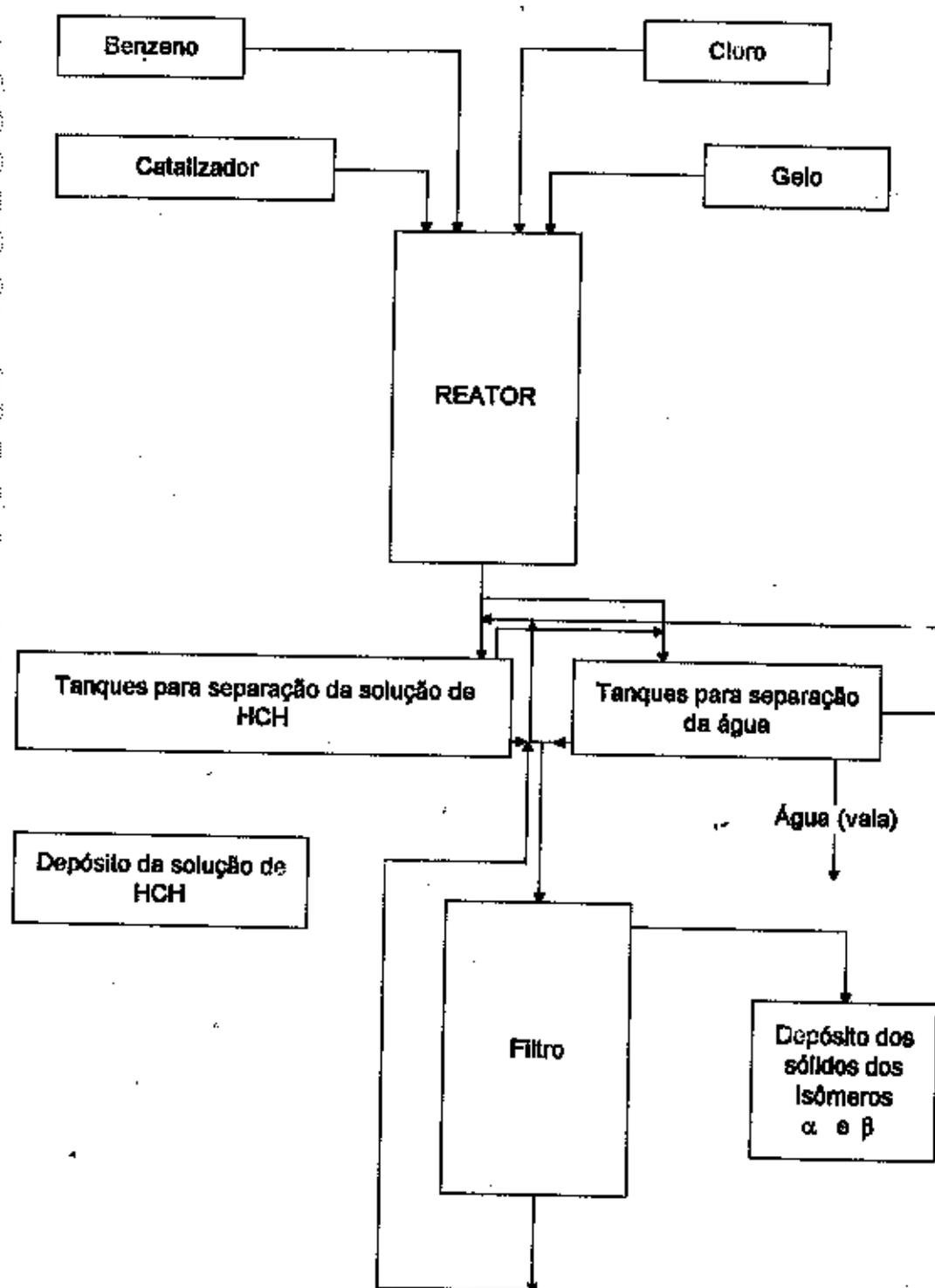


Figura 3. Representação esquemática do processo de síntese do HCH no antigo Instituto de Malariologia (Separata da Rev. Bras. Malariologia e Doenças Tropicais, 1954)

para substituir o revestimento danificado. Por isso, os reatores originais foram substituídos por tonéis de madeira, com maior altura e forma ligeiramente cônica, sem qualquer revestimento. Além da economia proporcionada pela supressão do chumbo, a maior altura dos novos vasos possibilitou uma absorção total do cloro, a ponto de permitir operá-lo sem tampa.

A ordem de entrada das matérias-primas no vaso reacional era, primeiro, a solução de soda cáustica a 30%, seguido do gelo; depois, o benzeno, e, por fim, o cloro líquido era introduzido pelo fundo do reator, em quantidades variáveis, em função da intensidade da reação. O término da reação era observado pelo escapamento de cloro gasoso no topo do vaso. Nesse momento, era interrompida sua entrada pelo fundo. Borbulhando-se ar pelo fundo do reator, provocava-se agitação, para facilitar a neutralização com a soda a 30%, removendo o excesso de cloro, que, porventura, não tivesse reagido.

No reator, após quinze a vinte minutos de reação, restava uma solução com 15-20% de  $\gamma$ -HCH, e o excesso de cloro era, então, neutralizado com a soda cáustica. A neutralização era fundamental para a proteção e conservação dos materiais que constituíam os equipamentos e eliminação dos produtos secundários da reação.

Formavam-se três camadas dentro do reator: a superior, de água resultante da fusão do gelo; a intermediária, de solução benzênica de HCH, rica no isômero  $\gamma$ , e, no fundo, o depósito principalmente de  $\alpha$  e  $\beta$ -HCH cristalizados, porque, de todos os isômeros do hexaclorociclohexano formados na reação, estes dois eram os menos solúveis no benzeno e, por isso, supersaturavam a solução resultante. Daí, então, cristalizavam-se numa proporção média de 70% do produto total formado depois da reação.

O rendimento e a pureza do produto eram diretamente proporcionais à pressão de cloro, à temperatura e ao tempo de reação. Em reações bem controladas, podia-se obter uma solução benzênica de HCH com até 15-20% do isômero  $\gamma$  (peso/volume).

Após a neutralização, a solução benzênica (intermediária) e a massa cristalizada eram filtradas, separando-se, assim, a maior parte dos isômeros sob forma sólida, que, junto com o filtrado, era dirigida para tanques de decantação, em série, onde ocorria a precipitação dos sólidos em suspensão. Todos os filtrados, inclusive a água oriunda do degelo (camada superior do reator), sofriam várias vezes o processo de decantação, para recuperação de alguma solução rica no isômero  $\gamma$ , que, porventura, tivesse ficado retida em suspensão.

Em sua totalidade, os isômeros  $\alpha$  e  $\beta$  cristalizados eram armazenados para posterior aproveitamento.

## 2.6 ASPECTOS AMBIENTAIS DO HCH

### 2.6.1 TRANSPORTE E DISTRIBUIÇÃO

#### 2.6.1.1 TRANSLOCAÇÃO NO SOLO

A translocação de uma substância, através de um perfil vertical de solo, depende das características de adsorção e dessorção do sistema solo/água e da sua capacidade de volatilização e difusão.

A capacidade de adsorção e dessorção dos isômeros do HCH tem sido bastante estudada, especialmente o isômero  $\gamma$ . Diversos autores<sup>12,13</sup> mostraram que os isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são fortemente adsorvidos pela matéria orgânica presente no solo e fracamente pela matéria inorgânica. Na ausência da matéria orgânica, a argila e os óxidos livres de ferro são os principais implicados no processo de adsorção. Pode-se concluir, assim, que a mobilidade dos isômeros do HCH é baixa

em solos com altos teores de matéria orgânica e alta, em solos contendo baixos teores. Não existe, contudo, nenhum consenso na literatura sobre as taxas de dessorção dos isômeros do HCH, especialmente do Lindano (isômero  $\gamma$ ), em solos contaminados.

Quando altas concentrações de Lindano estão presentes em solos muito permeáveis, com baixos teores de matéria orgânica (inferior a 0,1%), este pode, através de um processo de lixiviação, atingir o lençol freático. Outros estudos realizados com os isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ , em solos utilizados para a cultura de arroz na Índia<sup>13</sup>, também mostraram que o teor de matéria orgânica era o fator mais importante no processo de adsorção e dessorção, com o pH e umidade também interferindo no processo.

No Brasil determinou-se, em laboratórios, a adsorção e a dessorção do  $\gamma$ -HCH em oito diferentes tipos de solos. Os resultados mostraram que o teor de matéria orgânica e o tipo de solo são os fatores mais importantes no processo de adsorção<sup>14</sup>.

Outro fator relevante, que influencia a mobilidade do pesticida no solo, é o coeficiente de difusão. Para o Lindano, diversos autores mostraram ser este coeficiente fortemente influenciado pela quantidade de água presente no solo, pela densidade do solo, temperatura, concentração do isômero e pelo tempo. Este coeficiente é aproximadamente zero em solos contendo 1% de água, sendo máximo para uma concentração de 3% de água e reduzindo-se, com seu aumento<sup>14</sup>.

#### 2.6.1.2 PRECIPITAÇÃO E VOLATILIZAÇÃO

Apesar dos processos de evaporação e adsorção serem importantes fatores na dissipação dos isômeros do HCH, a deposição de produto disperso no ar e a remobilização destes em solos áridos também interferem no processo. Alguns estudos<sup>12</sup> mostram que a volatilização dos isômeros do HCH, especialmente do Lindano, depende da temperatura e da umidade do ar e do solo. Em testes de laboratório, com diferentes tipos de solo, o Lindano aplicado, numa concentração de 10

mg/kg de solo, só se volatilizou em solos contendo água, não se verificando nenhuma volatilização em solos secos<sup>30</sup>.

### 2.6.1.3 ABSORÇÃO E TRANSLOCAÇÃO EM PLANTAS

Diversos estudos efetuados com diferentes tipos de plantas mostraram que os isômeros do HCH, e especialmente o  $\gamma$ , são absorvidos pelas plantas.

Em plantações de arroz foi observado uma absorção de Lindano quase que proporcional ao nível de contaminação existente no solo.

A translocação do Lindano e seus metabólitos em plantas mostra que maiores concentrações de resíduos são detectados nas raízes das plantas, e pequenas concentrações nos caules, folhas e frutos.

Foi também observada uma correlação entre a concentração de Lindano no solo e a concentração medida na ervilha cultivada em solos arenosos contaminados com esse produto. Esta correlação foi encontrada em solos que possuíam uma concentração de Lindano inferior a 10 mg/kg. Para solos apresentando concentrações superiores, não foi notado nenhum aumento nos resíduos medidos nessas plantas.

De maneira geral, a literatura especializada mostra que diversos fatores estão implicados na absorção dos isômeros do HCH pelas plantas, e fatores, tais como o tipo de solo, solubilidade dos HCH's na água, concentração dos HCH's no solo, as espécies de plantas e a temperatura, são as principais variáveis que influenciam o processo de absorção.

### 2.6.2 TOXICIDADE PARA O HOMEM E ORGANISMOS NÃO-ALVO

Todos os isômeros do HCH são altamente lipofílicos, isto é, são altamente solúveis em lipídios, acumulando-se nos tecidos vivos gordurosos. Daí, o seu perigo para o homem e outros organismos, pois, mesmo sendo ingeridos em pequenas quantidades, se a exposição é prolongada, a partir de um

determinado momento, haverá necessariamente uma resposta tóxica. A maior disponibilidade de dados toxicológicos, em função do maior número de estudos já realizados, é do isômero  $\gamma$  (Lindano), justamente porque é o único isômero de interesse, em função da sua atividade inseticida, sendo usado em campanhas de saúde pública. Dados de toxicidade para os isômeros do HCH estão apresentados na Tabela III.

TABELA III

Dados de toxicidade para os isômeros do HCH no homem

$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	Mistura Técnica de HCH
Oral: LDL <sub>0</sub> : 14 mg/kg	-	Análise citogenética: linfócitos 5 mg/l	-	Inalação: TCL <sub>0</sub> : 400 $\mu$ g/kg/3D  Via não reportada: TDL <sub>0</sub> : 643 $\mu$ g/kg

Legenda: LDL<sub>0</sub>: Menor dose letal publicada.

TCL<sub>0</sub>: Menor concentração tóxica publicada.

TDL<sub>0</sub>: Menor dose tóxica publicada.

Fonte: 19US Department of Health and Human Services. Public Health Service. Centers for Disease Control. National Institute for Occupational Safety and Health. Registry of toxic effects of chemical substances. Vol. 2. 1985-86 ed.

Em relação a dados de toxicidade aguda para outros organismos não-alvo, como, por exemplo, ratos, camundongos e codornas<sup>15</sup>, os valores da dose letal oral do HCH para ratos variam de 88-270 mg/kg, para camundongos variam de 59-246 mg/kg, e para codornas, de 120-130 mg/kg, dependendo das condições do teste. A dose letal subcutânea para ratos varia de 900-1000 mg/kg.

Foi sugerido pela Organização Mundial de Saúde - WHO<sup>12</sup> - que a ingestão diária máxima tolerável para o isômero  $\gamma$  fosse estabelecida em 0,008 mg/kg de peso corpóreo. Em relação ao  $\beta$ -HCH, foi concluído que não é recomendada uma exposição permanente a este composto, devido às suas propriedades acumulativas serem mais acentuadas do que para os outros isômeros, no organismo humano<sup>16</sup>.

Os sintomas resultantes da ingestão de Lindano são determinados pela dose, concentração, quantidade e via de administração<sup>12</sup>. As rotas primárias de intoxicação por Lindano e outros isômeros do HCH (grau técnico) são: inalação, ingestão e contatos com a pele. A resposta primária à exposição ao Lindano e ao  $\alpha$ -HCH é a estimulação do sistema nervoso central, resultando em hiper-excitabilidade e convulsões. Já os isômeros  $\beta$  e  $\delta$  possuem ação depressiva no sistema nervoso central, ao contrário da ação estimulante causada pelos isômeros  $\gamma$  e  $\alpha$ <sup>18</sup>. Sinais e sintomas resultantes da ação moderada de envenenamento por Lindano são vertigem, náusea, dores estomacais, vômito, debilidade física, excitabilidade e/ou depressão, irritabilidade, dores de cabeça, perda de equilíbrio, ataxia e tremores<sup>17</sup>. Dores na parte superior do abdômem são freqüentemente acompanhadas de diarréia e micção incontroladas. Convulsões de curta duração também podem ocorrer numa intoxicação aguda. No caso de morte, a causa é devida a um colapso do sistema respiratório ou circulatório, após várias convulsões.

Resultados obtidos em experiências com animais mostram que, dos isômeros individuais, o isômero  $\gamma$  é o mais rapidamente metabolizado, enquanto que o isômero  $\beta$  é o mais persistente, ficando estocado em tecido adiposo e tem a mais alta toxicidade crônica. Este isômero  $\beta$  é capaz de retardar a taxa de crescimento de ratos submetidos a uma concentração de 100 ppm (parte por milhão) em sua dieta. Nenhum efeito foi observado com o isômero  $\gamma$ , a concentrações pouco inferiores a 400 ppm.

Níveis bastante elevados do isômero  $\gamma$  não traduzem alterações adversas no fígado, enquanto os outros isômeros e o HCH (grau técnico) causam necrose e outros sinais de envenenamento típico de compostos organoclorados. Depósitos de  $\alpha$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ -HCH em tecido adiposo desaparecem em poucas semanas, quando interrompida a exposição, ao passo que o  $\beta$ -HCH persiste por vários meses<sup>8</sup>. Esta conclusão reitera outros estudos já realizados com pessoas, que, de alguma maneira, foram expostas ao HCH, seja na sua utilização como vermicida, no tratamento de ectoparasitas (piolhos), no tratamento da escabiose (sarna), ou resultante da exposição ocupacional, tais como no manuseio direto em fábricas ou durante a aspersão do produto na agricultura. Os maiores valores de HCH relatados foram 760  $\mu\text{g/l}$  para o isômero  $\beta$ , 188  $\mu\text{g/l}$  para o isômero  $\gamma$  e 273  $\mu\text{g/l}$  para o isômero  $\alpha$ , no caso de trabalhadores de uma fábrica de HCH. O tempo de exposição para estes trabalhadores variou de 1 a 30 anos<sup>12</sup>.

Em relação à carcinogenicidade dos HCH's, há evidências de ação carcinogênica do isômero  $\alpha$  sobre animais de laboratório (ratos). Dados relacionados com os isômeros  $\gamma$  e  $\beta$  foram considerados limitados e inconclusivos. Como estas evidências não podem ser extrapoladas para o organismo humano, o HCH foi classificado como "possivelmente carcinogênico para humanos"<sup>12</sup>.

### 2.6.3 METABOLISMO E BIOACUMULAÇÃO

#### 2.6.3.1 METABOLISMO

O metabolismo dos isômeros do HCH é semelhante no homem e nos animais, sendo estes compostos metabolizados principalmente no fígado e, em menores quantidades, nos rins, pulmões e trato gastrintestinal. As principais vias metabólicas dos diferentes organismos envolvem desalogenação oxidativa, hidroxilação alicíclica, aromatização e outras. Os

possíveis mecanismos do metabolismo do Lindano em mamíferos estão apresentados na Figura 4.

Nos isômeros do HCH, a eliminação oxidativa de ácido clorídrico (HCl) torna o composto mais solúvel em água, favorecendo, assim, a sua excreção pelos organismos<sup>4</sup>. Esta característica explica a razão do isômero  $\gamma$  (Lindano) sofrer várias reações de desalogenação, resultando em compostos fenólicos clorados já detectados na urina de trabalhadores de uma fábrica de HCH<sup>12</sup>.

Dados reportados pela Organização Mundial de Saúde<sup>12,13</sup> demonstram que fenóis clorados foram detectados na urina de trabalhadores de uma fábrica de HCH grau técnico, expostos a uma mistura com 16% de  $\alpha$ -HCH, 7% de  $\beta$ -HCH e 45% de  $\gamma$ -HCH. A média do tempo de serviço destes trabalhadores era de 10,6 anos, variando de alguns meses a 30 anos. Os principais metabólitos encontrados foram 2,4,6-, 2,3,5- e o 2,4,5-triclorofenóis em concentrações bem próximas entre si. Foram encontrados também mono-, di-, tri- e tetraclorofenóis, bem como dihidroxicloro-benzenos. A concentração média de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ -HCH no soro desses trabalhadores expostos foi, respectivamente, de 49, 82 e 52  $\mu\text{g/l}$ , enquanto que a concentração no grupo controle (indivíduos não expostos ao HCH) foi inferior a 1,0  $\mu\text{g/l}$ .

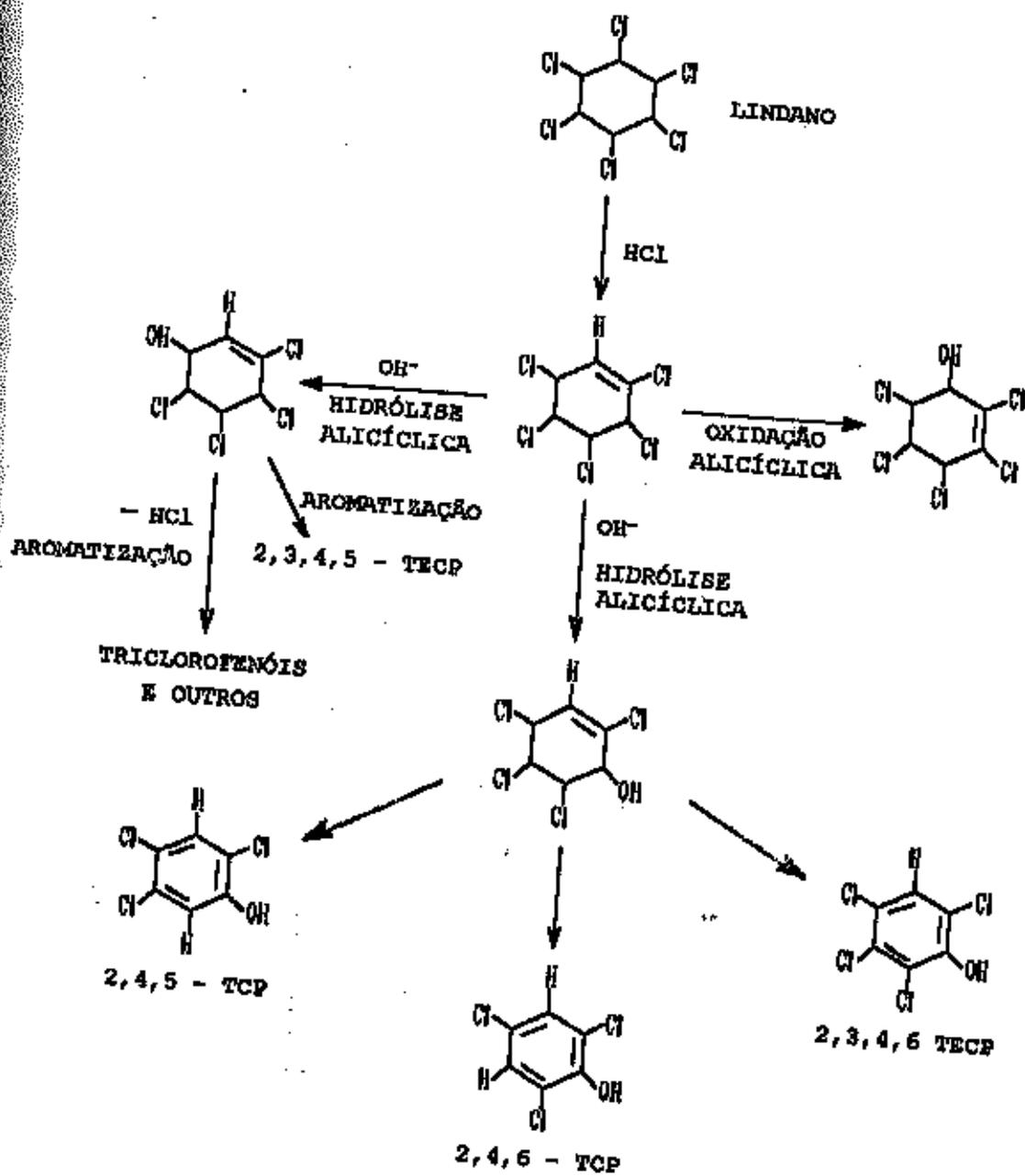


Figura 4. Metabolismo do Lindano em mamíferos (Brooks, G.T., 1974).

- Legenda: 2,3,4,5-TECP: 2,3,4,5-tetraclorofenol  
 2,4,5-TCP: 2,4,5-triclorofenol  
 2,4,6-TCP: 2,4,6-triclorofenol  
 PCCOL: 2,3,4,5,6-pentacloro-2-ciclohexan-1-ol  
 PCCH: pentaclorociclohexeno

Do pouco que se conhece do metabolismo dos isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\delta$ -HCH, pode-se supor que suas vias metabólicas sejam similares às do isômero  $\gamma$ . Quanto ao isômero  $\beta$  (configuração eeeee), a reação de desalogenação não é favorecida, em virtude deste composto não possuir a conformação *trans*, não possibilitando a eliminação de HCl, por não estarem no mesmo plano os átomos vicinais de hidrogênio e cloro envolvidos nessa reação. Daí, o isômero  $\beta$  ser o mais persistente e seus resíduos, mais encontrados nos alimentos e seres vivos<sup>8,20</sup>.

Nos vegetais, o metabolismo do  $\gamma$ -HCH também parece ser semelhante aos outros organismos. O  $\gamma$ -PCCH (pentaclorociclohexano) e o 1,2,4-TCB (triclorobenzeno) foram identificados como metabólitos do Lindano em milho e soja. O  $\gamma$ -PCCH e 1,2,3,5-tetraclorobenzeno estão entre os produtos metabolizados por microorganismos (bactérias e fungos). Os clorofenóis, principais produtos de degradação do Lindano, sofrem reações de hidroxilação, formando catecóis, que, em seguida, pela ação das bactérias do solo, sofrem quebras do anel aromático, resultando na liberação do ácido clorídrico e na formação de ácido succínico como produtos finais da reação<sup>8</sup>.

No solo, o isômero  $\gamma$  é fundamentalmente metabolizado pelos microorganismos presentes no ecossistema. Muitos estudos mostram que os produtos de transformação deste isômero são tetraclorohexano, tri-, tetra- e pentaclorobenzeno, penta- e tetraclorociclohexano, demais isômeros do HCH e outros. Esses estudos demonstram que 98% do  $\gamma$ -HCH sofrem degradação, se o meio bacteriano que prevalece no solo é o anaeróbio<sup>21</sup>.

#### 2.6.3.2 BIOACUMULAÇÃO

Bioacumulação resulta, quando a absorção de uma substância por um organismo biológico excede sua depuração. A absorção pode ocorrer diretamente, a partir do ar, água, solo ou sedimento contaminado, ou indiretamente, pela ingestão de alimentos contaminados.

Uma substância é usualmente considerada capaz de sofrer bioacumulação, se crescentes concentrações da mesma são observadas, à medida que se percorre os elos da cadeia alimentar. Esta característica é comum nos pesticidas organoclorados (DDTs, HCHs e outros), bifenilas policloradas (PCBs) e mercúrio<sup>22</sup>.

Nos estudos de bioacumulação dos isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ -HCH em tecido adiposo de pessoas expostas, que ingeriram esses compostos através da alimentação, foram encontrados fatores de acumulação de  $20 \pm 8$ ,  $527 \pm 140$  e  $18,6 \pm 9$ , respectivamente. Quanto ao isômero  $\delta$ -HCH, não se tem dados disponíveis<sup>12,13</sup>.

Os isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ -HCH são bioacumulados, tanto em invertebrados, quanto em vertebrados aquáticos e terrestres. A maioria dos estudos realizados demonstrou que a acumulação desses isômeros nesses organismos atinge um equilíbrio após certo tempo, dependendo do tipo de tecido estudado e da dose. No caso de peixes, sugere-se que, após umas poucas semanas, um balanço é alcançado entre o processo de acumulação (absorção do  $\alpha$ -HCH, por exemplo, pelas paredes intestinais) e o processo de eliminação via fezes e guelras<sup>13</sup>.

Estudos realizados com Lindano mostraram bioacumulação na cadeia alimentar, envolvendo solo, cevada, lagarta e codorna. Foi encontrado o produto em todos os elos da cadeia, sendo que as concentrações decresciam progressivamente<sup>12</sup>.

#### 2.6.4 DEGRADAÇÃO E PERSISTÊNCIA NO MEIO AMBIENTE

A persistência dos inseticidas organoclorados, sem dúvida nenhuma, trouxe benefícios relevantes ao homem, pois, além de acabar com pragas que impediam o aumento das colheitas proporcionalmente ao aumento da população mundial,

possibilitou, ainda, o controle de vetores que, em outras épocas, eram responsáveis pela morte de populações inteiras com várias doenças.

O resultado da utilização intensa desses produtos por algumas dezenas de anos trouxe também problemas, que podem durar centenas de anos, se for levado em conta os resíduos de pesticidas persistentes encontrados no ar, água de chuva, poeira, rios, mares e no corpo de invertebrados aquáticos e terrestres, peixes, pássaros, mamíferos e homem. Isto pode ser comprovado pelo conhecimento de resíduos de HCH em solos de desertos e pradarias<sup>23</sup>.

A persistência ambiental de inseticidas organoclorados é variável, dependendo de uma série de fatores, particularmente do tipo de solo no qual o inseticida está depositado. A sua degradação no meio ambiente não é um processo linear, mas gradual com o tempo, seguindo uma lei de decaimento exponencial, uma curva do tipo  $p = e^{-kt}$ , onde  $p$  é a proporção remanescente no tempo  $t$ , e  $k$  é uma constante de proporcionalidade<sup>23</sup>.

O tipo de solo, no qual o inseticida foi aplicado, também afeta sua persistência, ficando esses mais retidos em solos com altos teores de matéria orgânica. Comparações realizadas com outros pesticidas organoclorados mostraram que a persistência do Lindano é a que é a mais afetada pelo tipo de solo. A taxa de recuperação desse pesticida, encontrada em solos com altos teores de matéria orgânica, foi bem maior em relação à encontrada em solos com baixos teores<sup>41</sup>. A temperatura do solo também é um fator importante na persistência do pesticida. Nenhuma perda de organoclorados foi encontrada em solos congelados<sup>15</sup>.

Em solo com atividade microbiológica aeróbica (não inundado), o  $\gamma$ -HCH é relativamente estável e sofre pequena degradação para  $\gamma$ -pentaclorociclohexeno; em solo com atividade microbiológica anaeróbica (inundado), o  $\gamma$ -HCH é rapidamente degradado, com acúmulo transitório de  $\gamma$ -tetra-

clorociclohexeno e outros compostos com menor número de átomos de cloro na molécula<sup>24</sup>.

É sabido que tanto o isômero  $\beta$  quanto o  $\gamma$ -HCH sofrem degradação mais rápida, quando prevaleçam as condições de anaerobiose em um solo inundado, do que em condições de aerobiose, em solo não inundado<sup>21</sup>. A instabilidade do  $\gamma$ -HCH nessas condições é atribuída à degradação por microorganismos anaeróbicos, sendo que resultados de experimentos acerca da degradação anaeróbica dos isômeros do HCH indicaram que não somente as bactérias estritamente anaeróbicas participam do processo, mas também algumas bactérias anaeróbicas facultativas, como as *Enterobacteriaceae* e *Bacillaceae*, participam ativamente no processo de degradação<sup>25</sup>. Estas bactérias são encontradas em larga escala no ecossistema terrestre, partindo do trato intestinal de mamíferos.

Os isômeros mais comuns do HCH possuem em solo inundado, diferentes taxas de degradação. Nesses casos, a taxa de degradação segue a seguinte ordem:  $\gamma$ -HCH >  $\alpha$ -HCH >  $\beta$ -HCH  $\approx$   $\delta$ -HCH. O  $\delta$ -HCH é o mais estável. Sob essas condições, mais de 90% deste isômero permanece inalterado, enquanto que o  $\gamma$ -HCH é o mais completamente decomposto<sup>25</sup>.

Os resultados da maioria desses estudos mostraram que o Lindano pode ser utilizado como fonte de carbono por alguns microorganismos do solo, conforme demonstrado pelo crescimento desta população, formação de cloretos, respiração e formação de metabólitos. Algumas dessas bactérias reconhecidamente degradam também outros inseticidas, o que demonstra que os microorganismos envolvidos não são "substratos específicos"<sup>26</sup>.

Pesquisadores russos estudaram a liberação de gases tóxicos, que se originam depois da introdução de pesticidas organoclorados no solo, e mostraram o papel de fatores naturais e antropogênicos nesse processo. Revelaram que os produtos gasosos mais prováveis na degradação de pesticidas organoclorados no solo são compostos de cloro, tais como ácido clorídrico, fosgênio, cianocloro e outros<sup>27</sup>. Dos fatores naturais, o que mais influenciou na intensidade de

liberação desses produtos foi o tipo de solo. Em diferentes tipos de solo estudados, sob condições de umidade, temperatura e concentrações idênticas dos compostos, a propriedade físico-química que exerce um fator decisivo na decomposição de pesticidas organoclorados é o pH, sendo que a maior decomposição foi observada com o pH entre 7,2-8,3. Já a água do solo tem uma função dupla, pois aumenta a desorção de gases e favorece a atividade microbiológica, cujo resultado é o aumento dos processos de degradação<sup>27</sup>. Com a umidade do solo beirando 60% da capacidade total e a temperatura em torno de 30 °C, são criadas condições ótimas para o desenvolvimento da maioria dos microorganismos do solo. Os dados russos revelaram que, em solos com temperaturas entre 30-32 °C, ocorre liberação mais acelerada de ácido clorídrico. Comportamento semelhante foi observado em relação à liberação de fosgênio.

A radiação ultravioleta também influencia nos processos de degradação dos pesticidas organoclorados nos solos, embora este processo não esteja ainda bem estudado. Entretanto, sabe-se que o pesticida no solo, quando irradiado por raios ultravioleta, se degrada mais rapidamente, com liberação de fosgênio, ácido clorídrico e outros produtos.

O efeito de potencializar a formação de ácido clorídrico foi determinado nos experimentos com diversos tipos de solo, mas sempre em condições alcalinas, pois a liberação de ácido clorídrico depende diretamente do pH do solo.

## 2.6.5 NÍVEIS DE RESÍDUOS DE HCH ENCONTRADOS NO MEIO AMBIENTE

### 2.6.5.1 SOLOS E SEDIMENTOS

A aplicação do HCH em solos agrícolas pode resultar na presença, em níveis elevados, de seus resíduos no solo. Em certas regiões da Alemanha, onde os HCHs foram muito empregados no passado, foram encontrados níveis residuais médios de Lindano variando entre 1 e 10 µg/kg de solo.

Contudo, em certos campos agrícolas concentrações de até 600  $\mu\text{g}/\text{kg}$  foram encontradas<sup>12</sup>.

Na Holanda, estudos realizados em 96 amostras de solos, coletadas a uma profundidade de 10 centímetros em áreas de reserva natural, mostraram concentrações variando de 1-80  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Das 96 amostras analisadas, 56 apresentaram resultados variando em torno de 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Estudos efetuados em oito rios, portos e sítios utilizados para aterro de outros produtos organoclorados apresentaram concentrações de Lindano variando entre 15-342  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de sedimento seco<sup>12,13</sup>.

Na Ucrânia, 36 das 136 amostras de solos agrícolas analisadas apresentaram níveis de Lindano variando de 100-5000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>30</sup>.

Estudos mais recentes, realizados ao longo do Rio Guadalquivir, na Espanha, com várias amostras de solos de superfície, provenientes de áreas de agricultura intensiva, mostraram concentrações dos isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  variando entre 0,66-2,44  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , sendo que o isômero  $\alpha$  foi detectado em 50% das amostras, o  $\beta$ , em 80%, o  $\gamma$ , em 70%, e o  $\delta$ , em 90%<sup>28</sup>.

Em muitos sítios da Holanda, quantidades não determinadas de HCH foram enterradas em solos durante os anos 50, época em que o referido inseticida era produzido legalmente. Em algumas dessas áreas, concentrações de HCH da ordem de alguns milhares de miligramas por quilo de solo seco foram encontradas<sup>12,13</sup>. Em outros sítios, fortes concentrações, especialmente dos isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ , foram encontradas em profundidades superiores a dois metros.

Concentrações de Lindano em sedimentos foram medidas em vários países. Na Tanzânia, três amostras de um total de seis analisadas apresentaram concentrações variando de 1 a 4  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de sedimento seco<sup>12,13</sup>.

No Japão, o isômero  $\gamma$  foi encontrado em nove das sessenta amostras analisadas, com concentrações da ordem de 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de sedimento seco. As concentrações encontradas do isômero  $\alpha$  e  $\beta$  para essas amostras variaram entre 9 e 214  $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>12,13</sup>.

#### 2.6.5.2 ÁGUA

Pesquisas realizadas no início dos anos 70 na Alemanha indicaram a presença dos isômeros do HCH na água de chuva, variando de 0,001-0,005  $\mu\text{g}/\text{litro}$ . Em 1983, estudos efetuados em Bilt, Holanda, apresentaram uma concentração média de Lindano de 0,06  $\mu\text{g}/\text{litro}$ <sup>12</sup>.

Amostras de água coletadas em alguns rios da região de Yorkshire (Inglaterra, 1966) apresentaram concentrações do isômero  $\gamma$  variando de 0,001-0,18  $\mu\text{g}/\text{litro}$  e do isômero  $\alpha$  variando entre 0,001-0,43  $\mu\text{g}/\text{litro}$ . Em 1968, foram encontrados os maiores valores de  $\gamma$ , 0,622  $\mu\text{g}/\text{litro}$ , e de  $\alpha$ , 0,543  $\mu\text{g}/\text{litro}$ <sup>12</sup>.

Na Holanda, diversos estudos feitos ao longo dos anos 70 nos rios Reno, Meuse e em lagos mostraram a presença dos isômeros  $\alpha$ ,  $\gamma$  e  $\beta$  em concentrações inferiores a 0,05  $\mu\text{g}/\text{litro}$ . Em áreas, onde se praticava a agricultura intensiva, as concentrações dos três isômeros variaram entre 0,01 e 1,0  $\mu\text{g}/\text{litro}$ <sup>12</sup>.

Nos Estados Unidos, alguns estudos feitos em águas de poços mostraram a presença do isômero  $\gamma$  variando de 0,016 a 0,3  $\mu\text{g}/\text{litro}$ , no Estado da Carolina do Sul, e uma concentração média da ordem de 0,163  $\mu\text{g}/\text{litro}$ , no Estado de Washington<sup>12,13</sup>.

#### 2.6.5.3 AR

Estudos realizados em 1982<sup>12,13</sup> em vinte e quatro amostras de ar coletadas sobre os oceanos Pacífico ocidental,

Índico oriental e Antártico apresentaram, respectivamente, uma concentração média do isômero  $\gamma$  de  $0,23 \text{ ng/m}^3$  ( $0,039-0,68 \text{ ng/m}^3$ ), do isômero  $\alpha$ , de  $0,29 \text{ ng/m}^3$  ( $0,022-1,4 \text{ ng/m}^3$ ), e do isômero  $\beta$ , de  $0,03 \text{ ng/m}^3$  ( $0,004-0,13 \text{ ng/m}^3$ ).

Em Delft, na Holanda, cinquenta e cinco amostras de ar analisadas entre 1979 e 1980 apresentaram uma concentração média do isômero  $\gamma$  de  $0,36 \text{ ng/m}^3$  e do isômero  $\alpha$ , de  $0,25 \text{ ng/m}^3$  12,13. Amostras de ar coletadas dentro de seis casas construídas em áreas utilizadas para aterros de resíduos de HCH apresentaram uma concentração média do isômero  $\gamma$  de  $6 \text{ ng/m}^3$  ( $1-14 \text{ ng/m}^3$ ). Amostras medidas no exterior das residências apresentaram resultados variando entre  $0,3$  e  $0,4 \text{ ng/m}^3$  12,13.

#### 2.6.5.4 PLANTAS E PASTOS

Concentrações dos isômeros  $\alpha$  e  $\gamma$  foram encontradas em treze amostras de líquens e musgos estudados em 1985 na Antártica. Para o isômero  $\alpha$ , os valores encontrados variaram entre  $0,20$  a  $1,15 \text{ } \mu\text{g/kg}$ ; para o isômero  $\gamma$ , os valores variaram entre  $0,4$  e  $1,7 \text{ } \mu\text{g/kg}$  12,13.

Estudos realizados com diversas espécies de plantas, em quatorze países, mostraram valores do isômero  $\gamma$  variando entre  $0,2$  e  $700 \text{ } \mu\text{g/kg}$  do peso seco. Para o isômero  $\alpha$  o mesmo estudo apresentou valores variando entre  $0,5$  e  $2140 \text{ } \mu\text{g/kg}$  do peso seco 12,13.

Alguns estudos mostraram experimentalmente que os pastos e a forragem em geral, utilizados para alimentar animais, podem conter níveis de concentrações importantes de HCH e DDT-total 29.

## CAPÍTULO 3

### DESCRIÇÃO DA ÁREA DA ESTUDO

#### 3.1 LOCALIZAÇÃO

A área de estudo de contaminação por HCH localiza-se geograficamente no 4º. Distrito do Município de Duque de Caxias, Estado do Rio de Janeiro.

Com base no Sistema de Referência Universal - LANDSAT 5 -, a área tem a seguinte localização geográfica: 22°41'00" S e 43°17'30" O.

Esta área está situada numa Bacia Hidrográfica Secundária, estando enquadrada geograficamente entre os Rios Capivari, Iguaçu e Canal do Pilar.

Conforme estudos de campo e consoante à etapa da pesquisa, que visa à fixação de um modelo para Carta-Imagem Temática de Sensores Remotos Orbitais, realizada sob a Coordenação do Ministério de Minas e Energia, Secretaria Nacional de Minas e Metalurgia, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, em maio de 1992, obteve-se da área as informações que seguem descritas nos itens 3.2 a 3.6.

#### 3.2 COBERTURA VEGETAL

A área encontra-se incrustada em um campo inundável de várzea, com ocorrência sazonal de acumulação de água.

Nas áreas abaciadas de maior acumulação de água, a vegetação é típica de campo hidrófilo de várzea. Nas partes mais altas, de melhor drenagem, a vegetação dominante atual antrópica é formada por gramíneas forrageiras, destacando-se, pela ocorrência, o *Paspalum* sp (grama pernambuco) e o

*Imperata brasiliensis* L. (sapê), que constitui no principal invasor.

Próximo às residências localizadas ao longo da estrada principal, nas cotas mais altas e com solos mais bem drenados, ocorrem frutíferas arbóreas, como mangueiras, abacateiros, goiabeiras, laranjeiras e outras, e, ainda, espécies arbóreas para sombras, como amendoeiras, sombreiros etc...

### 3.3 DRENAGEM

Originalmente, a área pertencia a uma bacia de acumulação de água, portanto, com drenagem natural deficiente.

Atualmente, a área possui uma rede de drenagem artificial suficiente para escoar a água superficial da maioria de sua área. A acumulação da água fica restrita a pequenos pontos de cotas mais baixas, inferiores a 4 metros. Entretanto, ocasionalmente, no período de chuvas intensas, a área está sujeita a inundações periódicas.

Os solos apresentam características morfológicas relacionadas com as classes imperfeitamente a mal drenados.

### 3.4 TOPOGRAFIA

As informações planimétricas e altimétricas e comprovações no campo, através de observações *in loco*, podemos caracterizar a área como sendo de relevo geral plano e com microrrelevo, formando pequenas colinas suavemente onduladas. A cota mais baixa é de 1 metro e a mais alta é de 8 metros.

### 3.5 CLIMA

O perfil climático da macrorregião, onde se encontra localizada a área foco do estudo, tem como

características um alto índice pluviométrico nos meses de verão, com intensas repercussões na hidrocínética reacional dos solos<sup>37</sup>.

As características eólicas da área nos indicam a direção nordeste como a direção dos ventos predominante, com uma velocidade média de 2 a 4 metros por segundo. No período de 1931 a 1990, observa-se calmo nas quatro estações do ano<sup>37</sup>.

### 3.6 GEOLOGIA E PEDOLOGIA

A área é circundada por formações do pré-cambriano, altamente intemperizados compostos por gnaisses e migmatitos, que assumem a forma de morrotes ou forma de meia-laranja (arredondados). Os solos dominantes pertencem às classes podzólicas vermelho-amarelas e latossolos vermelho-amarelos.

A área é sedimentar, está inserida no domínio de baixada, onde ocorrem solos planossólicos, Gleis Húmicos e Pouco Húmicos, Flúvicos e Câmbicos, todos com problemas maiores ou menores de drenagem, em função da localização na paisagem.

### 3.7 USO

A Cidade dos Meninos, área pertencente à Legião Brasileira de Assistência (LBA), possui um contingente populacional em torno de mil pessoas, que se distribui entre crianças, que habitam o Abrigo Cristo Redentor, os funcionários da Administração e certa de trinta famílias, que residem ao longo da estrada principal, sendo que três dessas residências estão situadas a distâncias inferiores a cem metros dos escombros da fábrica.

Na área foco do estudo, assim como em toda a Cidade dos Meninos, a pecuária é a mais importante atividade econômica.

Nas imediações de um dos abrigos é cultivada uma horta, que abastece o Abrigo, e observa-se, também, em pequenas áreas, próximo a algumas residências, o cultivo do aipim.

A população é abastecida de água através de rede de distribuição da CEDAE.

## CAPÍTULO 4

### METODOLOGIA

O trabalho de pesquisa foi dividido em duas fases distintas. A primeira relacionada aos trabalhos de campo, na qual foram feitos fointerpretação e um levantamento de dados sobre a área, tendo em vista a elaboração de um plano de amostragem, com o objetivo de se avaliar a extensão da contaminação da área. A segunda consistiu na realização das análises laboratoriais das amostras coletadas.

#### 4.1 METODOLOGIA DE CAMPO

##### 4.1.1 ESTUDO PRELIMINAR DA ÁREA

##### 4.1.1.1 FOTOINTERPRETAÇÃO E PLANIALTIMETRIA

O estudo preliminar da área da Cidade dos Meninos foi iniciado com a interpretação de fotografias aéreas em escala 1:8000, realizadas pela Aerofoto Cruzeiro S/A para a extinta FUNDREN - Fundação para o Desenvolvimento da Região Metropolitana do Rio de Janeiro - no ano de 1976, com auxílio de um estereoscópio modelo Zeiss. Foi utilizada também uma base planialtimétrica produzida pela Prospec S/A, em escala 1:10000, com curvas de nível eqüidistantes de cinco metros.

Este estudo foi de capital importância para selecionar os locais mais representativos para a coleta de amostras, em função da drenagem, cobertura vegetal, topografia e posição na paisagem (Figuras 5 e 6).

##### 4.1.1.2 IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

O objetivo deste estudo foi identificar, caracterizar e verificar a distribuição das principais classes de solos da área. Essa informação foi muito útil para selecionar o solo a ser usado como padrão, ou seja, que tivesse características físicas e químicas similares e o mais isento possível da contaminação por HCH, para ser usado como padrão nos estudos de recuperação do pesticida em amostras de

solo, testando também a reprodutibilidade do método utilizado na quantificação dos isômeros do HCH.

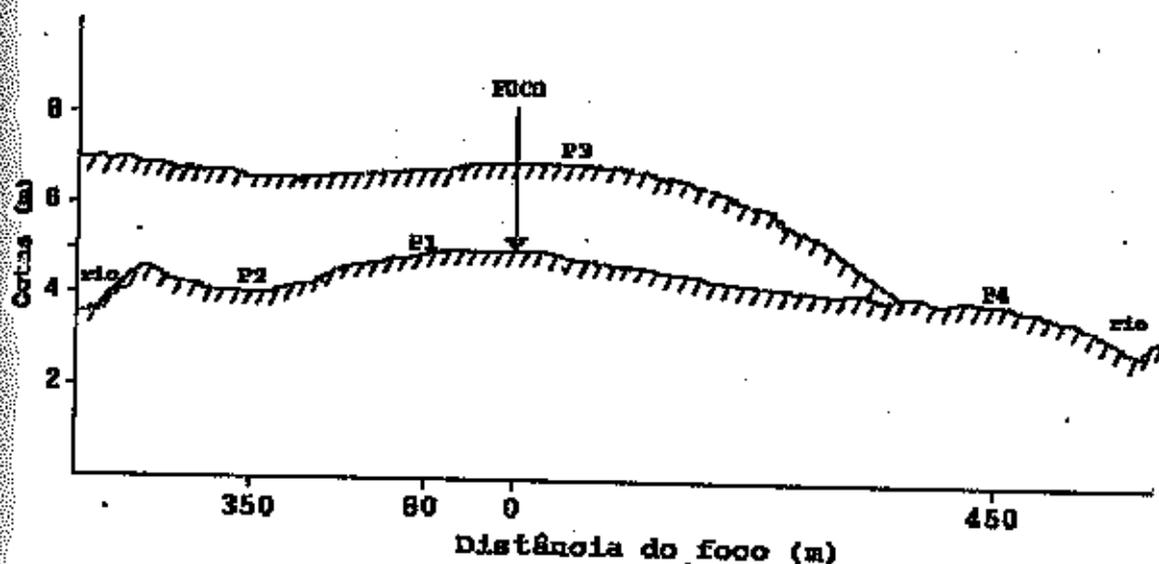


Figura 5. Seção vertical da área onde foram coletados e descritos os perfis de solo mais representativos.

Legenda:

- P1: Cambissolo Plíntico Álico imperfeitamente drenado.
- P2: Glei-Húmico Álico
- P3: Podzólico Vermelho-Amarelo Tb Álico bem/moderadamente drenado.
- P4: Planossolo Tb Álico imperfeitamente drenado.

O estudo de caracterização dos solos teve início com a abertura de quatro trincheiras distintas nos locais denominados P1, P2, P3 e P4, conforme apresentado na Figura 5.

A coleta de amostras foi realizada em período seco. Cada perfil-trincheira foi escavado em uma posição pré-determinada do relevo da área, para compreender diferentes condições de drenagem do solo. Em cada uma delas a escavação foi feita até o nível do lençol freático. Assim, os resultados obtidos das análises retratam dados para classe de



Figura 6: Plano de distribuição espacial das amostragens de solo, para distâncias superiores a 80 metros do foco

Legenda:

- \* Foco Principal (Ruínas da Fábrica)

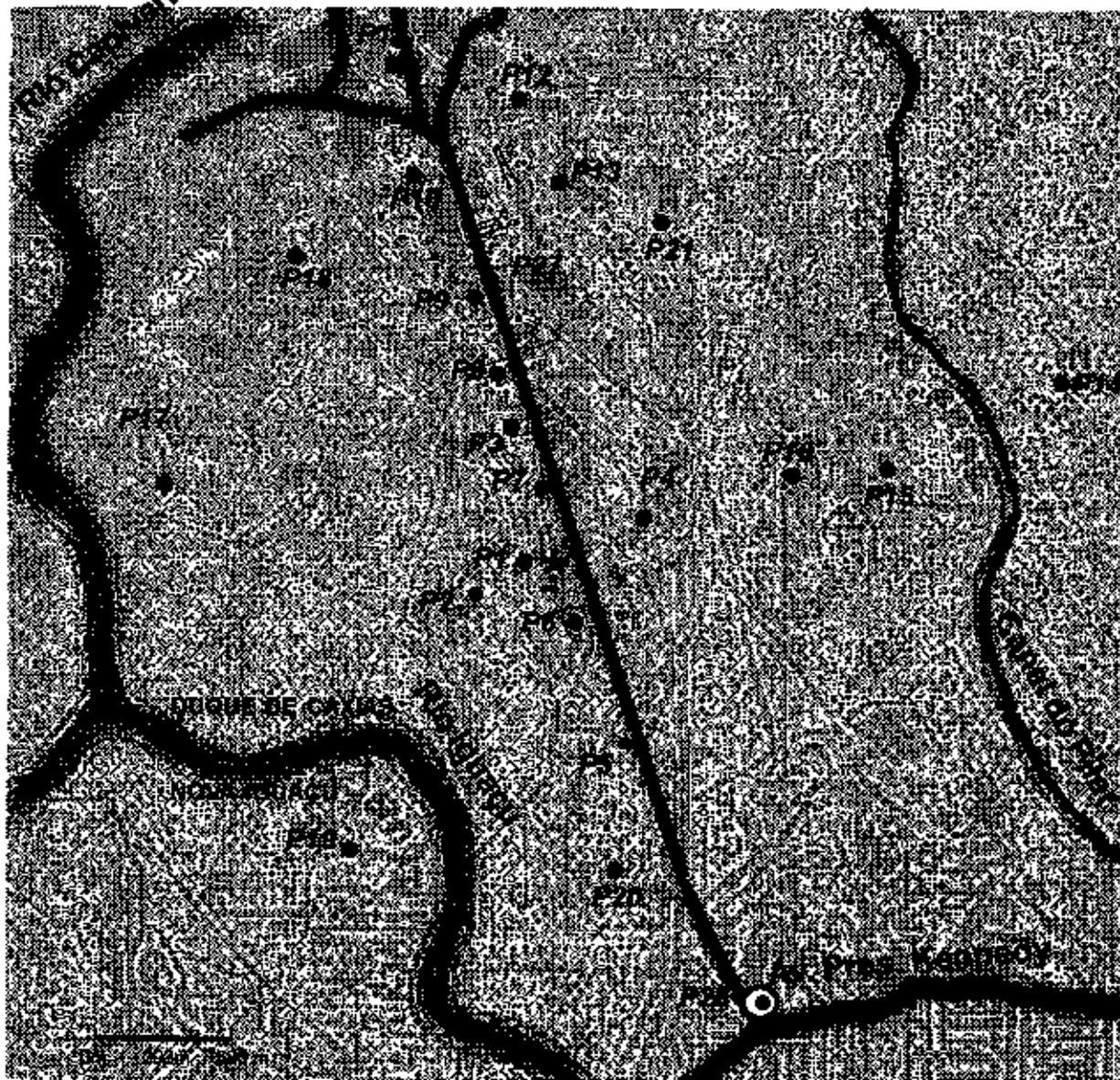


Figura 6: Plano de distribuição espacial das amostragens de solo, para distâncias superiores a 80 metros do foco

Legenda:

\* Foco Principal (Ruínas da Fábrica)

drenagem boa, moderada, imperfeita e mal drenada. A localização dos pontos de amostragem foi:

- a) Perfil 1: está situado na cota 5 metros, em topo esbatido de relevo suave ondulado, apresenta drenagem imperfeita, afastado 80 metros da fábrica, em contato direto com o foco do HCH. Neste perfil, com profundidade de 2,20 metros, foram coletadas amostras de cinco horizontes do solo e uma amostra composta da água do lençol freático. O ponto de coleta foi codificado como P1;
- b) Perfil 2: está localizado na cota 4 metros, em relevo plano abaciado, mal drenado, afastado 350 metros a oeste da fábrica, no dreno que recebe água superficial, que passa pela fábrica. Neste perfil, com profundidade de 0,40 metros, foram coletadas amostras de dois horizontes do solo e uma amostra composta da água do lençol freático. O ponto de coleta foi codificado como P2;
- c) Perfil 3: está localizado na cota 7 metros, em topo de relevo plano, bem drenado, afastado 500 metros ao norte da fábrica. Neste perfil, com profundidade de 2,50 metros, foram coletadas amostras de quatro horizontes do solo e amostra composta da água do lençol freático. O ponto de coleta foi codificado como P3;
- d) Perfil 4: está localizado na cota 4 metros, em relevo plano, moderadamente drenado, afastado 450 metros a leste da fábrica, pelo lado direito da estrada principal. Neste perfil, com profundidade de 1,80 metros, foram coletadas amostras de três horizontes do solo e amostra composta da água do lençol freático. O ponto de coleta foi codificado como P4.

O procedimento adotado para a coleta das amostras de solo foi o recomendado pelo Serviço Nacional de

Levantamento e Conservação de Solos, da EMBRAPA<sup>31</sup>, tendo sido amostrados diferentes horizontes nos quatro perfis distintos.

Em cada perfil foram realizadas todas as análises pertinentes à caracterização do solo neste ponto, tais como pH, fração da amostra total, composição granulométrica da terra fina, percentual de argila dispersa em água, grau de floculação, densidade aparente e real, porosidade total, complexo sortido de cátions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{H}^+$ ), teor de matéria orgânica, teor de nitrogênio, a relação sílica-alumínio, percentual de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  livre, além de outros resultados oriundos da observação em campo, no momento da coleta. Estes últimos foram situação, declive e cobertura vegetal sobre o perfil, material orgânico, pedregosidade, rochósidade, relevo local, relevo regional, erosão, drenagem dominantes e uso atual.

Estas análises pedológicas, que caracterizam morfológica, física e quimicamente o solo, foram realizadas na EMBRAPA<sup>31</sup>, cujos resultados se encontram no Anexo IV.

#### 4.1.2 PLANO DE AMOSTRAGEM

A partir dos estudos preliminares foi traçado um plano de amostragem para verificação do nível de contaminação por HCH em extensão vertical e horizontal do solo, bem como de pasto e do lençol freático. A locação dos pontos está mostrada nas Figuras 6 e 7.

##### 4.1.2.1 DISTRIBUIÇÃO VERTICAL DO HCH NO SOLO

Os locais dos perfis de solo (P1 a P4) foram determinados em função do seu afastamento da área foco e da sua posição no relevo, nos quais poderia haver diferentes influências no atingimento do lençol freático. Amostras retiradas desses perfis também foram utilizadas para caracterização dos solos.

Coletou-se amostras de cada horizonte do solo, desde a superfície até o nível do lençol freático, de acordo com o procedimento adotado pela EMBRAPA<sup>31</sup>.

Os perfis de solo foram examinados, abrindo-se uma minitrincheira até sessenta centímetros de profundidade e por gradagem, com uso de extensão, até o nível do lençol freático.

As amostras foram tomadas verticalmente de cada horizonte do solo até o lençol freático de cada perfil, sendo, em seguida, embaladas em papel laminado, identificadas e enviadas ao laboratório.

#### 4.1.2.2 DISTRIBUIÇÃO HORIZONTAL DO HCH NO SOLO

Nos estudos preliminares verificou-se que a distribuição radial do HCH na área foi influenciada pelo uso do produto disponível nos escombros, para provável aterro do leito da estrada principal, que atravessa a Cidade dos Meninos, assim como pelo relevo e pelos solos, os quais facilitaram a movimentação da água superficial, que agiu como veículo dispersante daquele material.

Longitudinalmente, na extensão da estrada, foram marcados pontos de coleta, desde a guarita de entrada da Cidade dos Meninos até o final da área construída. Esses pontos ao longo da estrada se localizam ligeiramente afastados desta e sempre próximos às residências. Eles foram identificados como P5, P6, P7, P8, P9 e P10. O ponto P9 estava situado nas vizinhanças do abrigo onde residem as crianças menores. Dois pontos foram ainda localizados sobre o leito da estrada principal. Estes pontos foram identificados como P26 e P27, mostrados na Figura 6.

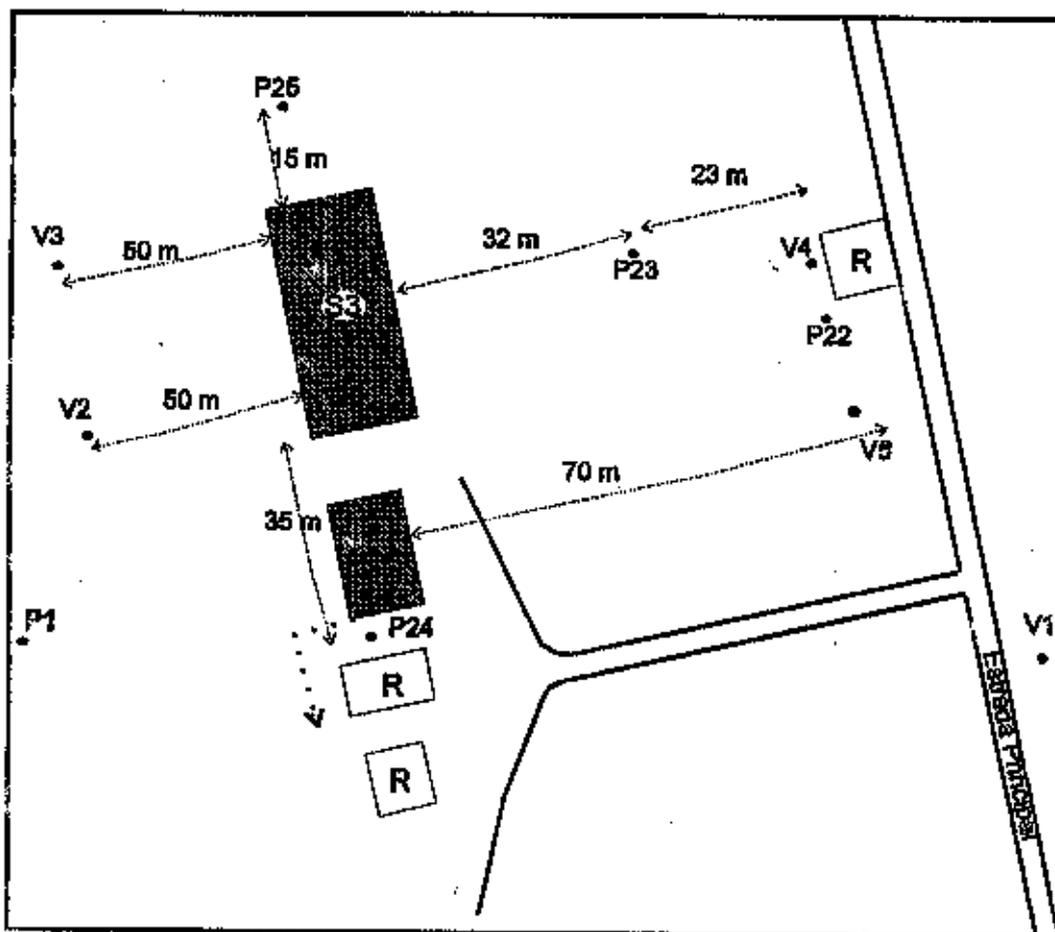


Figura 7. Plano de amostragem de solo e de gramíneas em extensão horizontal para distâncias inferiores a 100 metros do foco

- Legenda:  Ruínas da antiga fábrica de HCH
- Residências
- Divisa do quintal da residência mais próxima ao foco
- S3** Amostra de HCH "puro" coletada no centro do foco

**V1, ..., V5** Amostras de pasto (V1: 1100m do foco)

**P1, P22, ..., P25** Amostras superficiais de solo

Os pontos P14 e P19 foram situados em solos fora da microbacia, que compreende a área estudada. O ponto P14 está localizado em um terreno que fica na interseção das Avenidas Carneiro Campos e Carmem Miranda, no bairro Boa Esperança. O ponto P19 está situado no início da Rua Guarani, no bairro Jardim Santa Maria.

Cerca de cinco pontos, P1, P22, P23, P24 e P25, foram situados nas vizinhanças da fábrica, a distâncias inferiores a cem metros. Nesta área estão inseridas as três residências mais próximas ao foco (Figura 7).

Lateralmente, os pontos foram distribuídos em função da altimetria, de forma a cobrir toda a área, desde o ponto de cota mais baixa (um metro) até a cota mais alta (oito metros), inclusive ultrapassando os principais canais de drenagem situados à direita e à esquerda da estrada. Estes pontos foram identificados como P11 - a amostra coletada mais ao norte do foco -, P12 e P13 - amostras coletadas próximas à Administração da Cidade dos Meninos. Os pontos P15 e P16 foram localizados em áreas de cotas 2 e 3 metros, respectivamente, do lado oposto à fábrica, ultrapassando o canal de drenagem. Os pontos P18 e P21 se situaram em cotas mais altas, de 6 a 7 metros, respectivamente, ao norte do foco. O ponto P17 foi localizado em uma das áreas de cota mais baixa, um metro, em um solo mal drenado, próximo ao Canal Cintura, que corre paralelo ao Rio Iguaçu. O ponto P20 foi situado numa área de cota 3 metros, próximo a um estábulo. Cada uma das amostras superficiais de solo foi coletada em uma área de dois metros quadrados, tomando-se dez subamostras a uma profundidade máxima de vinte centímetros, que, após homogeneização, forneceram uma amostra única por ponto de coleta, que, em seguida, foi embalada adequadamente, identificada e enviada ao laboratório.

#### 4.1.2.3 DISTRIBUIÇÃO DO HCH EM AMOSTRAS DE GRAMÍNEAS

Como uma das principais atividades de uso da área é a pecuária, foram coletadas amostras de pasto, para verificar os níveis residuais de HCH nas forrageiras crescidas naqueles solos e utilizadas como principal fonte de alimentação do gado.

Foram coletadas cinco amostras de pasto (grama pernambuco), identificadas como V1, V2, V3, V4 e V5, sendo quatro nas vizinhanças da fábrica e uma (V1) distante 1100 metros das ruínas e do lado oposto (direito) da estrada (Figura 7).

Cada uma dessas amostras também foi coletada em uma área de um metro quadrado, tomando-se dez subamostras, que, após homogeneização, perfaziam uma amostra única por ponto de coleta, que foi embalada, identificada e enviada para o laboratório, onde foi estocada a  $-15^{\circ}\text{C}$  em freezer, até a análise.

#### 4.1.2.4 HCH NA ÁGUA DO LENÇOL FREÁTICO

As amostras de água foram coletadas nos pontos P1 a P4, nos perfis de solo, onde o lençol freático ocorria a diferentes profundidades, fornecendo maior ou menor facilidade de contaminação pelo HCH, em função da movimentação vertical da água de percolação, como também do afastamento da área foco.

O lençol freático foi atingido com o auxílio do trado tipo caneco. Após a retirada de uma parte da lama, foi coletada amostra composta da água do lençol.

#### 4.1.2.5 DISTRIBUIÇÃO DE OUTROS COMPOSTOS PRESENTES NO SOLO DA CIDADE DOS MENINOS

Para investigarmos preliminarmente a possível presença de outras substâncias perigosas na área, foram analisadas três amostras de solo por cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massas, segundo procedimento de coleta descrito no item 4.1.2.2.

A localização dos pontos de coleta é mostrada nas Figuras 6 e 7. As amostras selecionadas foram:

- a) S3 - localizada no centro do foco, no interior dos escombros da fábrica, sendo constituída basicamente por solo misturado com material orgânico de cor branca e cheiro pungente, aflorado na superfície do solo, possivelmente constituído basicamente por HCH técnico;
- b) P24 - amostra de solo coletada no quintal da residência mais próxima da fábrica, a uma distância de 35 metros do foco;
- c) P27 - amostra de solo coletada sobre a estrada principal, próxima ao local onde se abrigam as crianças menores, a uma distância de 1300 metros do foco.

## 4.2 METODOLOGIA ANALÍTICA

### 4.2.1 MATERIAIS E MÉTODOS

As análises de determinação dos resíduos de HCH em solo e gramíneas foram feitas por cromatografia gasosa de alta resolução, no Laboratório de Toxicologia do CESTEH, da Fundação Oswaldo Cruz. A metodologia utilizada foi a indicada pela EPA<sup>32</sup>, com adaptações para adequá-la aos recursos experimentais disponíveis.

As análises de matéria orgânica, bem como parte da preparação das amostras para as análises por cromatografia gasosa de alta resolução, foram efetuadas no Laboratório de Físico-Química do Departamento de Saneamento e Saúde Ambiental da Escola Nacional de Saúde Pública (ENSP), na Flocruz.

As análises físicas e químicas para caracterização dos solos foram realizadas nos laboratórios da EMBRAPA, no Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (SNLCS), no Rio de Janeiro. A metodologia utilizada está descrita no Manual de Métodos de Análise de Solos, publicado por esta entidade<sup>31</sup>.

As análises de determinação de resíduo de HCH em água, por cromatografia gasosa, foram realizadas no DILAB-FEEMA, no Rio de Janeiro. A metodologia utilizada foi a indicada por Sherma e Beroza<sup>32</sup>, com adaptações efetuadas nesse laboratório.

Análises por espectrometria de massas, utilizadas na confirmação dos isômeros do HCH e na sugestão de alguns produtos oriundos de sua degradação (Anexo VIII), foram realizadas no CESTEJ (FIOCRUZ).

Os materiais, incluindo todos os equipamentos, vidrarias, reagentes e gases, utilizados na determinação dos quatro isômeros do HCH em solo e gramíneas, estão relacionados no Anexo I.

#### 4.2.2 PREPARAÇÃO E ESTOCAGEM DA AMOSTRA

As amostras permaneceram por quatro dias espalhadas sobre papel laminado, para que secassem o suficiente e pudessem ser tamizadas em peneira de malha n°. 20, de forma a eliminar pedras e outras impurezas grosseiras e permitir uma boa homogeneização. Feito isto, a parte que passou pela

peneira foi triturada em gral e seca em estufa a 45 °C, por uma hora.

Após esse preparo, as amostras foram acondicionadas em vidro âmbar, previamente limpo, com tampa de vidro esmerilhada, e estocadas em freezer a -15 °C.

#### 4.2.3 PADRONIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES ANALÍTICAS

##### 4.2.3.1 LIMPEZA DA VIDRARIA

A primeira etapa do trabalho analítico foi a limpeza de toda a vidraria envolvida nas análises cromatográficas.

A vidraria volumétrica e não volumétrica foi tratada com solução sulfocrômica (30 g de dicromato de potássio em 1 litro de ácido sulfúrico), por doze horas. Em seguida, foi lavada com água corrente e novamente lavada exaustivamente com água deionizada de alta pureza. A vidraria não volumétrica foi secada na estufa em temperatura máxima ou calcinada, a 450 °C, em mufla aberta, durante doze horas. A vidraria volumétrica, após as lavagens, era seca à temperatura ambiente.

Realizada a limpeza da vidraria, esta era devidamente embalada em papel laminado e guardada em armário fechado.

Freqüentemente, a eficiência do processo de limpeza da vidraria era testada, fazendo-se passar 100 ml de hexano, previamente testado para análise de resíduo, nas paredes internas de um frasco. Este solvente era concentrado a 1 ml e injetado no cromatógrafo nas condições de análise mencionadas.

#### 4.2.3.2 TESTE DE PUREZA DOS SOLVENTES

Cerca de 200 ml de n-hexano era transferido para um balão tipo "pera", previamente descontaminado, diretamente do frasco para este balão, sem o auxílio de proveta, bécher ou outro dispositivo. O solvente era concentrado até um volume de 3 ml, a vácuo, em evaporador rotatório, com a temperatura do banho a 40 °C, e à pressão da bomba de vácuo de 400 mm de Hg, concentrando seu volume a 1 ml com corrente suave de nitrogênio. Em seguida, o concentrado era analisado por cromatografia gasosa de alta resolução nas mesmas condições empregadas para a análise da amostra.

#### 4.2.3.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÃO

As soluções padrão foram preparadas, partindo-se de padrões analíticos certificados fornecidos pela EPA (*Environmental Protection Agency*), dos quatro principais isômeros do HCH em isoctano para análise de resíduo.

Inicialmente, foram preparadas soluções estoques de cada isômero isoladamente, com concentração de 100 ng/ $\mu$ l (100 ppm), por pesagem de 10 mg de cada padrão, e diluídas a 100 ml com isoctano.

A partir destas, por diluições adequadas, foram preparadas as soluções intermediárias com concentrações de 1 ng/ $\mu$ l (1 ppm), por diluição de 1 ml da solução estoque a 100 ml com isoctano.

As soluções de trabalho continham os quatro isômeros, nas concentrações de 0,5; 1; 10 e 100 pg/ $\mu$ l (ppb). Em cada solução de trabalho, a concentração era a mesma para os quatro isômeros.

As soluções padrão eram acondicionadas em freezer (-15 °C), em frascos embrulhados em papel laminado e devidamente vedados.

As soluções estoques (100 ng/ $\mu$ l) permaneceram, todo o período de trabalho dentro de um dessecador guardado em freezer.

Veza por outra, as soluções de trabalho eram checadas contra soluções preparadas recentemente, para verificação de possível evaporação do solvente.

#### 4.2.4 PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO DO PESTICIDA DA AMOSTRA DE SOLO

Cerca de 1 g de solo seco foi transferido para cartucho de papel Whatman n.º 1, misturado com 1 g de sulfato de sódio anidro, e extraído em Soxhlet com aproximadamente 150 ml de hexano (qualidade análise de resíduos de pesticidas), por 14 horas, a uma razão de extração de 6 ciclos (sifonados)/hora.

A quantidade do solvente deve ser o suficiente para, quando o tubo de extração estiver cheio e pronto para iniciar o sifonamento, não faltar solvente no balão, o que pode provocar significativas perdas do pesticida por volatilização, bem como causar acidentes por rompimento do balão por aquecimento a seco. A fim de regularizar a ebulição, foi adicionado ao balão, contendo solvente, cerca de 6 pérolas de vidro.

O extrato, após extração, foi concentrado a vácuo, em evaporador rotatório (temperatura do banho: 40 °C; pressão: 400 mm de Hg), até um volume de aproximadamente 3 ml.

#### 4.2.5 PROCEDIMENTO DE PURIFICAÇÃO DO EXTRATO

A purificação do extrato foi feita por cromatografia líquida em coluna (adsorção) com leito adsorvente de Florisil 60-100 mesh, de acordo com o processo descrito pela EPA<sup>12</sup> e relatado a seguir.

O extrato foi transferido quantitativamente para uma coluna aberta de cromatografia (25 mm de diâmetro interno x 300 mm de comprimento, com uma torneira de teflon para controlar a vazão), recheada com 10 cm de Florisil desativado com 6% de água, suspenso em hexano, contendo no topo um plug de 2 cm de sulfato de sódio anidro. Os interferentes foram eluídos com 40 ml de hexano, sendo descartados. Em seguida, a coluna foi eluída a uma vazão de aproximadamente 5 ml/min. com 200 ml de uma solução a 6% de éter etílico em hexano (v/v), fornecendo a fração I. Em seguida, a coluna foi eluída com 200 ml de solução a 15% de éter etílico em hexano (v/v), mantendo-se a vazão de eluição anteriormente descrita, fornecendo a fração II. Por fim, foi eluída com 200 ml de solução de éter etílico em hexano (v/v), à mesma vazão anterior, fornecendo a fração III. Cada fração foi concentrada em separado, a vácuo, em evaporador rotatório, em condições idênticas às descritas no item 4.2.4, até um volume aproximado de 1 ml.

Esses extratos foram transferidos quantitativamente, com auxílio de pequenas porções de hexano, para tubos calibrados de 3 ml, sendo, em seguida, novamente concentrados a 1 ml com corrente de nitrogênio e, por fim, avolumados a 3 ml com hexano.

Antes de introduzir a amostra, o leito da coluna deve estar umedecido com n-hexano, nunca deixando a coluna secar antes ou durante as eluições, para não criar caminhos preferenciais na passagem do solvente pelo leito, diminuindo, assim, sua eficiência.

Esses extratos, em seguida, foram analisados por cromatografia gasosa de alta resolução, usando um detector de captura de elétrons.

#### 4.2.6 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS ISÔMEROS DO HCH

##### 4.2.6.1 CONDIÇÕES DE ANÁLISE

O extrato final foi analisado por cromatografia em fase gasosa de alta resolução, usando as seguintes condições:

- a) Coluna: coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária HP-5 (5% fenil/95% metilpolisiloxano), com 25 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,11 µm de espessura do filme da fase estacionária.
- b) Gás de arraste: hidrogênio ultra puro, a um fluxo de 1 ml/min, com pressão de aproximadamente 8 psi na cabeça da coluna.
- c) Gás de makeup: nitrogênio ultra puro, com fluxo de 60 ml/min.
- d) Temperatura do injetor: 250 °C.
- e) Temperatura do detector: 290 °C.
- f) Temperatura do forno (programação de temperatura):  
100 °C (2 min.) — 8 °C/min. — 150 °C (6 min.) — 3 °C/min.  
— 160 °C — 12 °C/min. — 280 °C (10 min.)
- g) Volume injetado: 1 µl, injetado manualmente.
- h) Técnica de injeção: com divisão de fluxo (*split*), com uma razão de divisão da amostra de 1:10.

##### 4.2.6.2 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

A identificação dos picos encontrados nos cromatogramas foi feita por comparação dos tempos de retenção de padrões com os das amostras, nas mesmas condições experimentais e comprovados por espectrometria de massas.

A determinação quantitativa dos isômeros foi feita por padronização externa.

O teor residual de cada isômero do HCH no extrato foi determinado com auxílio da seguinte fórmula:

$$R = \frac{a.b.e}{cd}$$

onde:

R = resíduo do pesticida.

a = massa do pesticida padrão injetado.

b = área do pico da amostra.

c = área do pico do padrão.

d = massa original da amostra (peso seco).

e = fator de diluição.

$$e = \frac{\text{volume de solvente para diluição} \times \text{volume do extrato final}}{\text{aliquota tomada do extrato original} \times \text{volume injetado}}$$

Os resultados obtidos foram reportados em ppb ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) ou em ppm ( $\text{mg}/\text{kg}$ ), em base seca.

O limite de detecção de todos os isômeros foi determinado como sendo  $0,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ .

#### 4.2.7 ESTUDO DE RECUPERAÇÃO DO HCH EM AMOSTRAS DE SOLO

A partir do estudo de caracterização do solo da Cidade dos Meninos foi escolhido um local com um tipo de solo com características físicas e químicas semelhantes, que servisse de solo padrão (testemunha) no teste de recuperação do pesticida.

O sítio escolhido para a coleta da amostra de solo padrão foi na Estrada Alto da Boa Vista, Corcovado, km 2,8 da Avenida Edson Passos, 20 metros do lado direito,  $22^{\circ}58'50''$  S e  $43^{\circ}14'00''$  O, Rio de Janeiro.

Carca de 1 g de solo testemunha foi fortificado com 1 ml da mistura padrão contendo todos os 4 isômeros do HCH mais importantes ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ), numa concentração de 100 ng/ml (100 ppb), sendo, em seguida, homogeneizado, extraído e analisado, segundo os procedimentos descritos nos itens 4.2.4, 4.2.5 e 4.2.6.

Os resultados obtidos de recuperação, usando o procedimento experimental acima, foram muito oscilantes, estando todos os valores obtidos acima de 120%, tendo o isômero  $\delta$  apresentado recuperações acima de 140%. Sendo assim, as análises das amostras fortificadas foram repetidas, analisando-se os extratos hexânicos, após avolumá-los a 3 ml com hexano, sem submetê-los ao cleanup com Florisil, obtendo-se resultados de recuperação, com média acima de 80%. Os resultados médios obtidos para amostras de solo testemunha, fortificadas com 100 ng/g de cada um dos isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  do HCH, para três repetições, são mostrados na Tabela IV.

TABELA IV  
Recuperação média dos isômeros do HCH em solo

ISÔMERO	PERCENTUAL DE RECUPERAÇÃO MÉDIO *
$\alpha$	86 $\pm$ 5
$\beta$	88 $\pm$ 3
$\gamma$	86 $\pm$ 6
$\delta$	87 $\pm$ 6

\* Média de 3 repetições

Os resultados foram reprodutíveis em todas as determinações e mostraram que as perdas intrínsecas ao processo estavam dentro dos níveis de aceitabilidade do método.

A comparação entre os dados experimentais obtidos demonstrou que a adaptação do método trouxe várias vantagens ao processo, tais como redução do tempo durante o preparo da

amostra e menor consumo de solventes; conseqüentemente redução do custo das análises e maior reprodutibilidade das áreas obtidas nos cromatogramas.

No Anexo III estão apresentados os cromatogramas de uma mesma amostra processada com e sem a purificação do extrato, em duas programações de temperatura, uma inicial e a segunda com menor tempo de corrida cromatográfica.

A fim de se conhecer o *background* ambiental dos isômeros do HCH no solo testemunha, este foi analisado, usando-se os procedimentos descritos nos itens 4.2.4 e 4.2.5, já empregando a adaptação da técnica de análise, tendo sido eliminada a purificação da amostra em coluna de Florisil. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela V, no item 5.2.

#### 4.2.8 ANÁLISES POR CROMATOGRAFIA GASOSA DE ALTA RESOLUÇÃO ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC/MS) DO EXTRATO DE SOLO

##### 4.2.8.1 EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras S3, P24 e P27 foram extraídas individualmente e concentradas de acordo com os procedimentos descritos no item 4.2.4. Os extratos concentrados foram analisados por GC/MS, conforme descrito no item abaixo.

##### 4.2.8.2 CONDIÇÕES DE ANÁLISE POR GC/MS

###### 4.2.8.2.1 CROMATOGRAFIA GASOSA DE ALTA RESOLUÇÃO (CROMATÓGRAFO DE GÁS HP 5890)

a) Coluna: coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária SPB-5 (5% difenil/94% dimetil/1% vinil polisiloxano), produzida pela Supelco (ref. 2-4034), com 30 metros de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 microns de espessura do filme da fase.

- b) Gás de arraste: hélio ultra puro, com pressão de 15 psi na cabeça da coluna.
- c) Gás de makeup: nitrogênio ultra puro, com fluxo de 60 ml/min.
- d) Temperatura do injetor: 220 °C.
- e) Temperatura do detector auxiliar (FID): 290 °C.
- f) Temperatura do forno (programação de temperatura):  
100 °C (2 min.) — 8 °C/min. — 150 °C (6 min.) — 3 °C/min.  
— 160 °C — 12 °C/min. — 220 °C (20 min.)
- g) Técnica de injeção: sem divisão de fluxo (*splitless*). A válvula para divisão de fluxo (*split*) foi aberta 0,30 minutos após a injeção. O volume injetado foi de 3 µl.

#### 4.2.8.2.2 ESPECTROMETRIA DE MASSAS (SISTEMA GC/MS HP 5988A)

- a) Fonte de ionização: impacto de elétrons com energia de 70 eV.
- b) Temperatura da fonte de ionização: 200 °C
- c) Scan range: 40-600 a.m.u.
- d) Temperatura da interface: 270 °C
- e) Biblioteca usada para consulta do computador do sistema: Willy (versão 1 de 1988).
- f) Correção de background: foi feita correção de background em todos os espectros obtidos, de forma a eliminar fragmentos espúrios, que em nada contribuiriam na sua interpretação.

## CAPÍTULO 5

### APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

#### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO DA CIDADE DOS MENINOS

Os estudos de caracterização morfológica dos solos na sua ambiência foram feitos no campo, através da seleção de áreas representativas, as quais foram identificadas por meio de fotointerpretação de fotografias aéreas, levando-se em conta principalmente os aspectos da densidade da drenagem superficial, do relevo e comprimento dos pendentes, cobertura vegetal e uso.

Foram selecionadas quatro áreas representativas e, em cada uma, foram abertas minitrincheiras para coleta e descrição dos perfis de solo e da água do lençol freático, para as devidas caracterizações analíticas.

Os resultados das análises físicas e químicas, bem como a descrição dos perfis estudados, apresentados no Anexo IV, mostram que a região de estudo é dominada por sedimentos de baixada, aluvionais, onde se desenvolveram os solos das classes Cambissolo Plíntico-P1, Gleí Húmicos-P2, Podzólicos Vermelho-Amarelos-P3 e Planossolos-P4.

O relevo e a drenagem interna em cada perfil são, contudo, distintos, se apresentando suave ondulado em P1 (cota: 5 metros), plano abaciado em P2 (cota: 4 metros), plano elevado em P3 (cota: 7 metros) e plano em P4 (cota: 4 metros).

As análises químicas mostram que o pH do solo é ácido, com altos teores de alumínio trocável, o que lhes confere o caráter álico.

Em todos os perfis estudados, a maior concentração de matéria orgânica medida através do carbono orgânico foi encontrada no horizonte superficial e diminui com a profundidade. Os valores variaram de 2,17% a 10,27%, sendo este último encontrado no perfil P2 - Gleí Húmico, que é justamente a área abaciada e onde o lençol freático está próximo ou na superfície do solo grande parte do ano.

A presença de ferro total -  $Fe_2O_3$ , é muito baixa; os valores encontrados não apresentaram grande variação nos perfis estudados. No horizonte A, os valores mínimos e máximos foram, respectivamente, 1 e 1,5%. Nos horizontes mais profundos, isto é, no nível do lençol freático, os valores variaram de 0,6 a 1,4%.

Ainda com relação aos perfis, pudemos notar que o perfil P1 foi área de cultivo recente, permanecendo, até hoje, sulcos na superfície, devido aos canteiros.

Com exceção do perfil P2 - Gleí Húmico, todos os outros perfis estudados apresentam valores  $K_1$  ( $SiO_2/Al_2O_3$ ) inferiores a 1,5, o que evidencia que os mesmos são altamente intemperizados e a fração argila é formada principalmente por Kaolinita e Gibsita.

Populações de minhocas e cupins foram encontradas no horizonte A dos perfis P1, P3 e P4, e praticamente ausentes no perfil P2, devido principalmente ao excesso de água.

## 5.2 CONTAMINAÇÃO POR HCH NO SOLO USADO COMO PADRÃO

O estudo dos quatro perfis efetuados na área em questão teve como finalidade também estabelecer parâmetros e condições de escolha do solo a ser usado como padrão, coletado em uma região não contaminada por HCH e de características semelhantes ao solo da área estudada. Esse solo, com características químicas e mineralógicas

semelhantes ao solo da Cidade dos Meninos, foi encontrado nas proximidades da Estrada Alto da Boa Vista, no Rio de Janeiro.

A Tabela V mostra o grau de contaminação ambiental por HCH encontrado no solo usado como padrão. No Anexo V está o cromatograma referente a essa análise.

Esses resultados mostram que, embora o HCH não seja um produto de origem natural, este, hoje, pode ser encontrado em solos de quase todas as regiões, devido à provável dissipação do produto pelo vento.

TABELA V

Contaminação ambiental por HCH no solo usado como padrão

ISÔMERO HCH	CONCENTRAÇÃO RESIDUAL (ppb) *
$\alpha$	1,3 $\pm$ 0,1
$\beta$	0,6 $\pm$ 0,1
$\gamma$	0,6 $\pm$ 0,1
$\delta$	1,2 $\pm$ 0,1

\* Concentração residual média de 3 análises

### 5.3 CONTAMINAÇÃO DO SOLO DA CIDADE DOS MENINOS POR HCH

#### 5.3.1 PERFIL VERTICAL DE CONTAMINAÇÃO

Os resultados das análises para determinar as concentrações dos isômeros de HCH no solo, a profundidades que variaram de 10 a 220 cm, nos pontos P1, P2, P3 e P4, estão apresentados na Tabela VI, juntamente com os percentuais de matéria orgânica e argila.

No Anexo VI estão mostrados os resultados representando a média das análises nos quatro perfis de coleta de solo, a cada profundidade. A apresentação dos resultados como somatório das concentrações dos isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\delta$  é feita para facilitar a interpretação em termos

TABELA VI

Concentração dos isômeros de HCH em diferentes profundidades no solo da Cidade dos Meninos

DISTÂNCIA DO FOCO (m)	CODIFICAÇÃO DA AMOSTRA	PROFUNDIDADE DA COLHEITA (cm)	MATÉRIA ORGÂNICA (%)	ARGILA (<0,002 mm) (%)	CONCENTRAÇÕES DE HCH (µg/kg)			
					α	β	γ	δ
90	P1	10	2,17	17	41,98	84,00	11,84	2,98
		40	0,50	25	4,59	5,48	2,18	1,06
		80	0,33	40	13,47	14,23	0,75	<0,50
		120	0,29	36	11,97	6,13	6,20	0,54
350	P2	160*	0,19	21	9,14	6,01	4,63	1,73
		10	10,27	29	17,68	76,75	35,71	71,40
450	P4	40*	4,91	20	10,82	<0,50	5,81	26,39
		10	2,45	22	150,26	117,69	13,51	4,74
500	P3	180*	0,17	14	6,22	13,48	3,57	3,52
		10	2,55	18	4,63	4,44	2,81	<0,50
		120	0,50	28	12,07	3,92	5,99	3,03
		220*	0,19	10	1,12	3,81	2,08	<0,50

\* Nível do lençol freático

Límite de detecção do método = 0,5 ppb

gráficos dos isômeros mais bioacumulativos. O  $\gamma$  é analisado isoladamente, em função de sua importância como inseticida e de suas propriedades biológicas em relação aos demais isômeros<sup>12,13</sup>.

A variação da concentração do HCH total (somatório das concentrações dos isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\delta$ ) foi abrupta na camada superficial (horizonte A do solo), rica em matéria orgânica, que vai de zero a quarenta centímetros de profundidade.

O horizonte A, como já mostramos no item 5.1, se caracteriza por possuir teores de matéria orgânica mais elevados que os demais. Este fato é também evidenciado pela presença de intensa atividade biológica, mesmo no perímetro de cem metros em torno das ruínas da fábrica, como no perfil P1, visto que populações de minhocas e cupins foram observadas nas camadas superficiais dos perfis P1, P3 e P4. O perfil P2, situado num solo encharcado, com o lençol freático a 40 centímetros de profundidade, não acusou presença desses bio-indicadores (minhocas e cupins).

Dados da literatura afirmam que 90% de uma população de minhocas resistem a um solo contaminado com até 60 ppb do isômero  $\gamma^0$ . Nos três perfis P1, P3 e P4 (Tabela VI), a concentração máxima encontrada para o  $\gamma$  foi de 13 ppb. No perfil P2, esta concentração se eleva a 36 ppb. Essas baixas concentrações podem explicar a presença desses organismos nos perfis P1, P3 e P4. A ausência destes no perfil P2 pode ser devida às condições de inundação a que está sujeito este ponto.

A maior concentração dos isômeros do HCH presente no horizonte A do solo está relacionada com o teor de matéria orgânica. A literatura tem mostrado que o composto fica mais retido em solos que apresentam maiores teores de matéria orgânica<sup>12,13</sup>. Na Tabela VI observamos que a concentração dos

isômeros do HCH no solo diminui nos horizontes mais profundos. Ocorrendo também nestes horizontes, uma redução do teor de matéria orgânica.

Geralmente, os quatro perfis analisados apresentam uma redução da concentração dos isômeros do HCH com a profundidade (Tabela VI e Anexo VII).

Não existe, contudo, uma relação direta entre concentração do HCH versus matéria orgânica ou argila, por exemplo.

A comparação entre um solo imperfeitamente drenado (P1) e um solo mal drenado (P2) encharcado (Tabela VI) mostra que, neste último, a redução da concentração do HCH, especialmente do  $\beta$ , é bem acentuada. Este passa de 77 ppb na camada superficial para menos de 0,5 ppb a 40 centímetros de profundidade.

A literatura tem mostrado que os isômeros  $\beta$  e  $\gamma$  são muito instáveis em solos inundados, onde prevalecem condições anaeróbicas e onde geralmente ocorre uma presença importante de microorganismos anaeróbicos<sup>21</sup>.

O isômero  $\delta$ , por sua vez, apresenta maior instabilidade em solos aeróbicos, caso dos perfis P1, P3 e P4. Nestes perfis observa-se uma baixa concentração deste isômero na camada superficial do solo e concentrações muito pequenas, inferiores a 0,5 ppb, nos horizontes mais profundos.

No perfil P2, solo inundado, encontramos as maiores concentrações do isômero  $\delta$ , 77 ppb na camada superficial e 21 ppb na camada mais profunda.

### 5.3.2 CONTAMINAÇÃO DO LENÇOL FREÁTICO

O objetivo do estudo era o de verificar o carreamento do pesticida pelas águas do lençol freático e pelas águas de drenagem, em diferentes cotas do terreno nos arredores da fábrica. Os resultados das análises efetuadas são mostrados na Tabela VII.

TABELA VII  
Teor residual do HCH no lençol freático da  
Cidade dos Meninos (ppb)

PERFIL	CONCENTRAÇÕES DE ISÔMEROS DO HCH ( $\mu\text{g/l}$ )				PROFUNDIDADE DA COLETA (m)
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	
P1	0,07	1,30	0,03	0,04	1,80
P2	0,19	0,50	0,02	0,03	0,40
P3	6,96	0,20	0,24	0,13	2,20
P4	0,04	0,05	<0,01	0,05	1,80

Analisados na FEEMA

Esperava-se que a concentração dos isômeros, encontrada no ponto P2, fosse bem mais elevada do que a encontrada nos outros três pontos, por ser o de cota mais baixa em relação aos demais e haver possível acúmulo dos resíduos no solo encharcado, em virtude da baixa solubilidade dos isômeros em água. Tal fato não ocorreu, o que, talvez, possa ser explicado pelo elevado teor de matéria orgânica na camada superficial, da ordem de 10,27%. Este fator diminui a mobilidade dos isômeros do HCH, aliada à presença de microorganismos anaeróbicos e a uma temperatura elevada, que favorecem a biodegradação dos isômeros.

Dos quatro perfis analisados, as maiores concentrações dos isômeros do HCH encontrados no lençol freático foram no perfil P3, que está situado a 450 metros dos escombros da fábrica (Tabela VII). Na Tabela VI vemos,

por outro lado, que este perfil apresenta os menores valores das concentrações dos isômeros do HCH no solo.

Embora a amostra de água deste perfil tenha sido coletada no horizonte de solo mais profundo (2,20 metros), em relação aos outros três perfis, esta amostra de água apresentou teor residual de 6,96 ppb para o  $\alpha$ , 0,24 ppb para o  $\gamma$ , 0,20 ppb para o  $\beta$ , e 0,13 ppb para o  $\delta$  (Tabela VII).

Este fato, talvez, possa ser explicado, entre outros fatores, pela maior textura do solo neste perfil e pela relação silte/argila da ordem de 1,20%, na profundidade de 2,20 metros.

Na literatura encontramos concentrações dos isômeros de HCH em água de poço (sem especificar a profundidade), em regiões de agricultura intensiva, variando de 0,1 a 0,3 ppb.

Em águas de superfície, rios e outros, os valores encontrados variam entre 0,01 a 1,00 ppb, segundo a literatura.

No geral, os resultados de HCH encontrados no lençol freático da Cidade dos Meninos apontaram para concentrações similares às encontradas em sítios contaminados. A exceção é o perfil P3, onde o isômero  $\alpha$  apresenta uma concentração muito elevada. Em todos os perfis o isômero  $\beta$ , o isômero que apresenta maior bioacumulação, é o que apresenta concentrações mais estáveis. Embora o perfil P4 seja o que mostra os maiores teores residuais dos isômeros na camada superficial do solo (Tabela VI), a amostra de água neste perfil, coletada a 1,80 metros de profundidade, é a que apresenta menor contaminação (Tabela VI). Novamente, a textura, o teor de matéria orgânica e também a hidrodinâmica do lençol influenciam os resultados.

Cabe, ainda, lembrar que os resultados de resíduos de HCH presentes na água do lençol freático da área de estudo são oriundos de uma amostragem pontual, realizada somente em período seco. Portanto, apenas sugerindo o teor dos resíduos de HCH no lençol nesse período de coleta.

### 5.3.3 CONTAMINAÇÃO EM EXTENSÃO HORIZONTAL

Na Figura 8 vemos uma linha imaginária unindo diversos pontos extremos da área de estudo e que apresentam concentrações do isômero  $\gamma \leq 10$  ppb. Estes pontos estão situados a distâncias que variam de 1450 metros (P20) a 2450 metros (P14) dos escombros da antiga fábrica.

Mais ou menos no centro dessa linha tracejada estão assinalados dois círculos concêntricos, mostrando as ruínas da fábrica e o limite de 100 metros de raio em torno destas. Neste limite de 100 metros de raio, as concentrações dos isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  são extremamente elevadas, da ordem de alguns milhares de ppb (pontos P22 a P25), conforme mostrado na Figura 7.

Na Figura 9, podemos ver claramente que o grupo de amostras coletado dentro do raio de 100 metros é, de longe, o que apresenta maiores níveis de contaminação. Já na Figura 10, vemos inicialmente que um só ponto apresenta concentração do isômero  $\gamma > 20$  ppb, ou seja, 40 ppb. Nesta figura, os isômeros  $\alpha$  e  $\beta$  são os que apresentam maiores concentrações. O isômero  $\alpha$  apresenta um só valor compreendido entre 140 e 160 ppb, e todos os demais, inferiores a 80 ppb. Já o isômero  $\beta$  apresenta somente dois pontos compreendidos entre 100 e 120 ppb, sendo todos os outros inferiores a 82 ppb.

Ainda na Figura 8 e com a Tabela VIII, podemos comentar os resultados encontrados em alguns pontos particulares da área de estudo.

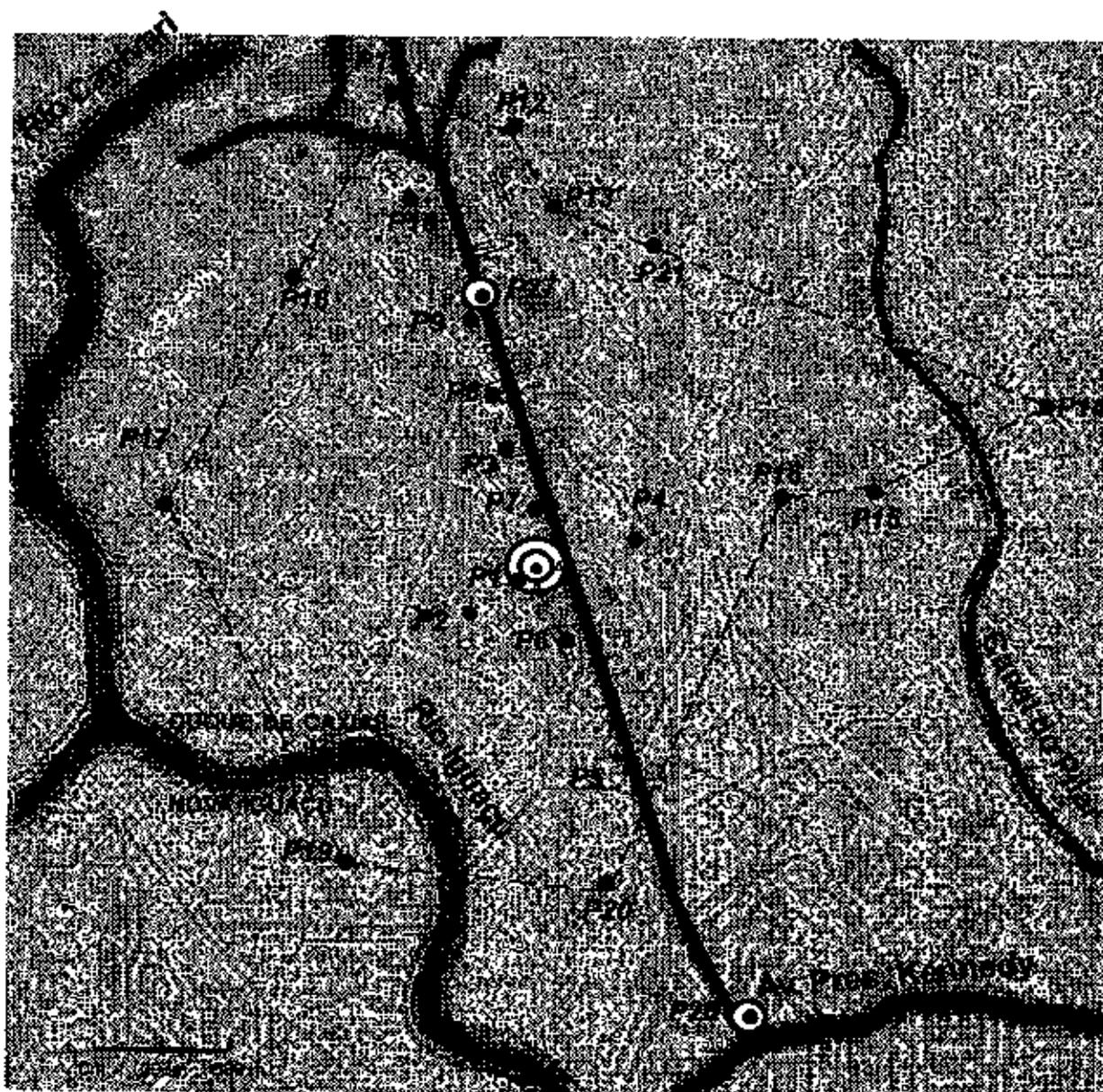


Figura 8: Distribuição Horizontal do  $\gamma$ -ECH e principais focos de contaminação sobre o solo da CIDADE DOS MENINOS. Concentrações residuais  $\leq 10$  ppb

LEGENDA:

- Estrada Principal
- □ □ Residências e prédios da Administração do Abrigo
- △ △ △ Residências localizadas a menos de 100 metros do foco
- - - Perímetro de contaminação
- ⊙ Focos de contaminação sobre a estrada
- ⊙ Principal foco de contaminação: ruínas da fábrica

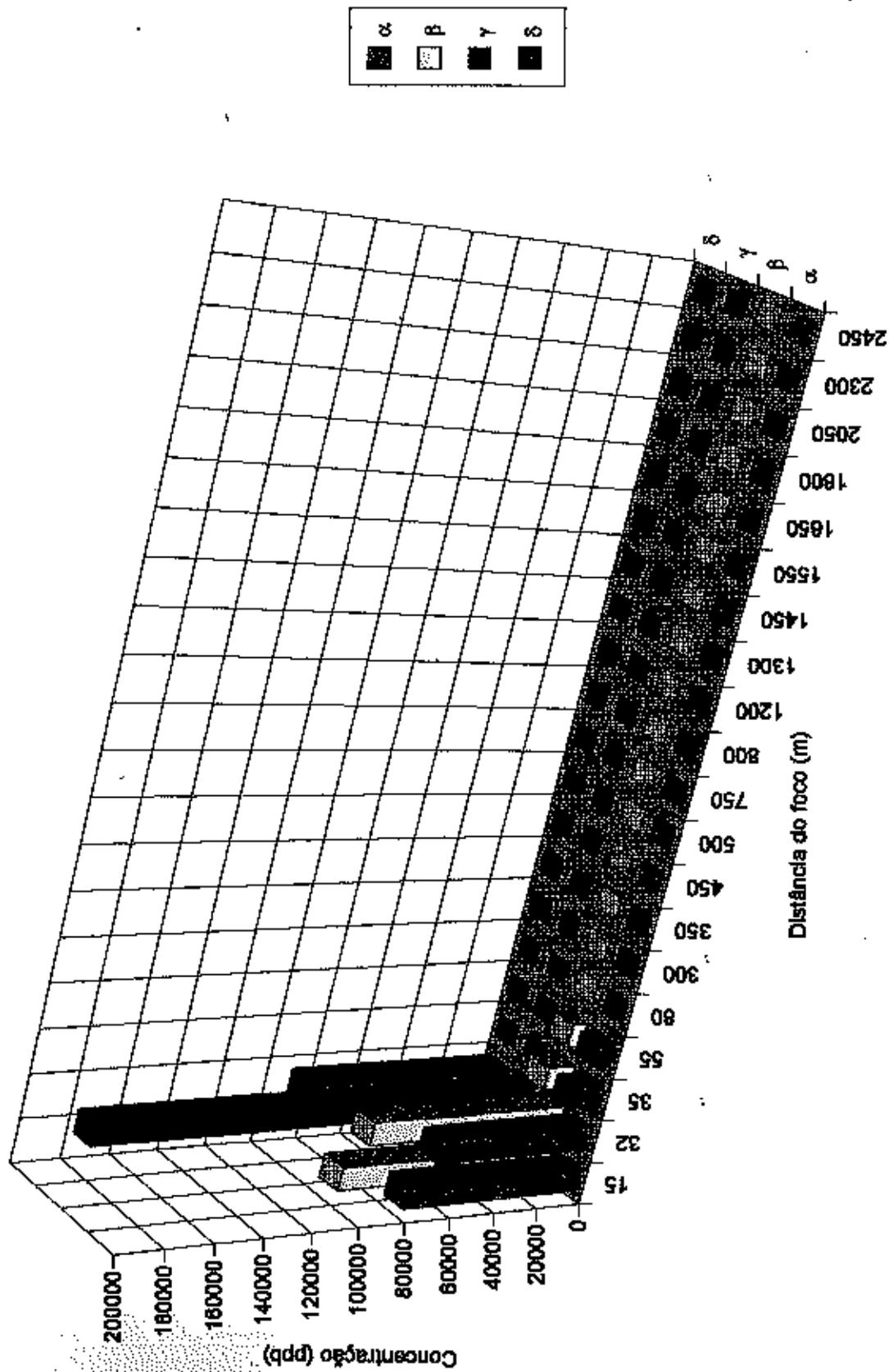


Figura 9. Concentração dos isômeros do HCH no solo versus distância do foco

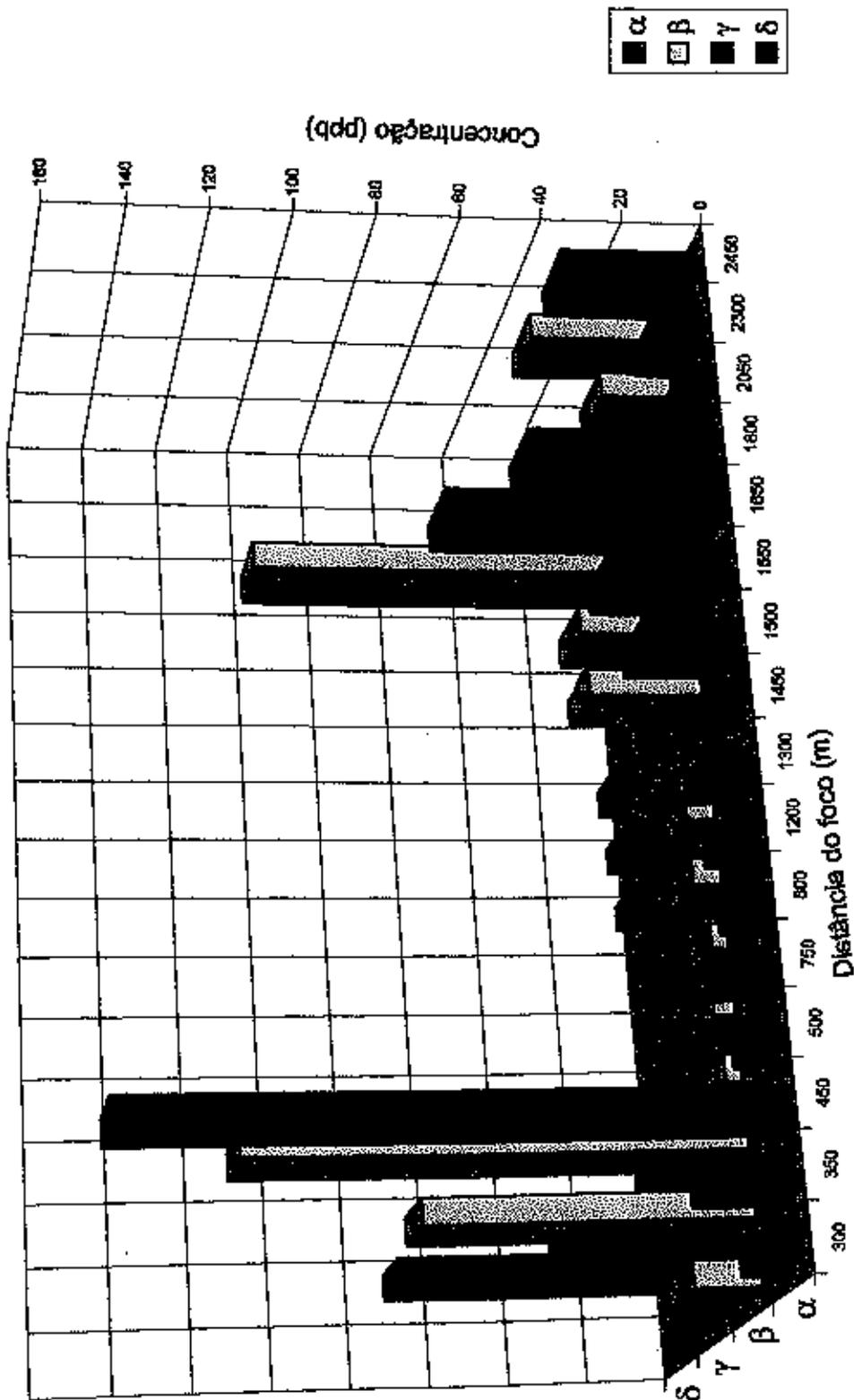


Figura 10. Concentração dos isômeros do HCH no solo versus distâncias superiores a cem metros do foco

TABELA VIII

Concentração de HCH (ppb) e teor de matéria orgânica no solo da Cidade dos Meninos, a diferentes distâncias do foco

DISTÂNCIA DO FOCO (m)	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\delta$ -HCH	MATÉRIA ORGÂNICA (%)	CODIFICAÇÃO DA AMOSTRA
18	79.880,58	96.165,72	9.353,25	3.172,99	4,06	P25
32	69.518,35	88.996,36	191.698,49	91.330,32	4,68	P23
35	13.528,85	12.921,92	588,73	483,65	3,82	P24
55	7.840,01	6.676,31	1.002,31	496,61	3,45	P22
80	40,98	84,00	11,84	2,98	2,17	P1
300	7,81	13,03	5,16	< 0,5	2,24	P6
300	7,07	16,40	3,00	< 0,5	1,70	P7
350	17,68	76,75	35,71	71,40	10,27	P2
450	150,26	117,69	13,51	4,74	2,45	P4
500	4,63	4,44	2,81	< 0,5	2,65	P3
750	10,10	5,35	5,25	< 0,5	2,22	P8
800	5,46	3,89	3,99	0,83	2,08	P5
1200	7,32	7,31	4,58	< 0,5	1,84	P9
1300	10,40	7,22	4,65	3,18	2,12	P16
1300	140,66	75,91	42,65	31,04	0,24	P27
1450	9,50	< 0,5	0,71	4,11	7,10	P20
1500	4,70	< 0,5	1,19	< 0,5	2,43	P21
1500	22,06	27,57	< 0,5	5,05	5,10	P19
1550	29,31	29,50	< 0,5	< 0,5	1,50	P15
1650	67,53	108,50	11,28	7,66	3,33	P17
1650	6,48	2,38	2,81	< 0,5	1,38	P18
1650	21,53	19,43	4,58	< 0,5	2,06	P13
1800	48,91	37,45	5,86	1,91	1,38	P10
2050	7,20	4,59	2,93	< 0,5	2,26	P12
2200	2.082,47	4.755,88	65,34	33,15	0,30	P26
2300	12,49	17,79	4,82	< 0,5	0,77	P11
2450	33,56	35,29	< 0,5	6,80	1,21	P14

Legenda: Limite de detecção do método: 0,5 ppb

Alguns valores possuem a mesma distância do foco, porém sentidos diferentes.

Os pontos P14 e P19 (vide Tabela VIII), situados fora da microbacia de estudo, bem como o ponto P15, todos situados a mais de 1500 metros das ruínas da fábrica, apresentaram concentrações do isômero  $\gamma$  abaixo do limite de detecção do método (0,5 ppb). Já os isômeros  $\alpha$  e  $\beta$  apresentam concentrações variando entre 22 e 36 ppb. A presença destes isômeros e a ausência do isômero  $\gamma$  nestes três pontos poderiam ser explicadas, entre outros fatores, pelo fato de, durante o processo de produção do HCH técnico, o isômero  $\alpha$  ter sido produzido em maior composição centesimal e, portanto, ter maior chance de atingir longas distâncias, seja disperso através dos ventos ou carregados pelas águas superficiais. O mesmo mecanismo de dispersão poderia acontecer com o isômero  $\beta$ , o mais estável sob o ponto de vista ambiental.

Como dois destes pontos, o P14 e o P19, estão situados além dos dois rios que circundam a região, o Canal do Pilar e o Rio Iguacú, respectivamente, a hipótese física mais provável é que essa contaminação tenha sido levada pelos ventos, não podendo ser descartada a hipótese de redeposição do produto volatilizado.

Os pontos P3 e P4, ambos situados a 350 e 450 metros da fábrica, e os pontos P26 e P27, situados sobre a estrada de acesso ao Abrigo Cristo Redentor, distantes cerca de 1300 e 2200 metros do foco, apresentam as maiores concentrações dos isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ , medidas fora do raio de 100 metros, que circunda a antiga fábrica (Tabela VIII), o que já era esperado ocorrer, porque a estrada teria sido aterrada com rejeitos da fábrica.

As concentrações medianamente elevadas encontradas nos pontos P2 e P4, com o  $\gamma$  variando entre 13 e 35 ppb, e  $\alpha$  e  $\beta$  variando entre 17 e 150 ppb, poderiam ser explicadas pela lavagem do terreno e conseqüente aumento pelo carreamento de material durante os episódios pluviais. O ponto P2 está situado próximo a um canal de drenagem e o ponto P4, próximo a um oleoduto que atravessa a região, fazendo uma pequena barreira ao escoamento das águas.

Os pontos P3, P5, P6, P7, P8 e P9 estão situados a mais ou menos 100 metros da estrada principal e próximos às residências existentes no local (Figura 8 e Tabela VIII).

Nestes pontos as concentrações dos isômeros  $\gamma$  variaram de 3 a 5 ppb, dos isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ , entre 4 e 16 ppb. Em vários pontos, o  $\delta$  não foi detectado.

Estes resultados poderiam ser explicados pelo fato destes pontos estarem situados em terrenos um pouco mais elevados, cota superior a 5 metros, e pelos mesmos processos já mencionados anteriormente, ou seja, lavagem e carreamento

do solo contaminado para regiões mais baixas, além dos efeitos do próprio vento.

De acordo com as propriedades químicas do HCH, a degradação do produto é também função do pH do meio. A molécula de HCH perde HCl em meio alcalino. Os resultados das análises de caracterização do solo em questão (Anexo IV) mostram um solo ácido, com pH ao redor de 4,7. Isto demonstra que o solo da região, sob esta condição, favorece a maior persistência dos isômeros no ambiente local.

Sabemos também que o teor de matéria orgânica presente no solo é outro fator de fundamental importância na persistência dos organoclorados. O solo local é considerado pobre em matéria orgânica. Os resultados deste parâmetro para as análises em extensão horizontal mostram um valor médio de 2,80% para a região de estudo, possivelmente com baixa atividade microbiológica, dificultando a degradação dos resíduos. Em solos ricos em matéria orgânica, é de se esperar maior atividade microbiológica, favorecendo, assim, a biodegradação do pesticida no meio.

Dois pontos analisados chamaram a atenção pelos resultados apresentados, P26 e P27. Estas duas amostras de solo foram coletadas sobre a estrada principal, que atravessa a Cidade dos Meninos: P26, próximo à primeira guarita, e P27, próximo à segunda, na entrada da área, onde estão localizados os abrigos e a Administração (Figura 8 e Tabela VIII). Os resíduos dos quatro isômeros nesses dois pontos ultrapassaram a média encontrada nos outros pontos. Informações locais, obtidas através de moradores antigos da região, revelaram que a estrada principal, por atravessar uma área sujeita a enchentes e, assim, impossibilitar a locomoção na região, era constantemente aterrada com rejeitos industriais da fábrica, ricos nos isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ .

Os resultados das amostras P26 e P27 fornecem fortes indícios da utilização desses produtos na

terraplanagem da estrada, tornando-a um foco secundário de contaminação por HCH, seja pela poeira levantada com o tráfego em período seco, seja pela lavagem do solo pelas águas de chuva. Por estar localizada numa cota pouco mais elevada (7 metros), essa estrada se comporta também como um divisor de águas.

Na região foco, ou seja, no perímetro de 100 metros em torno das ruínas da fábrica, estão localizados os pontos de maior concentração de HCH, onde a concentração do  $\gamma$  varia de 12 a 191.695 ppb, dos isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ , de 84 a 96.165 ppb, e do  $\delta$ , de 3 a 91.330 ppb. Os pontos P1, P22, P23, P24 e P25, situados nesta área, mostram resultados extremos (Tabela VIII). Enquanto no ponto P1 os valores das concentrações para o  $\gamma$ , por exemplo, são de 12 ppb, nos outros pontos esta concentração é da ordem de centenas e milhares de ppb.

Na Figura 7 vemos um layout da zona foco, onde aparecem, além dos pontos de coleta de solo e pasto, a localização das ruínas da fábrica de HCH e das residências mais próximas ao foco.

Os pontos P22 e P24 foram coletados nas vizinhanças imediatas das residências. A grande variação das concentrações dos isômeros nesta zona pode ser explicada também pela presença, ainda hoje, de depósitos de HCH na área. Isto pode ser evidenciado pela presença de manchas esbranquiçadas existentes no solo e pelos resultados obtidos analiticamente, como os encontrados nos pontos P23 e P25, por exemplo, sugerindo que nessas regiões existe produto enterrado clandestinamente.

#### 5.3.4 CONTAMINAÇÃO DO PASTO

Os resultados obtidos com as análises de HCH em amostras de pasto utilizado para alimentação de animais, denominado grama pernambuco, estão mostrados na Tabela IX e na Figura 11.

TABELA IX

Concentração (ppm) dos isômeros do HCH na pastagem  
(grama pernambuco)

DISTÂNCIA DO FOCO (m)	IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO RESIDUAL (ppm) *			
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
50	V2	40,12	17,10	25,78	41,96
55	V4	20,35	19,13	17,40	33,53
60	V3	27,15	64,91	22,88	27,07
90	V5	17,97	14,31	15,06	31,49
1100	V1	27,38	22,98	22,92	96,10

\* Resultado médio de 2 repetições

A Figura 7 mostra a localização dos pontos de coleta. Podemos ver que somente o ponto V1 está situado fora da área foco. Apesar de estar localizado a 1100 metros do foco, este ponto apresentou concentrações residuais dos isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  da mesma ordem de grandeza que para os pontos coletados dentro do raio de 100 metros. O isômero  $\delta$  deste ponto V1 apresentou uma concentração duas vezes superior à maior concentração encontrada na área foco, ou seja, a do ponto V2.

Devemos ressaltar também que a grama pernambuco é bastante baixa, crescendo praticamente no nível do solo, fornecendo uma superfície de contato bastante grande com o solo e com o material particulado atmosférico carregado pelos ventos. Possivelmente, os resultados encontrados devem refletir uma significativa contribuição desta contaminação, em detrimento do material diretamente absorvido do solo.

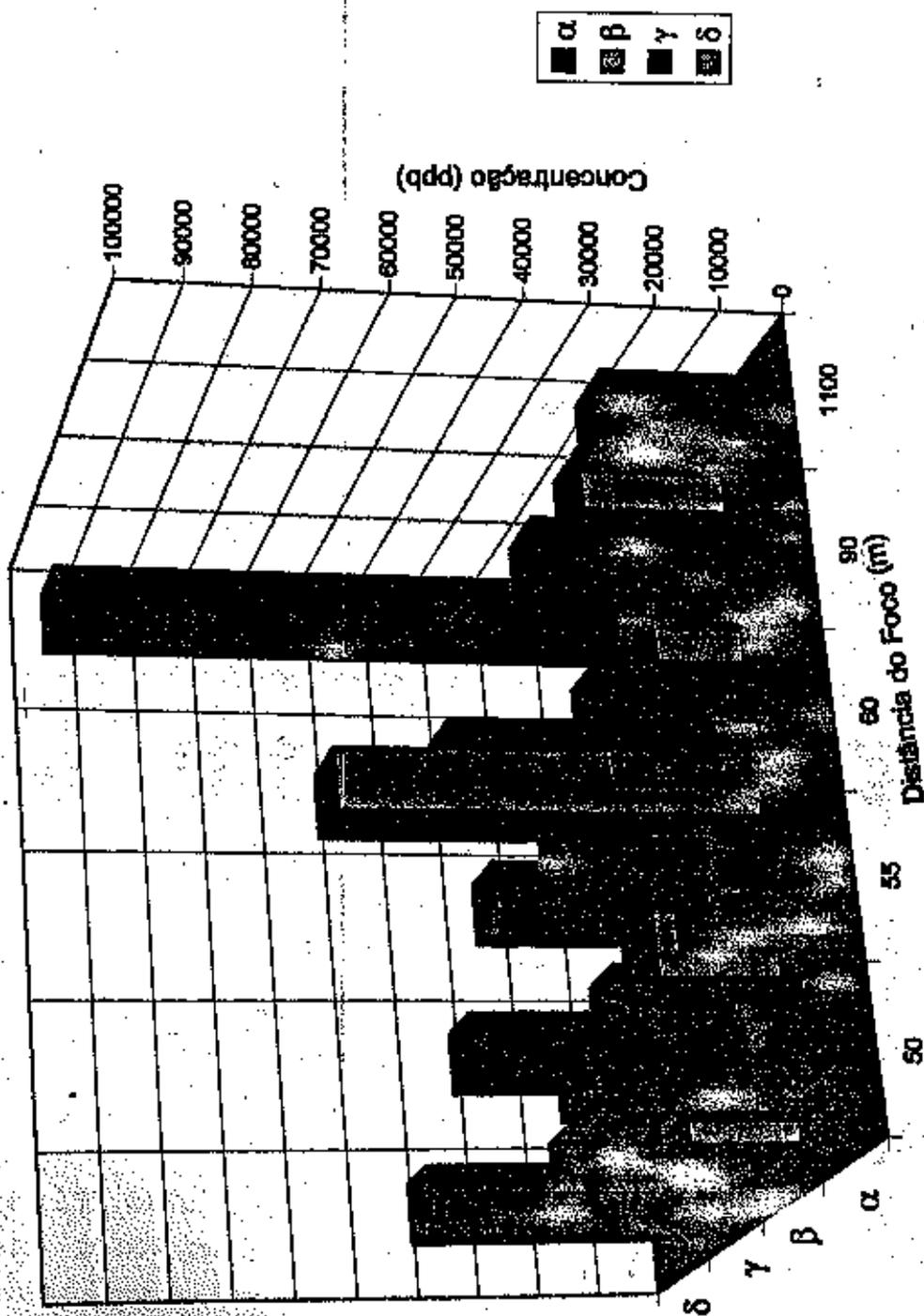


Figura 11. Concentração dos isômeros do HCH em pastos versus distância do foco

As concentrações elevadas encontradas no ponto VI, situado a mais de 1000 metros do foco, poderiam ser explicadas, entre outros fatores, pela proximidade com a estrada principal. De acordo com as análises de solo, esses resultados mostram indícios da presença de material fortemente contaminado oriundo da área foco, e mesmo pelo próprio fenômeno de espalhamento do produto através dos ventos e das chuvas, bem como por redeposição do produto volatilizado.

### 5.3.5 OUTROS COMPOSTOS PRESENTES NO SOLO DA CIDADE DOS MENINOS

De acordo com denúncias e suspeitas veiculadas pela mídia, o HCH não teria sido o único produto a ser manipulado naquela fábrica.

Para investigarmos preliminarmente a possível presença de outras substâncias perigosas na área e, também, de seus produtos de degradação ambiental e do HCH, foram analisadas algumas amostras do solo por cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massas.

Foram analisados os extratos hexânicos das amostras S3, P24 e P27.

O espectro de massas de cada pico obtido no cromatograma de íons totais de cada amostra foi analisado por computador acoplado ao espectrômetro, com o auxílio de um software da Wiley contendo um banco de dados ("biblioteca") com 130.544 espectros. O programa comparava o espectro de cada pico obtido experimentalmente com os existentes na biblioteca, listando, a seguir, sugestões de estruturas químicas, com as respectivas probabilidades de acerto, baseado na massa de cada fragmento e na sua abundância relativa. Logo, as estruturas que foram propostas são sugestões, que necessariamente precisam ser comprovadas

experimentalmente, com o auxílio de padrões para sua caracterização inequívoca.

Os espectros de massa obtidos experimentalmente das amostras descritas acima estão representados no Anexo VIII.

A análise, com o auxílio de computador, dos espectros obtidos para os diferentes constituintes da amostra S3 possibilitou a confirmação da existência dos quatro isômeros do HCH (isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ ), bem como sugeriu a presença de um outro isômero épsilon ( $\epsilon$ ), existente em menor percentual na mistura técnica, que não foi qualificado, por não ter padrão analítico para sua determinação. Também foi sugerido a presença de o-p'-DDT (probabilidade de 92%), 1-cloro-2-[2,2-dicloro-1-(4 clorofenil)etenil]-benzeno (probabilidade de 98%), 1,1'-(2,2,2-tricloroetilideno)-bis[4-clorobenzeno] (probabilidade de 99%), 2,4,5-triclorofenol ou 2,4,6-triclorofenol, e outros compostos de estrutura complexa não identificados, além de ftalatos, possivelmente contaminantes dos solventes empregados. A provável presença do 2,4,5-triclorofenol na amostra é importante, pois sugere que os HCHs podem ter sido fotodesidrocloreos, produzindo esses fenóis, que, então, muito possivelmente, ficaram quimissorvidos na fração argila do solo. Uma hipótese particularmente preocupante é a de que estes clorofenóis poderiam se condensar, produzindo tetraclorodibenzodioxina (TCDD). Entretanto, nas condições das análises adotadas, não foi detectada sua presença.

A análise, com auxílio de computador, dos espectros obtidos para os diferentes constituintes da amostra P24 acusou como produtos mais prováveis, além dos isômeros do HCH e dos ftalatos já descritos anteriormente, a presença de p,p'-DDD (probabilidade de 99%), m-p'-DDD (probabilidade de 91%), 1,1'-(2,2,2-tricloroetilideno)bis[4-clorobenzeno] (probabilidade de 99%), éster etílico do ácido  $\alpha$ -hidroxi- $\alpha$ -(4-clorofenil)-4-cloro benzoacético (probabilidade de 91%),

além de outros compostos policlorados não identificados, presentes em baixa concentração.

A análise dos espectros da amostra P27 acusou como produtos mais prováveis, além dos ftalatos já descritos anteriormente, possível presença do 2-fenil acetato de 2-fenetila e quatro outros compostos não identificados, sendo um deles clorado, além de uma quantidade significativa de ftalatos, pouco provável de ser proveniente somente da contaminação dos solventes por esses compostos.

As evidências por GC/MS da presença de isômeros de DDT e seus produtos de desidrocloração (DDD) confirmam a suspeita de que, na época, também eram formulados na fábrica produtos à base de DDT, que era utilizado no combate ao mosquito vetor da malária.

O DDT não foi quantificado nas amostras, porque só se teve conhecimento da possibilidade da sua existência posteriormente à realização das análises de todas as amostras.

#### 5.3.6 OUTRAS SUBSTÂNCIAS ENCONTRADAS NA ÁREA DE ESTUDO

##### a) Verde Paris:

Durante os trabalhos de amostragem do solo, foi observado que em toda a região estudada existiam pedras de cor verde distribuídas aleatoriamente ao redor das ruínas da fábrica.

Foram coletadas amostras deste material, que foram moídas e agrupadas, formando uma única amostra composta, que, então, foi analisada qualitativamente. O resultado da análise mostrou que a amostra era basicamente constituída de acetoarsenito de cobre, também conhecido como Verde Paris, um produto que foi usado no passado como inseticida e preservante de madeira<sup>33</sup>.

A toxicidade do Verde Paris resulta basicamente do seu conteúdo em arsênico, provocando, se ingerido, distúrbios gástricos, tremores musculares e outros sintomas relacionados com a intoxicação por arsênico, podendo levar à morte.

Informações obtidas com antigos moradores do local indicaram que na fábrica eram sintetizados e formulados produtos à base de acetoarsenito de cobre, sendo relativamente frequentes casos de morte de animais domésticos, que ingeriram acidentalmente esse produto.

Por motivo de falta de condições operacionais e de tempo, não foi possível quantificar o arsênico nas amostras coletadas na região, impossibilitando conhecer a distribuição deste agente tóxico na área da Cidade dos Meninos. Entretanto, é de fundamental importância conhecer os níveis de contaminação por arsênico do solo, água do lençol freático, animais domésticos e pessoas da região, visto que reconhecidamente este elemento está associado a certas formas de carcinomas da pele, fígado e brônquios<sup>24</sup>.

b) Chumbo:

Conforme mencionado no item 1.1, os reatores usados na cloração do benzeno, no processo empregado na fabricação do HCH, eram revestidos com chumbo. Logo, é provável que quantidades significativas deste elemento tenham sido enterradas junto com os demais resíduos industriais. Como o chumbo é um veneno acumulativo, podendo ser depositado em todos os tecidos e órgãos, principalmente os do sistema nervoso central, e de ser até transmitido para o feto, é de grande importância conhecer sua distribuição na região<sup>24</sup>.

Também, neste caso, não foi possível avaliar se a hipótese acima era verdadeira, por falta de condições operacionais e de tempo.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

#### 6.1 CONCLUSÕES

A análise dos dados experimentais possibilitou as seguintes conclusões em:

##### Solo:

- Os resultados obtidos com as análises dos solos superficiais indicaram três pontos distintos de contaminação por HCH: a área foco, com cem metros de raio em torno das ruínas da fábrica, onde são encontrados teores residuais da ordem de centenas a até milhares de ppb; a área constituída pela estrada que conduz ao Abrigo Cristo Redentor, onde foram encontradas concentrações dos isômeros da ordem de dezenas, centenas e milhares de ppb; e a terceira zona, constituída pela área exterior às ruínas e excluindo a estrada de acesso aos abrigos, onde 95,1% das amostras apresentam concentrações do isômero  $\gamma$  inferiores ou iguais a 13 ppb, 95,1% com concentração do  $\alpha$ -HCH igual ou inferior a 67 ppb e 90,1% com concentrações do isômero  $\beta$  inferiores ou iguais a 76 ppb.
- Análises de solo coletado na superfície, sobre a estrada principal, apresentaram altas concentrações dos isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  próximas às encontradas em solos da área foco. Isto confirmaria as denúncias de que o material oriundo da área foco teria sido utilizado para terraplanagem da estrada.

##### Água:

- O lençol freático da região não apresentou níveis de contaminação por HCH elevados. Os valores máximos

encontrados para o  $\gamma$ -HCH foram inferiores a 0,01 ppb. A norma NT307 da FEEMA<sup>35</sup> recomenda, como valor máximo permissível para uso de água de poço para fins de potabilidade, usando tratamento convencional, o limite de 5 ppb.

- Os baixos teores residuais encontrados neste estudo poderiam ser explicados pela imobilização de parte do HCH na camada superficial do solo, devido à matéria orgânica; pela acidez do solo (pH entre 4,6 e 4,8), que, ao mesmo tempo, diminui a capacidade de desidrocloreção do HCH (biodegradação), e por terem os produtos uma baixíssima solubilidade em água. Estes fatores também explicariam a diminuição global da contaminação do solo por HCH com a profundidade.

#### Gramíneas:

- Os resultados obtidos nas análises das gramíneas (grama pernambuco) indicaram forte presença desses resíduos. Teores residuais dos isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  foram encontrados em todas as amostras, com valores da ordem de milhares de ppb. O mesmo nível de concentração para os quatro isômeros foi encontrado até a distância de 1,1 km do foco.
- A grande superfície de contato com o solo, uma vez que essas gramíneas crescem praticamente rasteira e, por sua vez, permitem grande exposição aos ventos devidos à topografia da região, pode explicar estes resultados.
- As altas concentrações encontradas para os quatro isômeros do HCH nas amostras de pasto, que é utilizado na alimentação do gado de corte e leiteiro, evidenciam um risco considerável de contaminação do homem via cadeia alimentar.

### Sangue:

- Analisando os resultados obtidos nas amostras de solo, pasto e água do lençol freático e comparando-os com os resultados obtidos pelo CESTEH/Fiocruz em amostras de sangue coletadas em 186 crianças residentes nos abrigos, comparadas com amostras de sangue de 184 militares (grupo controle), verificamos que aproximadamente 25% das amostras de sangue analisadas apresentaram-se contaminadas com um ou mais dos quatro isômeros do HCH (dados do relatório técnico - CESTEH, 1993).
- Este resultado mostra que 75% das crianças não apresentaram nenhuma contaminação, embora o solo da área onde estão inseridos os abrigos apresente concentrações dos isômeros do HCH da ordem de dezenas de ppb. Podemos levantar a hipótese que os 25% de crianças contaminadas poderiam ter-se contaminado a partir de contatos mais diretos com as duas áreas de maior contaminação identificadas neste estudo (área foco e a estrada de acesso aos abrigos), ou, ainda, pelo consumo sistemático de alimentos provenientes do local.

### Outros compostos:

- As denúncias e suspeitas veiculadas pelos moradores do local de que o HCH não teria sido o único produto a ser manipulado na Cidade dos Meninos foram confirmadas, pois, em duas das três amostras analisadas por GC/MS, foi detectada a presença de DDT e de seu produto de desidrocloração (DDD). Também foram detectados diversos compostos clorados resultantes ou não de vários processos de degradação do HCH e do DDT, tal como clorofenóis, além de inúmeros compostos de estruturas complexas não identificadas.

- Amostras de material sólido, de coloração esverdeada, colhidas aleatoriamente em torno das ruínas da fábrica, revelaram serem constituídas basicamente de aceto-arsenito de cobre, também conhecido como Verde Paris, um produto que foi utilizado no passado como inseticida e preservante de madeira. A toxicidade do Verde Paris resulta basicamente do seu conteúdo em arsênico, podendo, se ingerido, levar à morte.

Gerais:

- Cem por cento das amostras coletadas e analisadas na área de estudo, sejam de água, pasto ou solo, apresentaram contaminação por HCH dentro do limite de detecção do método utilizado neste trabalho (0,5 ppb).
- Globalmente, são as concentrações dos isômeros  $\alpha$  e  $\beta$  que são encontradas em teores mais elevados em solos, pasto e água do lençol freático da região em questão. Isto pode ser explicado pelo fato destes isômeros estarem presentes em maiores percentuais na composição final do HCH técnico e por não possuírem ação inseticida sobre os vetores-alvo, terminaram sendo estocados no local de produção, além de serem muito mais estáveis no meio ambiente.
- A área foco, onde, até os dias de hoje, residem quatro famílias, é, sem dúvida, a que oferece maiores riscos ao meio ambiente e à saúde humana. Os moradores destas residências mais próximas das ruínas são os possivelmente mais afetados pela alta contaminação do local. Eles vivem numa área de risco inaceitável à saúde humana.
- A estrada principal, de acesso ao Abrigo Cristo Redentor, é uma fonte de contaminação também importante.
- Cerca de 95% das amostras de solo coletadas fora da área foco apresentou concentrações do isômero  $\gamma$  da ordem de 13 ppb. Este teor é também encontrado em diversos sítios de

vários países, até mesmo em reservas naturais nunca usadas com propósitos agrícolas. Em áreas, onde existe a prática de agricultura intensiva, encontram-se concentrações dos isômeros do HCH várias vezes superiores aos teores encontrados na área externa ao foco da Cidade dos Meninos.

- A maioria dos trabalhos publicados até hoje se reportam ao Lindano ( $\gamma$ -HCH), devido ao seu poder inseticida. Contudo, mesmo sendo os isômeros  $\alpha$  e  $\beta$  de toxicidade inferior ao  $\gamma$ , a Organização Mundial de Saúde não recomenda uma exposição prolongada a estes isômeros.

## 6.2 RECOMENDAÇÕES

Este trabalho apenas iniciou os estudos do diagnóstico ambiental da contaminação da Cidade dos Meninos. Ele mostrou a necessidade de se aprofundar algumas linhas de pesquisa e de se iniciar algumas outras.

Entre os vários estudos que poderiam ser realizados, recomendamos: avaliação da contaminação da população via cadeia alimentar, dispersão atmosférica, estudo de perfis verticais do solo da estrada principal, para determinar a profundidade atingida na terraplanagem da mesma, identificar os níveis de contaminação do solo, gramíneas e água do lençol por arsênico e chumbo, uma vez que os reatores da fábrica de HCH eram revestidos deste material, continuar e aprofundar a identificação dos produtos oriundos da degradação ambiental dos organoclorados utilizados na região.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) BARRAGAT, P. Anotações de entrevista. (Eng. Químico do antigo Instituto de Malariologia do Serviço Nacional de Malária e ex-diretor de Farmanguinhos na Fundação Oswaldo Cruz), 1992.
- 2) NORTOX AGROQUÍMICA S/A. Carta endereçada ao chefe da Divisão Ecológica Humana e Saúde Ambiental. Brasília: Ministério da Saúde, 1993.
- 3) CESTE/ FIOCRUZ. Relatório sobre as análises de soro de moradores e crianças da Cidade dos Meninos. Rio de Janeiro: CESTE/ FIOCRUZ, 1990-1993.
- 4) STILLE, J.K. Química Orgânica Industrial. [s.l.]: E. Blücher, 1969.
- 5) PRYOR, W.A. Introdução ao estudo dos radicais livres. [s.l.]: E. Blücher, 1970.
- 6) POTAPOV, V.M. Stereochemistry. Moscow: MIR Publishers, 1979. 678 p.
- 7) WYLAND, J.H., Jr. Pesticides studied in man. Baltimore: Williams & Wilkins, 1982.
- 8) BROOKS, G.T. Chlorinated insecticides. Technology and application, biological and environmental aspects. [s.l.: s.n.], 1974. 2 v.
- 9) METCALF, R.L. Organic insecticides. Their chemistry and mode of action. New York: Interscience, 1955.

- 10) UNITED STATES. Department of Health and Human Services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for alpha-, beta-, gamma- and delta-hexachlorocyclohexane. Feb. 1993.
- 11) ROMEIRO, L., AGUIAR, H.A. Fabricação do hexaclorociclohexano no Instituto de Malariologia. *Rev. Bras. de Malariologia e Doenças Tropicais*, v. 2, n. 4, out/dez. 1954.
- 12) WORLD HEALTH ORGANIZATION. Lindane. Geneva: WHO, 1991. 208 p. (Environmental Health Criteria; 124).
- 13) WORLD HEALTH ORGANIZATION. Alpha- and beta-hexachlorocyclohexanes. Geneva: WHO, 1991. 170 p. (Environmental Health Criteria; 123).
- 14) LUCHINI, L.C., LORD, K.A., RÜEGG, E.F. Sorption and desorption of pesticides on Brazilian soils. *Ciência e Cultura*, v. 33, n. 1, jan. 1981.
- 15) LICHTENSTEIN, E.P., SCHULZ, K.R. Persistence of some chlorinated hydrocarbon insecticides as influenced by soil types, rate of application and temperature. *Journal of Economic Entomology*, v. 52, n. 1, 1959.
- 16) SLOOF, W., MATTHIJSEN, A.J.C.M. Integrated criteria document. Hexachlorocyclohexanes. Report No. 758473011. Bilthoven: National Institute of Public Health and Environmental Protection, Oct. 1988.
- 17) Dirty Dozen Pesticides Fact Sheet. Pesticidades Action Network (PAN).
- 18) SAX, I.N., LEWIS, R.J. *Dangerous properties of industrial materials*. 7th ed. Van Nostrand Reinhold, 1989. v. 2.

- 19) UNITED STATES. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Centers for Disease Control. National Institute for Occupational Safety and Health. *Registry of toxic effects of chemical substances*. 1985-86 ed. V. 2.
- 20) CARVALHO, W.P. *Estudo da exposição ocupacional e ambiental do HCH (hexaclorociclohexano) e do DDT (2,2-bis-(p-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano) na região sul do Estado da Bahia, Brasil*. Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia. 1987.
- 21) SETHUNATHAN, N., ADHYA, T.K., BARIK, S., SHARMILA, M. Degradation products of commonly used insecticides in Indian rice soils. (Pesticide Transformation Products. Fate and Significance in the Environment. ACS Symposium Series, 1990.)
- 22) MacDONALD, D.A., MATTA, M.B., FIELD, L.J., CAIRNCROSS, C., MUNN, M.D. *The coastal resource coordinator's bio-assessment manual*. Report No. Hazmat 93-1, Dec. 1992.
- 23) EDWARDS, C.A. *Persistent pesticides in the environment*. 2nd ed. CRC Press, 1975.
- 24) PANDA, S., SHARMILA, M., RAMANAND, K., PANDA, D., SETHUNATHAN, N. Persistence of hexachlorocyclohexane isomers and carbofuran applied to surface and sub-surface layers of a flooded soil. *Pesticide Science*, v. 23, p. 199-207, 1988.
- 25) HAIDER, G.J.K., ELLWARDT, P.-Chr. Anaerobic dechlorination and degradation of hexachlorocyclohexane isomers by anaerobic and facultative anaerobic bacteria. *Archives of Microbiology*, v. 115, p. 282-92, 1977.

- 26) UTILIZATION and Degradation of Lindane by Soil Microorganisms. Contribution No. 631, Research Institute, Agriculture Canada, University Sub Post Office, London, Ont. *Archives of Microbiology*, v. 108, p. 259-63, 1976.
- 27) GROMOVA, V.S. Various principles of the formation of toxic gaseous pesticide degradation products in the soil. *Gig. Sanit.*, v. 8, p. 22-5, Aug. 1990.
- 28) HERNÁNDEZ, L.M., FERNÁNDEZ, M.A., GONZÁLEZ, M.J. Organochlorine pollutants in water, soils, and earthworms in the Guadalquivir river, Spain. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 49, p. 192-8, 1992.
- 29) McGRATH, D. *Rapport de stage de fin de maîtrise de sciences et techniques génie. Sanitaire et Environnement (MST GSE)*. Université Paris XII - Val de Marne, octobre 1991.
- 30) VIEIRA, L.S. *Manual da ciência do solo*. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres. 1975.
- 31) EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. *Manual de métodos de análise de solo*. 1979.
- 32) SHERMA, J., BEROZA, M. *Manual for analytical quality control for pesticides and related compounds in human and environmental samples*. [s.l.]: Environmental Protection Agency, 1980.
- 33) THE INDEX Merck. 9th ed. 1976.
- 34) WORLD HEALTH ORGANIZATION. *1968 Evaluations of some pesticide residues in food*. Geneva: WHO, 1969. (The Monographs).

- 35) FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente. Manual do meio ambiente. Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras - SLAP.
- 36) 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". 1991.
- 37) FUNDAÇÃO INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL DO RIO DE JANEIRO. Indicadores climatológicos do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: Diretoria de Geografia e Estatística, 1978.

## BIBLIOGRAFIA SUPLEMENTAR

- AVILA, V.L., BENEDICTO, J., BALDIN, E., BECKERT, W.F. *Journal of High Resolution Chromatography*, v. 15, p. 319-28, May 1992.
- BAILEY, G. W., WHITE, J. L. Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil. Purdue University Agricultural Experiment Station. Journal Paper No. 3656.
- BHUYAN, S., SREEDHARAN, B., ADHYA, T.K., SETHUNATHAN, N. Enhanced biodegradation of  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane ( $\gamma$ -HCH) in HCH (commercial) acclimatized flooded soil: factors affecting its development and persistence. *Pestic. Sci.*, v. 38, p. 49-55, 1993.
- CHAMPION, D.F., OLSEN, S.R. *Soil Science American Procedures*, v. 35, p. 887-91, 1971.
- COOKE, M., KHALLEF, K.D., NICKLESS, G., ROBERTS, D.J. *Journal of Chromatography*, v. 178, n. 183-191, 1979.
- EL-DIB, M.A., BADAWY, M.I. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 34, p. 216-27, 1985.
- GAMBRELL, R.P., REDDY, C.N., COLLARD, V.G., PATRICK, W.H. *Journal WPCF*, v. 56, n.2, p. 174-82.
- GENDY, K.S., ABDALLA, A.A., ALY, H.A., TANTAWY, G., EL-SEBAL, A.H. *Journal of Environmental Science Health*, v. B26, n. 1, p. 15-36, 1992.
- GILBERT, J., STARTIN, J.R., CREWS, C. Confirmation and quantification of pesticide residues by mass spectrometry. *Pestic. Sci.*, v. 18, p. 273-90, 1987.

- HENDRICKSON, I.B., CRAM, D.J., HAMMOND, G.S. *Organic chemistry*. 3rd ed. [s.l.]: McGraw-Hill Book Company.
- INTERACTION between Lindane and Microbes in Soils. Contribution No. 609, Research Institute, Agriculture Canada, University Sub Post Office, London, Ont. *Archives of Microbiology*, v. 105, p. 131-4, 1975.
- LARA, W.H., BARRETO, H.H.C., INOMATA, O.N.K. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v. 40, n. 1, p. 65-73, 1980.
- LICHTENSTEIN, E.P., de PEW, L.J., ESHBAUGH, E.L., SLEESMAN, J.P. Persistence of DDT, Aldrin, and Lindane in some Midwestern soils. *Journal of Economic Entomology*, v. 52, n. 1, Feb. 1960.
- LICHTENSTEIN, E.P., POLIVKA, J.B. Persistence of some chlorinated hydrocarbon insecticides in turf soils. *Journal of Economic Entomology*, v. 52, n. 2, Apr. 1959.
- LICHTENSTEIN, E.P., SCHULZ, K.R. Breakdown of lindane and aldrin in soils. *Journal of Economic Entomology*, v. 52, n. 1, 1959.
- LOPEZ, A. *Journal of the AOAC*, v. 73, n. 2, 1990.
- LOPEZ, J.E.Q., AGUILAR, R.L., DIEZ, L.M.P. *Journal of Chromatography*, v. 51, p. 303-11, 1992.
- MANN, J.B. *Manual for training in pesticide analysis*. Miami: University of Miami, School of Medicine, Department of Epidemiology and Public Health.
- NASH, R.G., HARRIS, W.G., ENSOR, P.D., WOOLSON, E.A. *Journal of the AOAC*, v. 56, n. 3, 1973.
- ONG, E.R. *Chemistry and uses of insecticides*. USA: Reinhold Publishing, 1948.

- PESTICIDE Manufacturing and Toxic Materials Control Encyclopedia.
- PIONKE, H.B., CHESTERS, G. *Journal of Environmental Quality*, v. 2, n. 1, p. 20-5, 1993.
- RICHARDSON, E.M., EPSTEIN, E. *Soil Science American Procedures*, v. 35, p. 884-7, 1971.
- STEWART, D.K.R., FOX, C.J.S. Persistence of organochlorine insecticides and their metabolites in Nova Scotian soils. *Journal of Economic Entomology*, v. 64, n.2, 1971.
- TU, C. M. Utilization and degradation of Lindane by soil microorganisms. *Arch. Microbiol.*, v. 108, p. 259-63, 1976.
- UNITED STATES. Environmental Protection Agency. Analytical reference standards and supplemental data for pesticides and other organic compounds. [s.l.]: EPA, 1978.
- Evaluation of terrestrial indicators for use in ecological assessments at hazardous waste sites. EPA/600/R-92/183.
- VIORICA, L.A., BENEDICTO, J., BALDIN, E., BECKERT, W.F. Analysis of classes of compounds of environmental concern: III. Organochlorine pesticides. *Journal of High Resolution Chromatography*, v. 15, May 1992.
- WORTHING, C.R., WALKER, B.S. *The Pesticide Manual: a world compedium*. [s.l.]: British Crop Protection Council, 8th ed., 1987.

## **ANEXO I**

### **Materiais utilizados na análise**

- Equipamentos e Vidraria
- Reagentes e Gases

## Materiais utilizados na análise

### 1) Equipamento e Vidraria

- Cromatógrafo a gás, HP 5890 série II com Detector de Captura de Elétrons.
- Coluna capilar de sílica fundida, HP-5 (fase com 5% de fenil, 95% de metil polissiloxano, com 25 m de comprimento x 0,2 mm de diâmetro interno x 0,11 µm de espessura de filme.
- Balança analítica de alta precisão com capacidade de pesagem de décimo de miligrama.
- Estufa com termostato regulável até 200 °C.
- Banho-maria com termostato regulável até 100 °C.
- Dessecador sem agente dessecante.
- Evaporador rotativo a vácuo.
- Bomba de vácuo.
- Gral com pistilo.
- Balões volumétricos de 10 a 100 ml.
- Manta aquecedora para balões de 250 ml com termostato regulável.
- Balões de 250 ml, com junta de vidro esmerilhado 24/40.
- Soxhlet.
- Condensador de Allihn.

- Pérolas de vidro de 3 mm de diâmetro (*anti-bumping*).
- Papel de filtro Whatman nº. 1, 15 cm de diâmetro.
- Lã de vidro ou equivalente.
- Papel de alumínio.
- Peneira de 20 mesh.
- Balões de 250 ml, tipo "pera", com junta de vidro esmerilhado 24/40.
- Microseringa Hamilton de 5 µl.
- Pipetas volumétricas de 1, 2, 3, 5, e 10 ml.
- Pipetas tipo Pasteur.
- Béchers de diversos volumes.
- Cápsula de porcelana.
- Mufla com termostato regulável até 1000 °C.
- Destilador e deionizador para água de alta pureza (ASTM 1).
- Coluna de vidro para cromatografia, com torneira de teflon, 30 cm de comprimento x 25 mm de diâmetro interno.

## 2) Reagentes e Gases

- Isooctano, grau pesticida.
- n-Hexano, grau pesticida.
- Éter etílico, grau pesticida.

- Sulfato de sódio, anidro, granulado, para análise de resíduos.
- Acetona, grau pesticida.
- Gás de arraste: hidrogênio ultra puro.
- Gás de makeup do detector: nitrogênio ultra puro.

ANEXO II

Procedimento de Preparo do Florisil Desativado com 6% de Água

### Procedimento de Preparo do Florisil Desativado com 6% de Água

a) Ativação: aquecer 100 g de Florisil (qualidade: análise de resíduos de pesticida), durante aproximadamente 16 horas, em mufla a 650 °C; resfriar em dessecador sem agente dessecante e conservar em estufa a 130 °C. A primeira porção de Florisil só deve ser tomada após o mesmo ter permanecido no mínimo 5 horas a 130°C.

b) Desativação: adicionar lentamente, com agitação constante, 6 ml de água destilada a 94 g de Florisil, que, em seguida, são homogeneizados por 1 hora e deixados em repouso por 48 horas, para estabilizar a umidade.

Usar a água previamente lavada com n-hexano.

Aconselha-se homogeneizar por 1 hora em balão de rotavapor em movimento (sem vácuo e sem aquecimento). O Florisil desativado, desde que guardado em frasco vedado, poderá ser usado por uma semana.

Obs.: - O controle de temperatura deve ser rígido, tanto para a mufla quanto para a estufa. Variações na temperatura provocarão variações na ativação do Florisil, tornando difícil a comparação entre os resultados de determinações paralelas.

- A água deve ser extraída duas vezes com porções iguais de n-hexano, sendo cada extração feita com auxílio de um homogeneizador, por 1 hora de cada vez.

**ANEXO III**

**Cromatogramas da Solução Padrão e de um Extrato de Solo com e sem o Processo de Purificação.**

Cromatograma da solução padrão contendo os quatro isômeros na  
concentração de 100 ppb.

Condições de análise:

H<sub>2</sub>: 1 ml/min

N<sub>2</sub>: 60 ml/min

T<sub>inj</sub>: 220 °C

T<sub>det</sub>: 250 °C

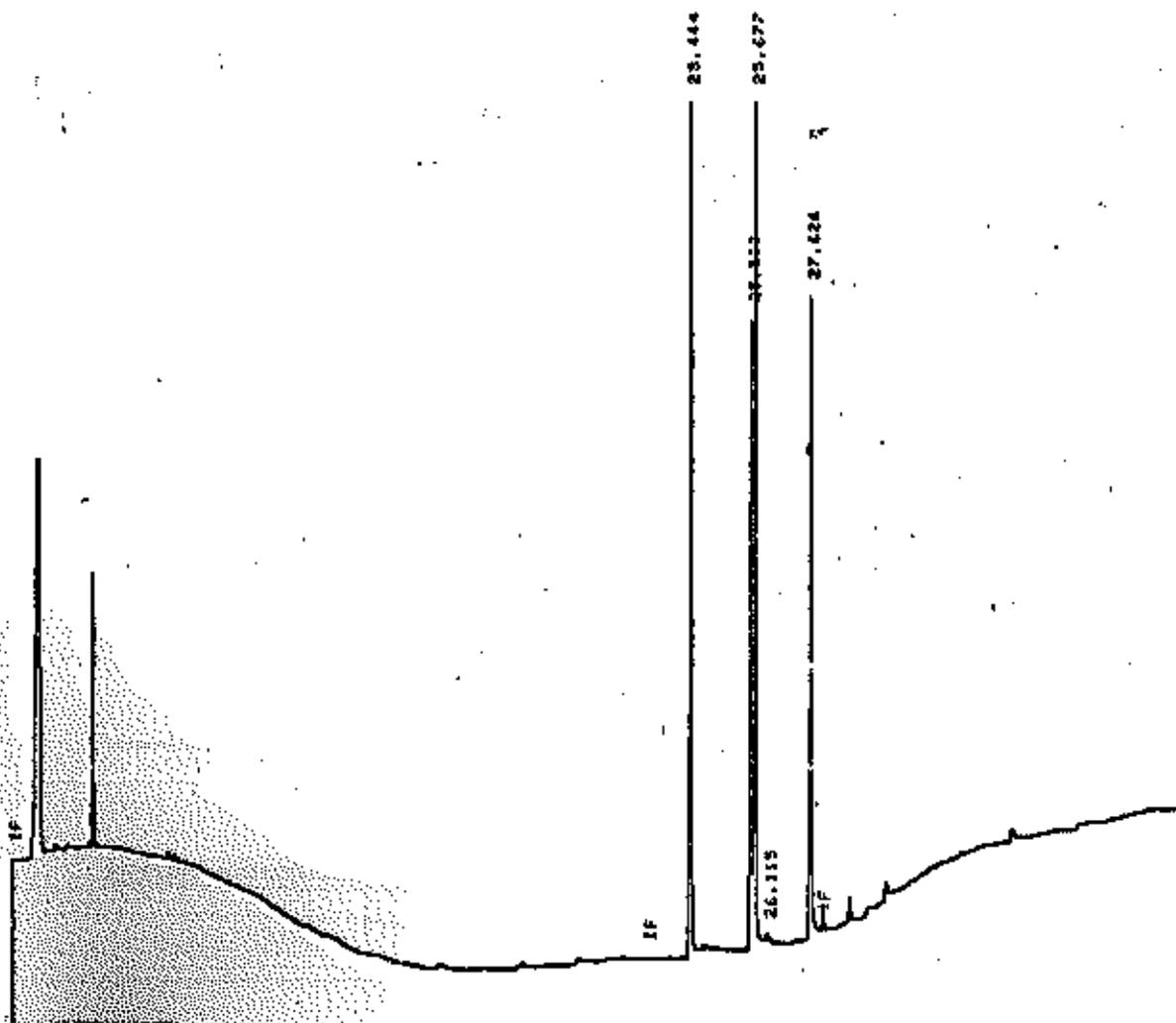
T<sub>col</sub>: 70 °C (2 min), 3 °C/min, 150 °C (4 min), 1 °C/min,  
160 °C (5 min), 25 °C/min, 290 °C

Atenuação: 4

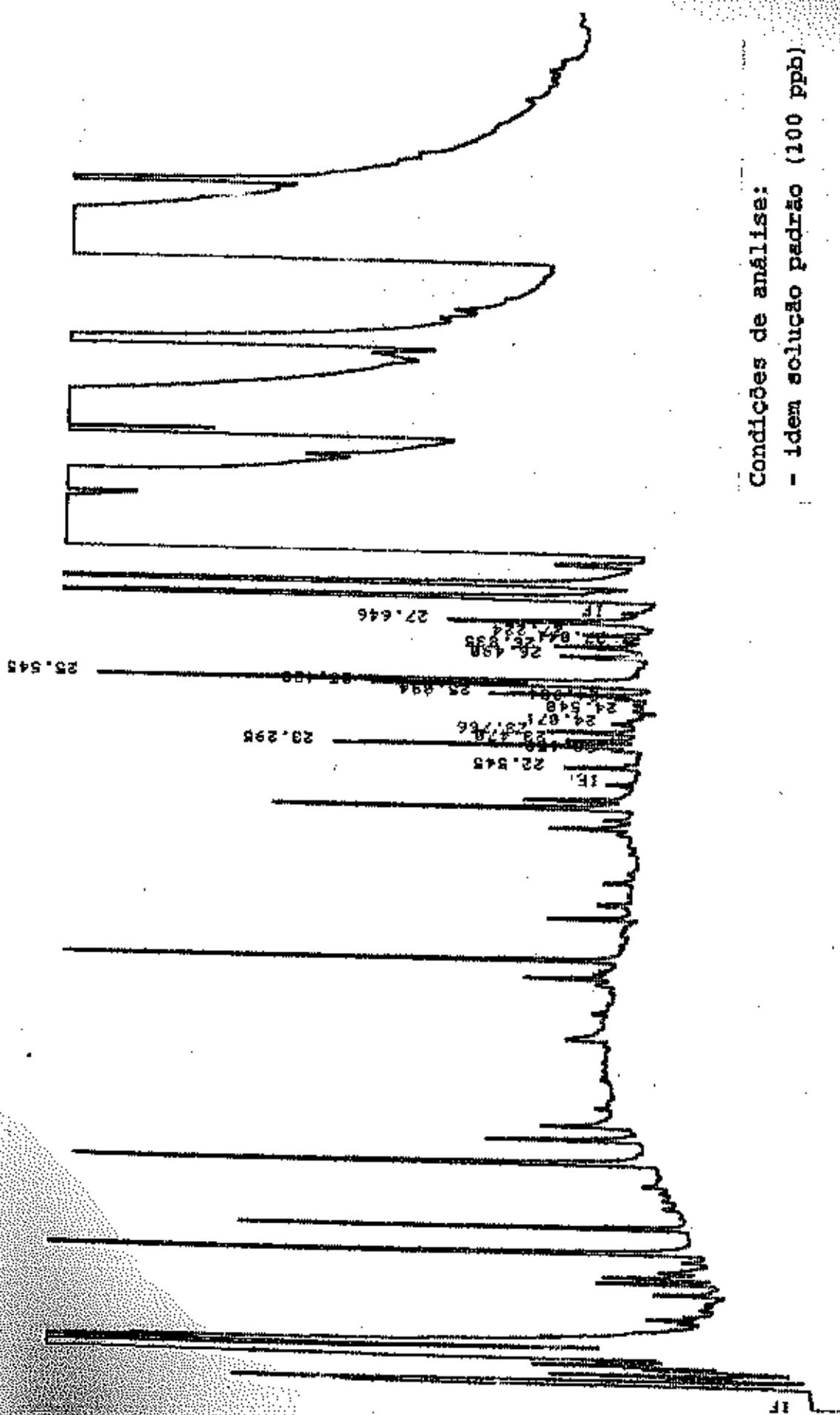
Vel. papel: 0,5 cm/min

Volume injetado: 1 µl

Modo de injeção: sem divisão de fluxo



Cromatograma do extrato de solo P1 (superficial) com o processo de purificação.



Condições de análise:

- Idem solução padrão (100 ppb)

Cromatograma da solução padrão contendo os quatro isômeros na  
concentração de 100 ppb.

Condições de análise:

H<sub>2</sub>: 1 ml/min

N<sub>2</sub>: 60 ml/min

T<sub>inj</sub>: 220 °C

T<sub>det</sub>: 250 °C

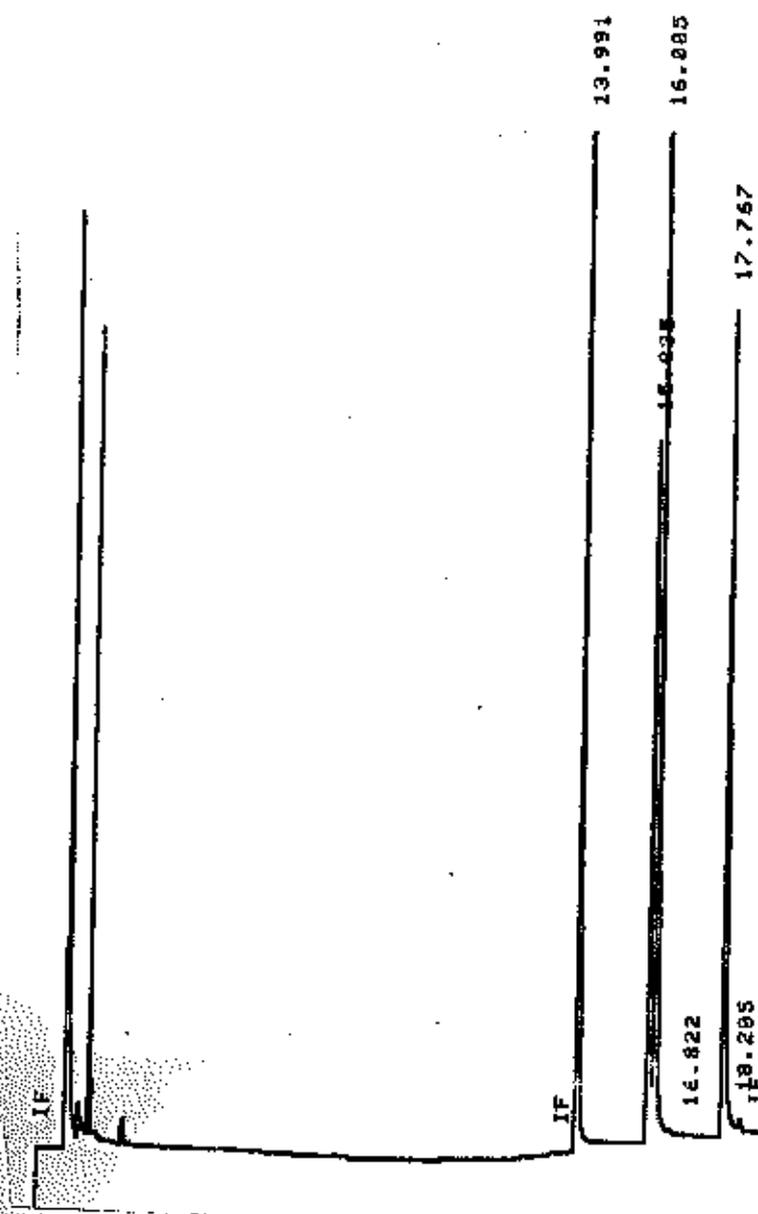
T<sub>col</sub>: 100 °C (2 min), 8 °C/min, 150 °C (6 min), 3 °C/min,  
160 °C, 25 °C/min, 290 °C

Atenuação: 4

Vel. papel: 0,5 cm/min

Volume injetado: 1 µl

Modo de injeção: sem divisão de fluxo



Cromatograma do extrato de solo P1 (superficial) sem o processo de purificação.

Condições de análise:

H<sub>2</sub>: 1 ml/min

N<sub>2</sub>: 60 ml/min

T<sub>inj</sub>: 220 °C

T<sub>det</sub>: 250 °C

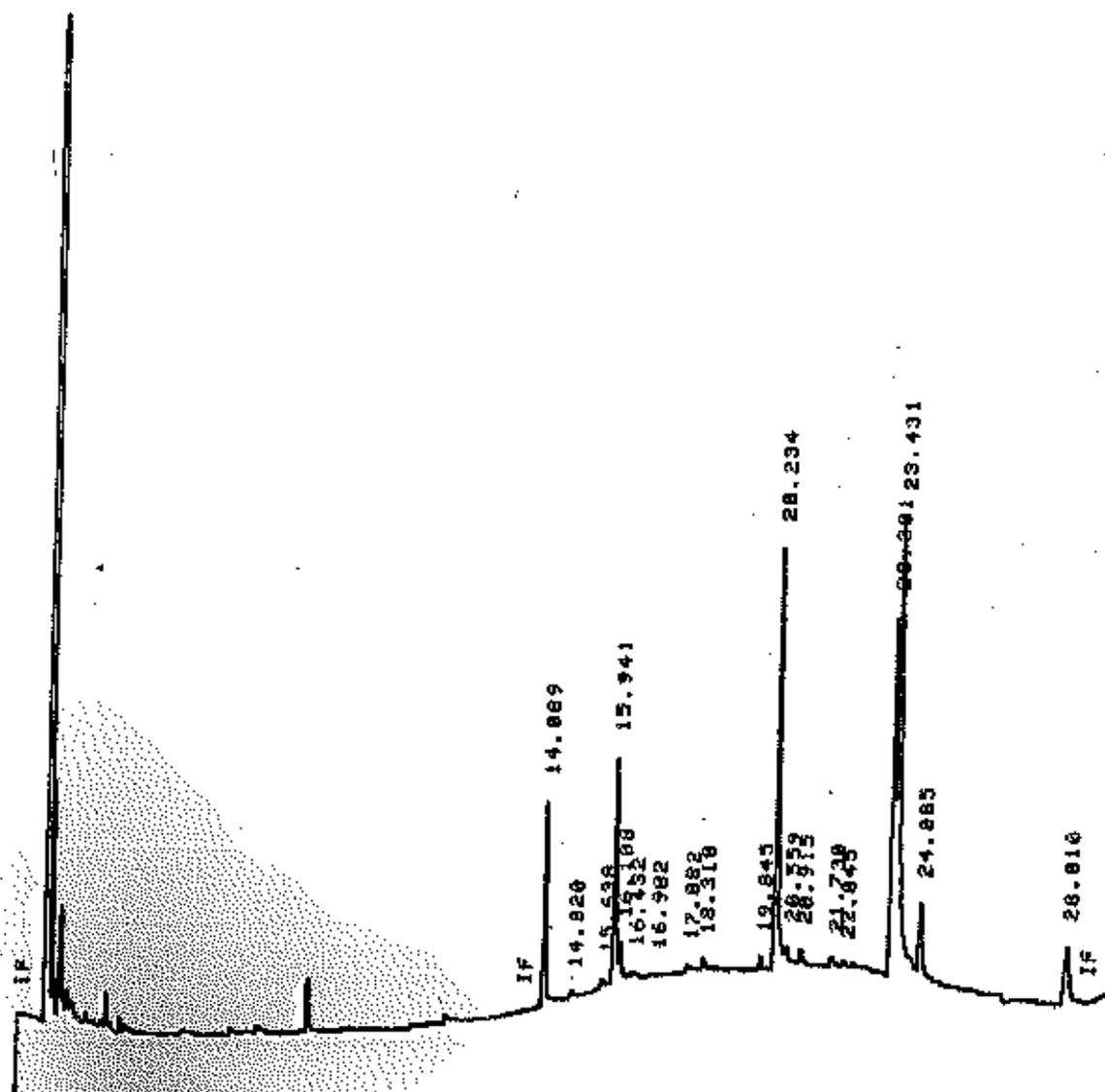
T<sub>col</sub>: 100 °C (2 min), 8 °C/min, 150 °C (6 min), 3 °C/min, 160 °C, 25 °C/min, 290 °C

Atenuação: 2

Vel. papel: 0,5 cm/min

Volume injetado: 1 µl

Modo de injeção: sem divisão de fluxo



**ANEXO IV**

**Descrição, Análises Físicas e Químicas dos Solos da Cidade dos Meninos**

## DESCRIÇÃO DO PERFIL

NÚMERO DE CAMPO: P01

DATA: 10/12/92

CLASSIFICAÇÃO: Cambissolo Plíntico

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS: Cidade dos Meninos, Município de Duque de Caxias, R.J., Av. Presidente Kennedy, Km 13.

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL: Perfil em área plana com microrrelevo. Perfil em topo de microelevação com aproximadamente 4% de declive sob pastagem de grama pernambuco.

ALTITUDE: 5 metros.

MATERIAL ORIGINÁRIO: Sedimentos argilo-arenosos.

PEDREGOSIDADE: Ausente

ROCHOSIDADE: Ausente

RELEVO LOCAL: Suave ondulado.

RELEVO REGIONAL: Plano.

EROSÃO: Laminar ligeira.

DRENAGEM: Imperfeitamente drenado.

USO ATUAL: Pastagem

DESCRITO E COLETADO POR: Osório, Aroaldo e Palmieri.

RAÍZES: Presentes.

OBSERVAÇÕES: Até o horizonte C<sub>1g</sub>

## DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- OBS:
- Presença de minhocas e térmitas.
  - Perfil coletado em minitrincheira até 60 cm.
  - Horizontes mais profundos coletados com trado.
  - A área foi cultivada recentemente permanecendo ainda irregularidades na superfície do terreno, devido aos canteiros.

PERFIL P.01

ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

Análise de labor. n.º: 93.0001/0007

Horizonte		Frações de amostra total %			Composição granulométrica de base seca (dependente de NaOH calagem) %				Argila dispersa em água %	Grau de Reduções %	% Sólido	Densidade g/cm³		Porosidade % (relativa)
Classificação	Frequência em	Calcário > 20 mm	Calcário 20-2 mm	Terço fino < 2 mm	Areia grossa 2-0,850 mm	Areia fina 0,250-0,850 mm	Silte 0,075-0,250 mm	Argila < 0,075 mm				% Argila	Acostada	
Ap1	0-15	0	4	96	63	13	7	17	10	41	0,41			
Ap2	-27	0	4	96	54	14	12	20	17	15	0,60			
(B)	-40	0	2	98	48	14	13	25	0	100	0,41			
C1g	-60	0	2	98	46	11	11	32	0	100	0,34			
C2g	-80	0	2	98	39	12	9	40	0	100	0,22			
C3	-120	0	4	96	43	11	10	36	0	100	0,28			
C4	-160	0	10	90	57	13	9	21	0	100	0,43			

Horizonte	pH (25°C)		Complexo sorção mg/100g										C <sub>ex</sub> / C <sub>total</sub>	C <sub>ex</sub> / C <sub>total</sub> (%)
	Agua	NOL 1M	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	AlOx (mmol)	Al <sup>+++</sup>	H <sup>+</sup>	Yolo T (mmol)	C <sub>ex</sub> / C <sub>total</sub>	C <sub>ex</sub> / C <sub>total</sub> (%)		
Ap1	4,5	3,8	0,7		0,07	0,03	0,8	1,6	4,5	5,9	11	67	2	
Ap2	4,4	3,9	0,2		0,05	0,04	0,3	1,6	3,6	5,5	5	84	1	
(B)	4,4	3,9	0,2		0,03	0,03	0,3	2,0	3,5	5,8	8	87	1	
C1g	4,3	3,9	0,2		0,03	0,03	0,3	2,6	2,4	5,3	6	90	1	
C2g	4,6	3,9	0,2		0,05	0,04	0,3	2,2	2,0	4,5	7	88	1	
C3	5,0	4,0	0,2		0,07	0,03	0,3	1,4	3,3	5,0	6	82	1	
C4	5,2	4,2	0,2		0,08	0,04	0,3	0,2	1,8	2,3	13	40	2	

Horizonte	C Orgânico %	N %	C/N	ATACQUE POR							SiO <sub>2</sub> / PO <sub>4</sub>	MgO <sub>2</sub> / PO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / PO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / PO <sub>4</sub>	Equivalente de CaCO <sub>3</sub>	
				H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7N)				NaOH								N.F.N.
				SO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PO <sub>4</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO							
Ap1	1,26	0,10	13	4,3	4,9	1,1	0,28									
Ap2	0,70	0,07	10	6,1	7,8	1,0	0,38			1,49	1,30	6,99				
(B)	0,29	0,05	6	7,5	10,5	1,1	0,50			1,33	1,23	12,25				
C1g	0,24	0,04	6	11,2	14,4	1,3	0,59			1,21	1,14	14,99				
C2g	0,19	0,04	5	12,6	17,2	1,9	0,62			1,32	1,25	17,39				
C3	0,17	0,04	4	10,9	15,0	2,3	0,47			1,24	1,16	14,21				
C4	0,11	0,03	4	5,9	9,4	1,4	0,38			1,23	1,12	10,24				

Horizonte	pH (25°C)	Poderes de troca		Saturação por cátions (%)						Constantes químicas %			
		Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> =	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> =	Unidade 100 g	Unidade 10 g	Água disponível / 100 g	Equivalente de unidade	
Ap1	<1												
Ap2	<1												
(B)	<1												
C1g	<1												
C2g	<1												
C3	<1												
C4	2												

Relatório técnico:

## DESCRIÇÃO DO PERFIL

NÚMERO DE CAMPO: P02

DATA: 28/12/92

CLASSIFICAÇÃO: Gle1

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS: Cidade dos Meninos, Município de Duque de Caxias, R.J., Av. Presidente Kennedy, Km 13.

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL: Centro de dreno sob vegetação hidrófila.

ALTITUDE: 4 metros.

MATERIAL ORIGINÁRIO: Sedimentos argilo-arenosos.

PEDREGOSIDADE: Ausente

ROCHOSIDADE: Ausente

RELEVO LOCAL: Plano (abaciado)

RELEVO REGIONAL: Plano.

DRENAGEM: Mal drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA: Campo hidrófilo.

USO ATUAL: Pastagem.

DESCRITO E COLETADO POR: Osório, Aroaldo e Palmieri.

RAÍZES: Presentes.

## DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

OBS: - Muitas raízes no horizonte A.

- C<sub>g</sub>: ausente.

Horizonte	Profundidade em metros	Frações de amostra total %			Composição granulométrica da amostra (obtida com NaOH coloidal) %				Argila dispersa em água %	Grau de hidratação %	% Sólidos	Densidade g/cm <sup>3</sup>		Porosidade % (Dumas)		
		Calcios > 60 µm	Calcios 30-60 µm	Tam. < 30 µm	Areia grossa 7-0,25 mm	Areia fina 0,25-0,075 mm	Siltos 0,075-0,0075 mm	Argila < 0,0075 mm				Arquado	Real			
A Cg	0-10 -40	0 0	0 3	100 97	38 59	10 9	23 12	29 20	8 11	72 45	0,79 0,60					
Horizonte	pH (25°C)		Composição iônica (mg/100g)										Válvula de vidro	NO <sub>3</sub> + ... SO <sub>4</sub> + ...	Fosfatos (ppm)	
	Agua	MO, M	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Z <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Valor S (Sulfato)	N <sup>+++</sup>	K <sup>+</sup>	Valor Y (Sulfato)	Valor de S	NO <sub>3</sub> + ... SO <sub>4</sub> + ...				Fosfatos (ppm)
A Cg	4,6 4,2	3,9 3,6	0,7 0,4	0,12 0,05	0,06 0,03	0,9 0,5	4,3 2,6	16,4 8,5	21,6 11,6	4 4	83 85	17 10				
Horizonte	C Orgânico %	N %	D N	ATAQUE POR						SO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> DO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sua %	Equivalente de CaCO <sub>3</sub> %		
				HCl (1:1)			NaOH (2N)								CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
A Cg	5,96 2,85	0,47 0,23	13 12	10,9 7,4	10,0 7,8	1,5 0,8	0,54 0,45						1,85 1,61	1,69 1,51	10,47 15,31	
Horizonte	pH	Ponto saturado		Sólidos solúveis (calor a 100)						Composição iônica %						
		CE de sulfato em/100ml a 25°C	Agua %	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Unidade 1/2 meq	Unidade 1/2 meq	Agua saturada nível mínimo	Equivalente de sulfato		
A Cg	<1 <1															

Relação natural:

## DESCRIÇÃO DO PERFIL

NÚMERO DE CAMPO: P03

DATA: 28/12/92

CLASSIFICAÇÃO: Planossolo.

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS: Cidade dos Meninos, Município de Duque de Caxias, R.J., Av. Presidente Kennedy, Km 13.

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL: Perfil em topo mais elevado, plano sob pastagem de grama pernambuco e sapá.

ALTITUDE: 7 metros.

MATERIAL ORIGINÁRIO: Sedimentos argilo-arenosos.

PEDREGOSIDADE: Ausente.

ROCHOSIDADE: Ausente.

RELEVO LOCAL: Plano elevado.

RELEVO REGIONAL: Plano.

EROSÃO: Ligeira.

DRENAGEM: Moderadamente drenado.

USO ATUAL: Pastagem

DESCRITO E COLETADO POR: Osório, Aroaldo e Palmieri.

RAÍZES: Presentes.

## DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- OBS: - Minitrincheira com 50 cm e trado de caneco até 2,30 m.  
- Lençol freático a mais ou menos 200 cm.

Análise de labor. n.º: 93.0100/0104

Horizonte		Frações de amostra total %			Composição granulométrica da terra fina (diâmetro em tam. eq. µm) %					Argila dispersa em água %	Capacidade de retenção %	% S&S	Densidade g/cm³		Porosidade % (total)
Horizonte	Profundidade cm	Colúmbio > 20 µm	Cacifo 20-60 µm	Terra fina < 60 µm	Areia grossa 60-200 µm	Areia fina 200-600 µm	Areia 600-2000 µm	Areia < 2000 µm	Argila < 2 µm			% Argila	Aparente	Real	
A	0-20	0	2	98	56	13	13	18	12	33	0,72				
B	-40	0	3	97	45	14	13	28	0	100	0,46				
B	60-90	0	3	97	44	13	10	33	0	100	0,30				
B	120-140	0	8	92	55	9	8	28	0	100	0,29				
C	200-220	0	11	89	65	13	12	10	0	100	1,20				
Horizonte	pH (25)		Cargações catiônicas (meq/100g)										Valor Y (meq/100g)	100M + ...	Porosidade %
	Água	MOL/l	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Valores (meq)	M <sup>+++</sup>	H <sup>+</sup>	Valor T (meq)					
A	4,8	3,7	0,4	0,6	0,19	0,04	1,2	1,4	5,8	8,4	14	54	2		
B	4,4	3,8	0,8	0,07	0,03	0,9	1,6	3,0	5,5	16	64	1			
B	4,5	3,8	0,3	0,09	0,02	0,4	1,6	2,6	4,6	9	80	1			
B	5,1	3,9	0,3	0,30	0,03	0,6	1,2	2,4	4,2	14	67	<1			
C	5,4	3,9	0,3	0,10	0,06	0,5	0	1,1	1,6	31	0	6			
Horizonte	C orgânico %	N %	C/N	ÁTIMOFORES						NH <sub>4</sub> OH	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fos. U <sub>3</sub>	Equivalente de CaCO <sub>3</sub>	
				NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (H)	NH <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti O <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
A	1,48	0,13	11	6,1	7,1	1,4	0,66	1,46	1,30	7,96					
B	0,44	0,07	6	7,9	10,2	2,3	0,66	1,32	1,15	6,96					
B	0,30	0,06	5	9,5	12,5	2,3	0,71	1,29	1,16	8,53					
B	0,29	0,06	5	9,0	12,7	3,2	0,61	1,20	1,04	6,23					
C	0,11	0,03	4	5,3	6,1	0,8	0,33	1,48	1,36	11,97					
Horizonte	pH (25)	Ponto saturado		Bolo coloidal (horizonte 1-2)						Composições iônicas %					
		CE do estado natural em 25°C	Água S	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Unidade 10 ppm	Unidade 10 ppm	Água dispersa em água	Equivalente de unidade	
A	<1														
B	<1														
B	<1														
B	<1														
C	4														

Relação textural

## DESCRIÇÃO DO PERFIL

NÚMERO DE CAMPO: P04

DATA: 28/12/92

CLASSIFICAÇÃO: Planossolo

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS: Cidade dos Meninos, Município de Duque de Caxias, R.J., Av. Presidente Kennedy, Km 13.

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL: Topo de elevação em relevo plano com declive de aproximadamente 2 a 3% sob vegetação de gramínea (grama pernambuco).

ALTITUDE: 4 metros.

MATERIAL ORIGINÁRIO: Sedimentos argilo-arenosos.

PEDREGOSIDADE: Ausente.

ROCHOSIDADE: Ausente.

RELEVO LOCAL: Plano.

RELEVO REGIONAL: Plano.

EROSÃO: Ligeira.

DRENAGEM: Imperfeitamente drenado.

USO ATUAL: Pastagem.

DESCRITO E COLETADO POR: Osório, Aroaldo e Palmieri.

RAÍZES: Muitas no horizonte A.

## DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- OBS: - Minitrincheira até 40cm e tradagem até 1,80m.  
- Coletado horizonte A (0-20cm), horizonte B (40-60cm) e horizonte C (120-140cm).  
- Lençol freático a 1,60m.

Amostras de labor. n.º: 93.0105/0107

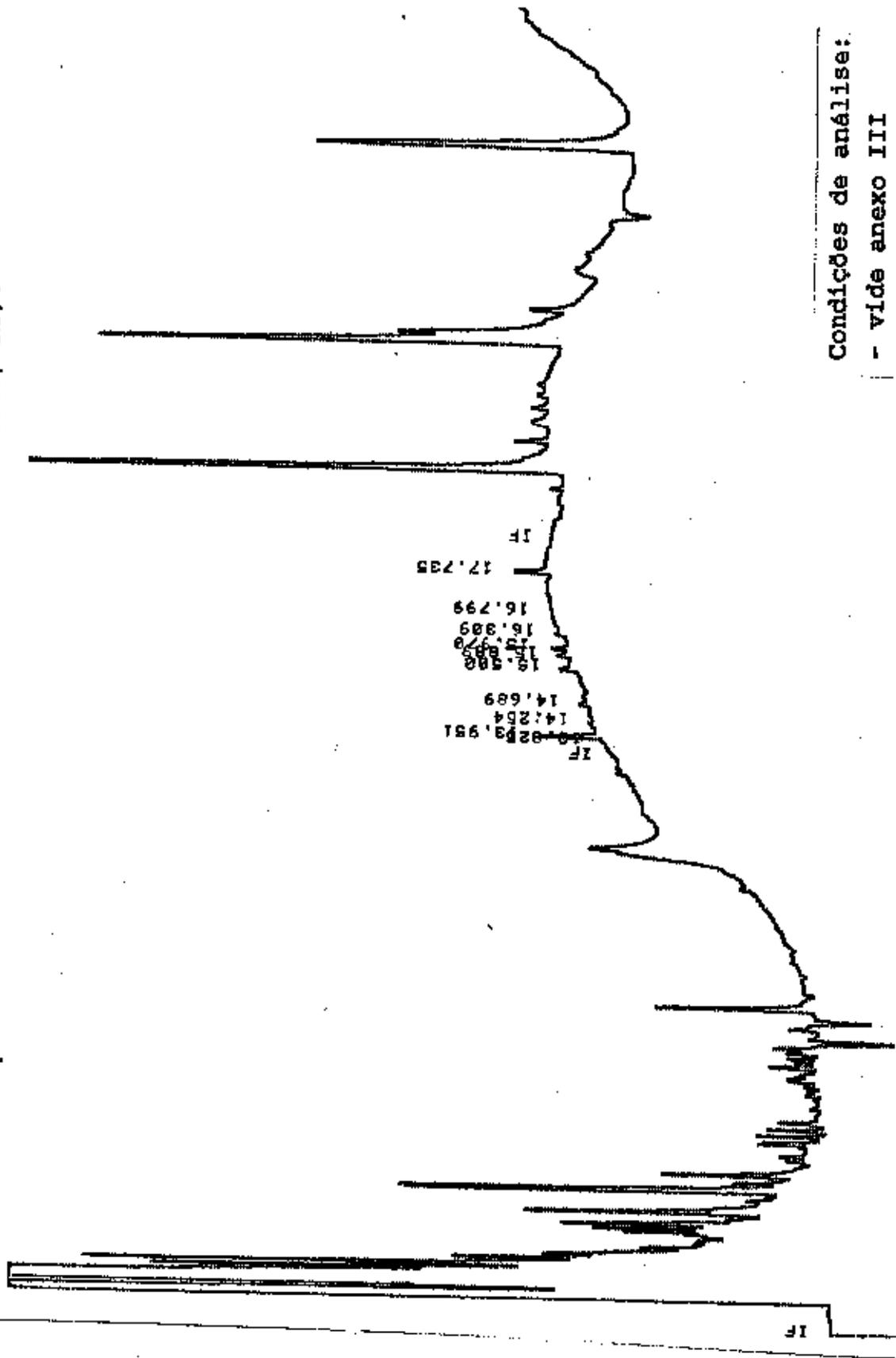
Horizonte		Fração de estruturação %			Composição granulométrica de terra fina (relativa ao total de terra) %				Argila dispersa em água %	Grau de humidade %	% H <sub>2</sub> O	Densidade g/cm <sup>3</sup>		Porosidade % (volúme)							
Metade	Profundidade em	Colunas > 30 cm	Dezete 30-2 mm	Terra fina < 2 mm	Areia grossa 2-0,75 mm	Areia fina 0,75-0,25 mm	Areia 0,25-0,075 mm	Argila < 0,075 mm				Aparente	Real								
A	0-20	0	1	99	50	13	15	22	17	23	0,68										
B	40-70	0	1	99	38	10	10	42	0	100	0,24										
C	120-140	0	3	97	60	14	12	14	0	100	0,86										
Horizonte	pH (H <sub>2</sub> O)		Composição aniónica mg/100g										V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (norm) %	K <sup>+</sup> %	Valor T (norm) %	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (norm) %	K <sup>+</sup> %	Valor T (norm) %	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (norm) %	K <sup>+</sup> %	Valor T (norm) %
	Água	RCL 3M	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Valor S (norm)	N <sup>+++</sup>	P <sup>+</sup>	Valor T (norm)	Valor Y (norm) %	B+Al+++									
A	4,6	3,7		0,3	0,10	0,04	0,4	2,4	5,1	7,9	5	86	2								
B	4,4	3,8		0,3	0,03	0,03	0,4	2,9	2,2	5,5	7	88	<1								
C	5,6	4,1		0,3	0,06	0,06	0,4	0	1,8	2,2	18	0	4								
Horizonte	C (orgânico) %	N %	P %	ATAQUE POR							SiO <sub>2</sub> (DO)	SiO <sub>2</sub> (R)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (R)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (R)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (R)	Expansão de Coef. de					
				NaOH (1%)	NaOH (5%)	NaOH (10%)	NaOH (20%)	NaOH (30%)	NaOH (40%)	NaOH (50%)											
A	1,42	0,14	10		6,8	9,0	1,0	0,62													
B	0,41	0,05	8		14,1	19,5	2,2	0,09		1,28	1,20	14,13									
C	0,10	0,02	5		5,1	7,8	0,6	0,17		1,23	1,15	13,92									
Horizonte	pH (H <sub>2</sub> O)	Petrocarvão		Solubilidade (mg/10g)						Constantes físicas											
		C.E. de (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> a 25°C	Água %	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Unidade 1/3 g/g	Unidade 1/3 g/g	Água dispersa em água	Porosidade de unidade							
A	<1																				
B	<1																				
C	3																				

Relação textural:

**ANEXO V**

**Cromatograma de um Extrato do Solo Usado como Padrão**

Cromatograma de um extrato do solo usado como padrão  
(Local da coleta: Estrada Alto da Boa Vista, RJ).



Condições de análise:  
- vide anexo III

**ANEXO VI**

**Concentração dos Isômeros de HCH em Diferentes Profundidades,  
Teor de Matéria Orgânica e Argila nas Amostras de Solo da  
Cidade dos Meninos**

Concentração dos isômeros de HCH em diferentes profundidades,  
teor de matéria orgânica e argila nas amostras de solo da  
Cidade dos Meninos.

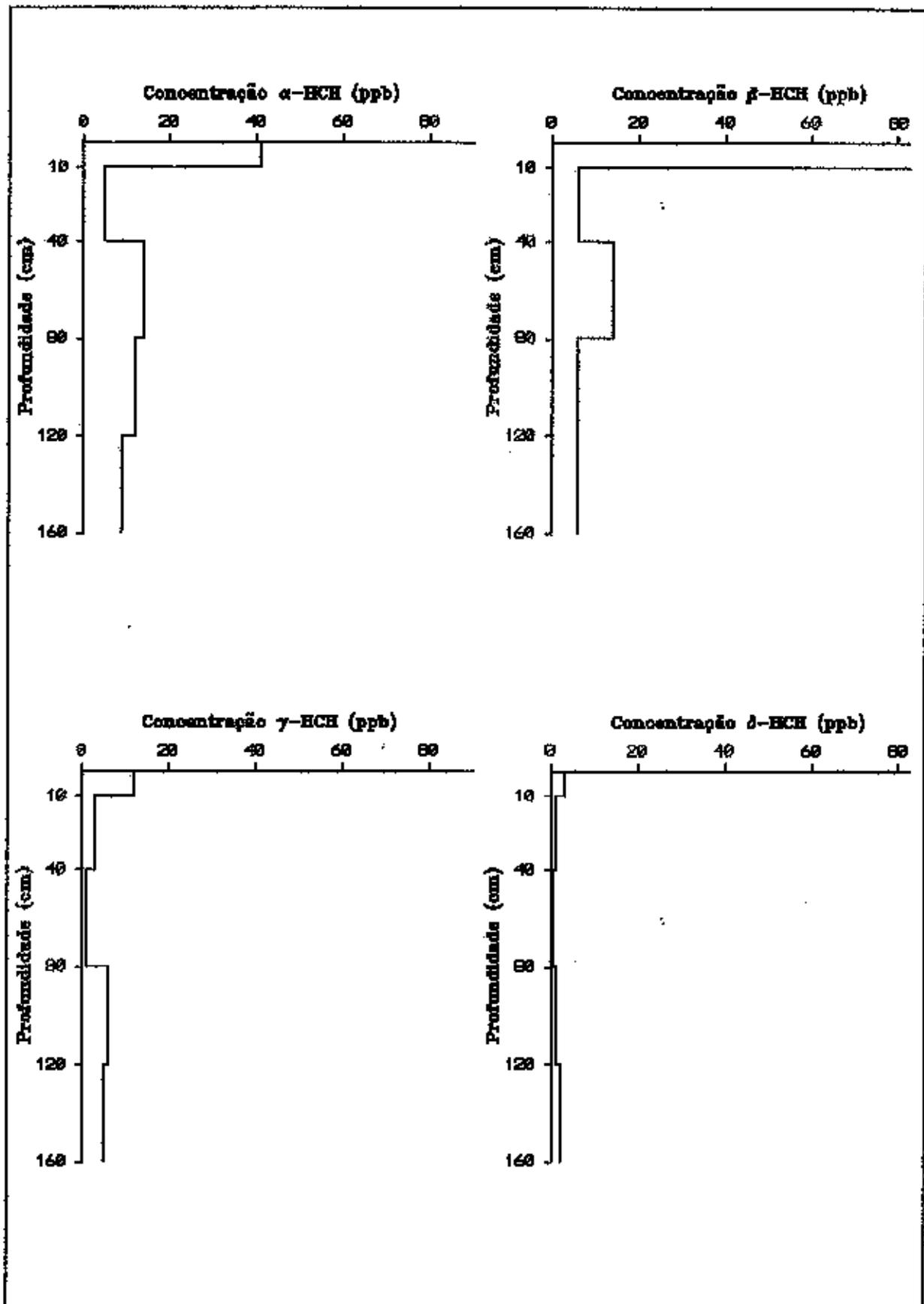
Profundidade das Amostras (cm)	Matéria			
	$\gamma$ -HCH (ppb)	$\Sigma\alpha, \beta, \delta$ -HCH (ppb)	Orgânica (%)	Argila (%)
10	16,0	144,0	4,36	21,5
40	4,5	24,5	2,70	22,5
80	1,0	28,0	0,33	40,0
120	6,0	19,0	0,40	32,0
160	4,5	20,5	0,18	17,5
220	2,0	5,0	0,19	10,0

Legenda:

Valores médios de concentração de HCH, matéria orgânica e argila.

**ANEXO VII**

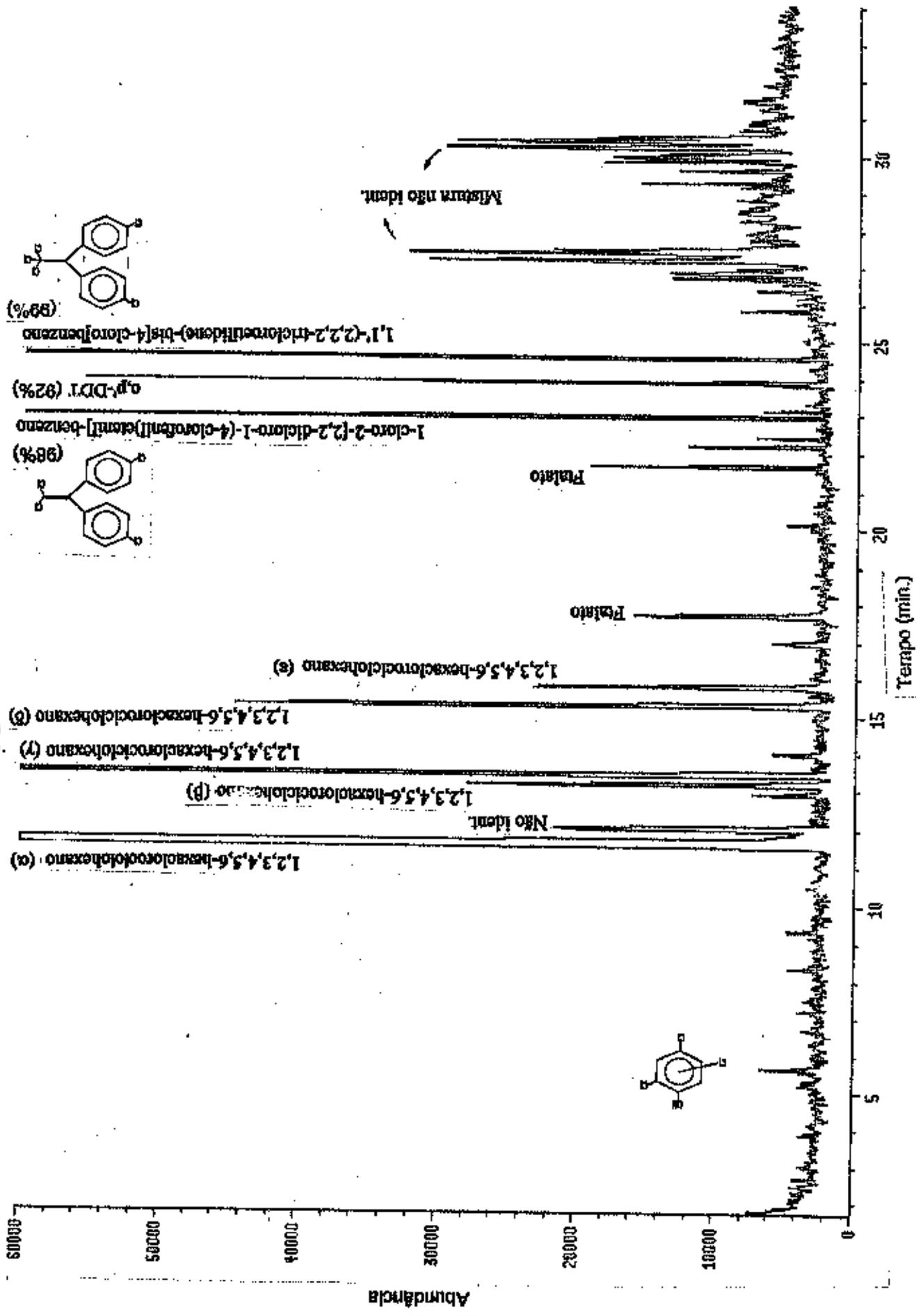
**Perfil Vertical de Contaminação do Solo da Cidade dos Meninos  
por HCH, Distante Oitenta Metros do Foco (P1)**



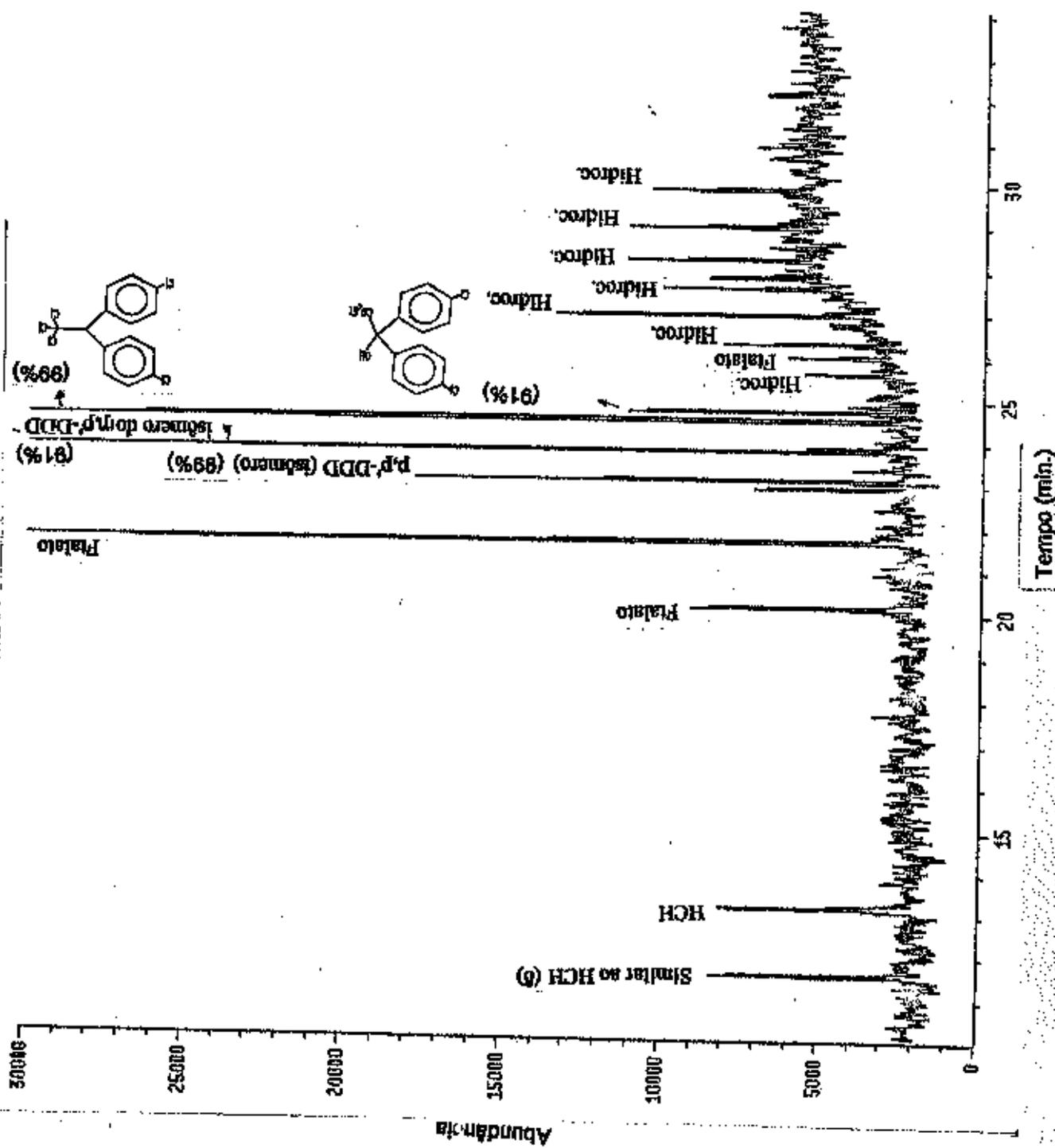
**ANEXO VIII**

**Espectro de Massa dos Extratos de Solo S3, P24 e P27**

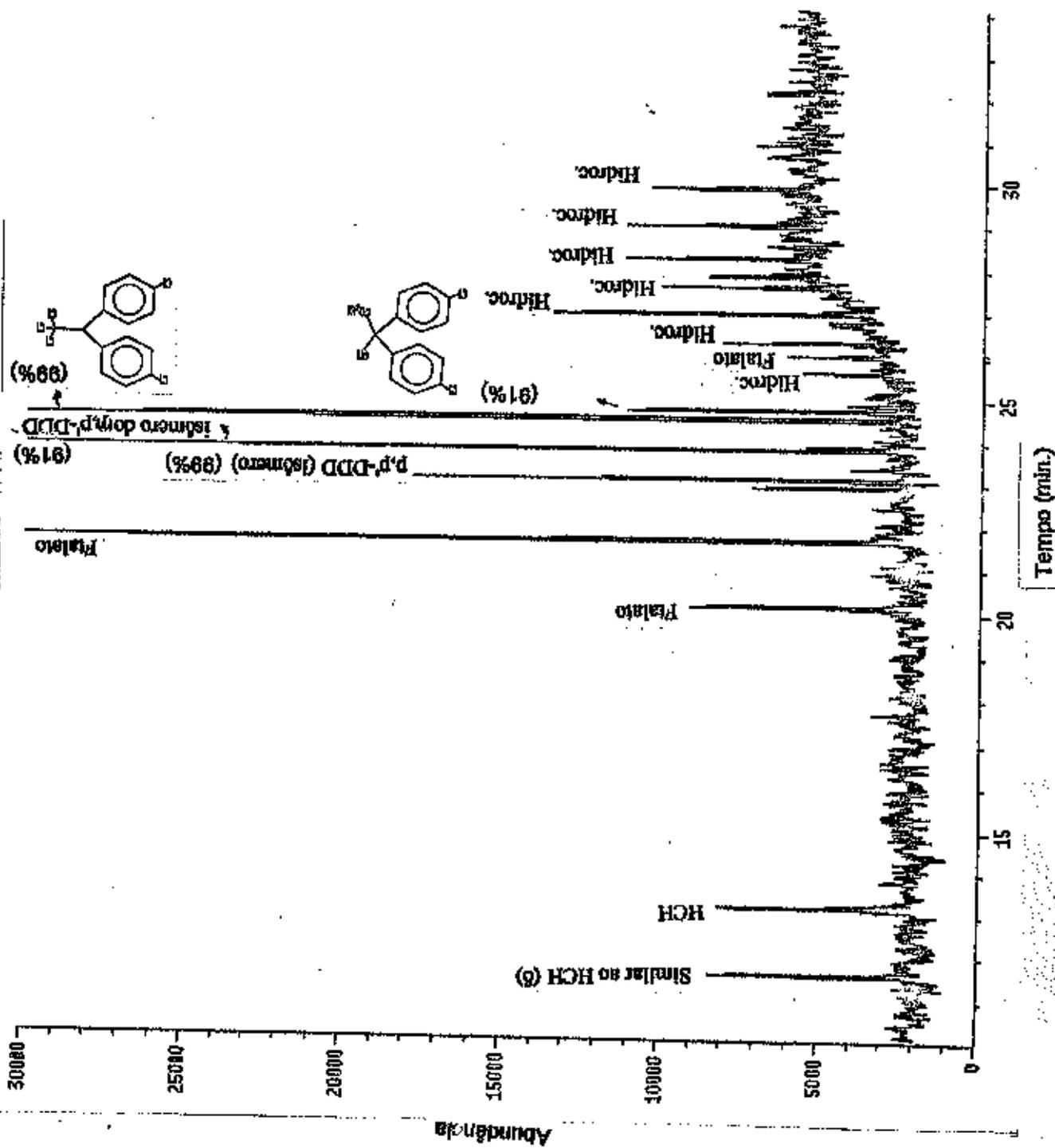
S3: Amostra coletada no interior dos escombros da fábrica.



P24: Amostra coletada no quintal da residência mais próxima, a 35 m do fogo.



P24: Amostra coletada no quintal da residência mais próxima, a 3,5 m do foco.



P27: Amostra coletada sobre a estrada principal, próximo aos abrigos e a 1300 m do P.O.

