

XII-073 - ESTUDO DE ÁREA CONTAMINADA POR RESÍDUOS CONSTITUÍDOS PRINCIPALMENTE POR HEXACLOROCICLOHEXANO - HCH

Fernanda Peixoto Manéo⁽¹⁾

Engenheira Agrônoma pela Faculdade Integrada Cantareira (FIC). Mestranda em Gestão Ambiental e Assistente de Pesquisa do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT-SP).

Claudia Echevengúá Teixeira

Bióloga pela Universidade Caxias do Sul (UCS). Pesquisadora do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT-SP). Professora do Programa de Pós-Graduação em Administração da Universidade Nove de Julho (UNINOVE).

Giulliana Mondelli

Engenheira Civil pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Pesquisadora do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT-SP).

Duilio Rondinelli

Geólogo pela Universidade de São Paulo (USP). Pesquisador do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT-SP).

Silvana Costa Ferreira

Graduanda em Geologia pela Universidade de Campinas (UNICAMP). Estagiária do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT-SP).

Endereço⁽¹⁾: Avenida Professor Almeida Prado, 532 – Cidade Universitária/Butantã – São Paulo-SP - CEP: 05508-701 - Brasil - Tel: (11) 3767-4946 - e-mail: fpeixoto@ipt.br

RESUMO

Uma grande fonte mundial de contaminação ambiental, entre as décadas de 40 e 80, foi à utilização de pesticidas organoclorados, dentre estes, o BHC, constituídos do composto hexaclorociclohexano (HCH). O uso de HCH como pesticida está proibida ou restrita no mundo e deve ser adicionado na relação dos POP's (Poluente Orgânico Persistente) da Convenção de Estocolmo. Devido à grande produção, comercialização e utilização deste composto no passado, hoje existem várias áreas, em diferentes partes do mundo, contaminadas com HCH e seus isômeros. Este trabalho estudou uma área contaminada e os resíduos contidos nesta área com contaminação por HCH encapsulados em 07 células de contenção. Amostras de resíduo e solo foram coletadas a fim de caracterizar a fonte e a contaminação da área através da determinação da concentração dos isômeros α -HCH, β -HCH, δ -HCH e γ -HCH. Ensaio de lixiviação e solubilização foram realizados com as amostras de resíduos para avaliar a possibilidade de liberação e carreamento de HCH nas condições dos testes. Os resultados demonstraram que as concentrações de HCH dentro das células e no solo do entorno apresentam distribuição dos isômeros e níveis de concentração diferentes. Nos resíduos prevaleceram os isômeros α -HCH e β -HCH e no solo prevaleceu a concentração dos isômeros δ -HCH e γ -HCH. As concentrações de HCH total no resíduo variaram de 9 a 5.501 mg/kg e no solo entre 0,05 a 4,14 mg/kg. Os ensaios de lixiviação e solubilização indicaram que o isômero que tende a lixiviar e solubilizar com maior facilidade é o γ -HCH, seguido do δ -HCH, α -HCH e por último o β -HCH.

PALAVRAS-CHAVE: áreas contaminadas, pesticidas organoclorados, HCH, resíduos sólidos, Convenção de Estocolmo.

INTRODUÇÃO

Uma grande fonte mundial de contaminação ambiental, entre as décadas de 40 e 80, foi à larga utilização de pesticidas organoclorados. Entre estes pesticidas, encontrava-se o BHC, que foi utilizado principalmente no controle de insetos transmissores de doenças como a doença de chagas, a malária e a tifo. Ele era erroneamente chamado de BHC ("hexaclorobenzeno"), sendo que eram formulados a partir do composto hexaclorociclohexano (HCH).

Segundo Almeida, 1962, o HCH foi sintetizado, por Michael Faraday, em 1825, ao reagir cloro com benzeno na presença de luz solar (UV). Em 1912 foi descoberto que o HCH possuía mais de um tipo de isomeria que foram denominados de alfa (α), beta (β), delta (δ) e gama (γ), este último também conhecido como lindano. Durante o processo de formulação do HCH era gerada uma composição com uma mistura de vários isômeros, em diferentes proporções: α -HCH, 60-70%; β -HCH, 10-12%; γ -HCH, 10-12%; δ -HCH, 6-10%; e ϵ -HCH, 3-4% (Willet et. al., 1998). Esta mistura de isômeros era utilizada para produzir o pesticida BHC ou HCH-T (HCH técnico). Em 1942 foram descobertos os poderes inseticidas do HCH e que, apesar de todos os seus isômeros serem tóxicos, apenas o isômero γ -HCH, possui poderes inseticidas (Dominguez, 2001). Apesar disso, todo o grupo HCH é considerado tóxico e potencialmente carcinogênico (Walker et al. 1999).

Hoje se sabe que o HCH é um composto altamente tóxico; possível carcinogênico humano (IARC, 2001) e está na lista dos compostos que devem ser incluídos na relação dos POPs (Poluente Orgânico Persistente) junto com os chamados “12 sujos” da Convenção de Estocolmo o mais breve possível (SSC, 2007). Os POPs listados na Convenção de Estocolmo devem ser eliminados globalmente, restringindo-se gradualmente sua produção e uso.

Várias áreas em diferentes partes do mundo foram descritas como contaminadas por HCH (Zhang *et al.*, 2009; Abhilash & Singh, 2008; Duan *et al.*, 2008; Concha-Graña *et al.*, 2006). No Brasil, entre 1962 e 1985, foi produzido em torno de 98.583 toneladas de HCH. É estimado um total de 100.000 a 200.000 toneladas de solo que estejam contaminados com HCH, devido à disposição de em torno 50.000 toneladas de resíduos de HCH no solo (Li, 1999).

Este trabalho contempla estudos realizados em uma área contaminada localizada no município de Santo André-SP, a qual foi utilizada como bota fora de resíduos provenientes de uma indústria desativada que produziu BHC pesticida, entre as décadas de 50 e 80. Após a reclamação da população vizinha, a cerca de odores oriundos do local, foram construídas 07 (sete) células de contenção, denominadas de: Célula 01; 02; 03; 04; 05; 06 e 07 (IPT, 2009). Ainda conforme IPT estas células foram construídas no final da década de 80 e constituiu em 07 escavações no terreno, de 3 m de profundidade cada; impermeabilização do fundo; disposição do resíduo e cobertura deste com uma manta de PVC e uma camada de 30 cm de argila sobre a manta. No ano de 2002 foram construídos quatro condomínios próximos às células, dois deles localizados em área contígua às células, separados apenas por um muro (IPT, 2009).

O objetivo deste trabalho é apresentar os resultados obtidos na caracterização físico-química dos resíduos contidos nas células de contenção, seguindo os critérios estabelecidos nas normas ABNT NBR 10 004/2004, ABNT NBR 10 005/2004, NBR 10 006/2004 e ABNT NBR 10 007/2004 e os critérios apresentados no Manual de Gerenciamento de áreas contaminadas da CETESB (2001). A partir da análise das concentrações obtidas de HCH nos extratos lixiviados e solubilizados, tentou-se verificar o potencial de liberação deste contaminante para o meio. Também foi realizada uma avaliação de amostras de solo da área de entorno das células, a fim de detectar ou não contaminação no solo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 1 está apresentada uma foto da vista geral da área, com a localização das células e pontos de amostragem.



Figura 1: Vista da área com os pontos de amostragem de solo e a localização das células

Para este trabalho foram analisadas 35 amostras de resíduos e 12 amostras de solo, as quais foram obtidas em duas campanhas de amostragem realizadas nos anos de 2009 e 2010. O Quadro 1 e 2 apresentam a codificação das amostras, data, ponto de amostragem, profundidade e métodos de coleta utilizada para cada uma das amostras de resíduo e solo, respectivamente. As amostras de resíduo foram coletadas no interior das sete células de contenção de resíduos, distribuídas e denominadas conforme apresentado na Figura 1. Inicialmente o plano era de se coletar 05 pontos de amostragem de resíduo por célula, porém, devido a alguns pontos estarem encharcados durante todas as campanhas, não foi possível coletar todos os pontos previstos. Na primeira campanha não foi possível amostrar a Célula C5, que foi amostrada na campanha seguinte. As amostras de solo foram coletadas no entorno das células, nos Condomínios e uma amostra próxima ao poço de monitoramento PZ- 02

As amostras de solo e de resíduo foram coletadas com trado do tipo holandês, com caçamba de 10 cm e diâmetro de 1 polegada. Além do trado, foi utilizado para a coleta de resíduos, um penetrômetro multifunção (*Geoprobe*) acoplado a um sistema *direct-push*, a partir do uso de hastes “*dual core*”, com as quais a amostra é coletada em profundidade específica através de um tubo plástico “*liner*”, protegido por uma camisa metálica. Nas coletas a trado foi obtida uma amostra composta até a profundidade que foi possível a cravação manual (Quadro1). As amostras coletadas na célula 05 e na amostra de solo denominado de PZ-02, as mostras foram subdivididas ao longo do perfil (Quadro 1 e Quadro 2);

Todas as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos estéreis, etiquetados com informações de código da amostra, data e hora de coleta e armazenadas sob refrigeração (4 °C). Das 35 amostras de resíduo analisadas, três delas foram constituídas em laboratório, sendo uma delas, denominada de RS-04, que é a mistura de todos os pontos amostrados nas células 01, 02, 03, 04, 06 e 07; a segunda amostra constituída em laboratório, denominada de C5-R6-P1, é a duplicada da amostra C5-R1-P1 e a terceira, denominada de C5-R6-P2 é a duplicata da amostra C5-R1-P2.

Durante todas as campanhas de amostragem, para evitar a contaminação cruzada, entre a coleta de uma amostra e outra, os equipamentos que permaneciam em contato com as amostras eram descontaminados seguindo o seguinte procedimento: Lavagem com detergente não fosfatado, enxágüe com água de torneira, enxágüe com água deionizada, enxágüe com ácido clorídrico 5 %, enxágüe com água deionizada, enxágüe com metanol, enxágüe com hexano grau pesticida e secagem ao ar (CETESB, 2001).

Quadro 1: Codificação das Amostras , Data, Ponto de Amostragem, Profundidade e Métodos de Coleta de Resíduo

Código da Amostra	Célula (C)	Localização dentro da célula (R)	Profundidade (P) de coleta no interior da massa de resíduo (m)	Data de coleta	Método de coleta
C1-R1	01	Centro	0,62	08/10/09	Trado holandês
C1-R2	01	Superior direito	2,15	20/10/09	Geoprobe®
C1-R3	01	Inferior direito	1,84	19/10/09	Geoprobe®
C1-R4	01	Superior esquerdo	1,28	20/10/09	Geoprobe®
C1-R5	01	Inferior esquerdo	0,51	08/10/09	Trado holandês
C2-R1	02	Centro	0,30	08/10/09	Trado holandês
C2-R2	02	Superior direito	Não coletado		
C2-R3	02	Inferior direito	1,10	19/10/09	Geoprobe®
C2-R4	02	Superior esquerdo	Não coletado		
C2-R5	02	Inferior esquerdo	Não coletado		
C3-R1	03	Centro	0,96	13/10/09	Trado holandês
C3-R2	03	Superior direito	Não coletado		
C3-R3	03	Inferior direito	2,30	16/10/09	Geoprobe®
C3-R4	03	Superior esquerdo	Não coletado		
C3-R5	03	Inferior esquerdo	1,31	19/10/09	Geoprobe®
C4-R1	04	Centro	0,60	13/10/09	Trado holandês
C4-R2	04	Superior direito	0,80	16/10/09	Geoprobe®
C4-R3	04	Inferior direito	Não coletado		
C4-R4	04	Superior esquerdo	1,82	16/10/09	Geoprobe®
C4-R5	04	Inferior esquerdo	1,12	16/10/09	Geoprobe®
C5-R1-P1	05	Centro	0,60	28/10/10	Geoprobe®
C5-R1-P2	05	Centro	0,64	28/10/10	Geoprobe®
C5-R2-P1	05	Superior direito	1,32	28/10/10	Geoprobe®
C5-R2-P2	05	Superior direito	1,30	28/10/10	Geoprobe®
C5-R3-P1	05	Inferior direito	1,25	28/10/10	Geoprobe®
C5-R3-P2	05	Inferior direito	1,23	28/10/10	Geoprobe®
C5-R4-P1	05	Superior esquerdo	1,10	28/10/10	Geoprobe®
C5-R4-P2	05	Superior esquerdo	1,07	28/10/10	Geoprobe®
C5-R5-P1	05	Inferior esquerdo	1,17	28/10/10	Geoprobe®
C5-R5-P2	05	Inferior esquerdo	1,20	28/10/10	Geoprobe®
C6-R1	06	Centro	0,90	06/10/09	Trado holandês
C6-R2	06	Superior direito	1,01	16/10/09	Geoprobe®
C6-R3	06	Inferior direito	1,16	16/10/09	Geoprobe®
C6-R4	06	Superior esquerdo	0,46	07/10/09	Trado holandês
C6-R5	06	Inferior esquerdo	0,39	07/10/09	Trado holandês
C7-R1	07	Centro	1,20	06/10/09	Trado holandês
C7-R2	07	Superior direito	0,31	07/10/09	Trado holandês
C7-R3	07	Inferior direito	0,50	01/10/09	Trado holandês
C7-R4	07	Superior esquerdo	0,27	07/09/09	Trado holandês
C7-R5	07	Inferior esquerdo	0,60	07/10/09	Trado holandês
RS-04	Mistura das amostras da primeira campanha de amostragem (células 1, 2, 3, 4, 6 e 7)				

*Conforme Figura 02

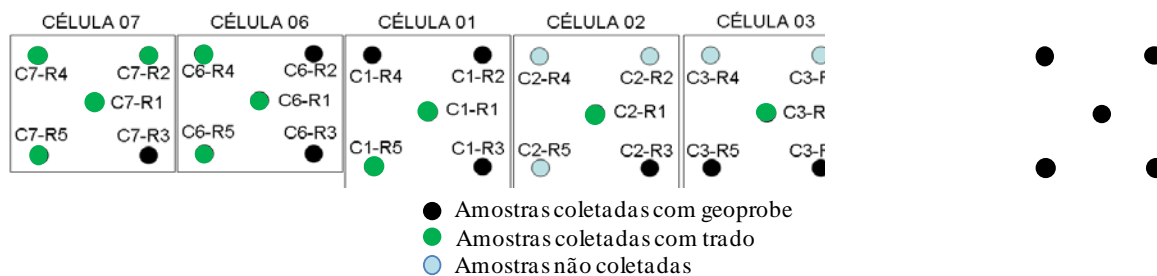


Figura 02: Pontos de amostragem de resíduos

Quadro 2: Codificação das Amostras, Data, Ponto de Amostragem, Profundidade e Métodos de Coleta de Solo

Codificação de Amostras	Ponto de Amostragem	Profundidade (m)	Data de coleta	Método de coleta
S-01	Dentro de condomínio	0,3-0,9	25/09/09	Trado holandês
S-02	Dentro de condomínio	0,3-0,6	25/09/09	Trado holandês
S-03	Dentro de condomínio	0,3-0,6	28/09/09	Trado holandês
S-04	Dentro de condomínio	0,3-0,9	28/09/09	Trado holandês
S-05	Próximo à célula 06	0,3-0,6	28/09/09	Trado holandês
S-06	Próximo à célula 02	0,3-0,6	28/09/09	Trado holandês
S-07	Próximo à célula 03	0,3-0,6	28/09/09	Trado holandês
S-08	Próximo à célula 05	0,3-0,6	28/09/09	Trado holandês
S-09	Próximo à célula 05	0,3-0,6	28/09/09	Trado holandês
PZ-02-P1	Próximo ao piezômetro 02	0,0-0,75	05/10/10	Geoprobe®
PZ-02-P2	Próximo ao piezômetro 02	0,75-1,5	05/10/10	Geoprobe®
PZ-02-P3	Próximo ao piezômetro 02	1,5-2,25	05/10/10	Geoprobe®

As amostras foram encaminhadas para dois laboratórios, um para a preparação das amostras para as análises e outro para a extração do HCH para a realização da análise química. Para a preparação das amostras para a realização das análises químicas, elas foram destorroadas, espalhadas em uma bandeja de inox, secas ao ar, destorroadas novamente, homogeneizadas e encaminhadas para o laboratório de análises químicas. No laboratório de análises químicas, de cada amostra foram coletadas alíquotas de 5g que foram colocados dentro de um cartucho (papel filtro dobrado em forma de um envelope) e dentro do cartucho foi injetado 10 microlitros de uma solução com o padrão. O cartucho foi colocado dentro de conjunto extrator "Soxhlet", usando acetona como solvente de extração, a extração ocorreu num período 08 horas em bateria de sebelin. Os extratos foram analisados em cromatógrafo gasoso da marca Varian, utilizando uma coluna cromatográfica com fase de polidimetilsiloxano e detector de captura de elétrons.

Os ensaios para obtenção de extrato lixiviado, segundo a NBR 10 005/04 foram realizados nas seguintes amostras de resíduo: C1-R2, C7-R1, RS-04, C5-R4-P1, C5-R4-P2, C5-R5-P1 e C5-R5-P2. Foram realizados também ensaios de obtenção de extrato solubilizado, segundo a NBR 10 006/04, nas seguintes amostras de resíduo: RS-04, C5-R5-P1 e C5-R5-P2. Para a amostra RS-04, com o intuito de analisar se o HCH é passível de volatilização, foi realizado dois procedimentos de lixiviação, os dois descritos na NBR 10.005/04, um para compostos voláteis no qual, durante o procedimento não ocorre a perda de compostos por volatilização e outro para compostos não voláteis,

Para o ensaio de lixiviação de compostos não voláteis e solubilização, a amostra foi seca ao ar, destorroadada à mão e peneirada em malha de 9,5 mm. Para a lixiviação de compostos não voláteis, foram pesadas 100g de amostra seca em um frasco de vidro borocilicato, e adicionados 2L de solução de extração nº 1, que consiste em 11,4 mL de ácido acético glacial, 128,6 mL de hidróxido de sódio e 1,8 L de água deionizada. O frasco foi colocado para agitar por 18 horas, em agitador rotativo, à 30 rpm. Em seguida, a amostra foi filtrada e equipamento de filtração com membrana filtrante de fibra de vidro de 0,8 µm de porosidade. O extrato lixiviado foi encaminhado para o laboratório de análise química para análise quanto a concentração de isômeros de HCH. Para o ensaio de solubilização foram pesados 250 g de amostra seca, em frasco de borocilicato e adicionados 1 L de água deionizada. O frasco foi agitado por 5 minutos em agitador rotativo à 30 rpm e ficou em repouso por

07 dias. Em seguida a amostra foi filtrada em equipamento de filtração com membrana filtrante de 0,45 µm de porosidade e o extrato solubilizado foi encaminhado para o laboratório de análises químicas para análise quanto à concentração de isômeros de HCH.

Para o ensaio de obtenção de extrato lixiviado de compostos voláteis, que foi realizado na amostra RS-04, o processo foi realizado utilizando a amostra úmida, para evitar a perda por volatilização durante a secagem. Foi pesado 25 g de amostra úmida e passada em peneira de 9,5 mm, transferida para um frasco denominado de ZHE (Zero Head Space) que consta de um cilindro de inox com um pistão na base e uma tampa com válvula de escape onde, através de uma pressão que é adicionada na base do cilindro, através de uma bomba de vácuo, fazendo com que o pistão suba e através da válvula de escape da tampa, que contém uma membrana filtrante de fibra de vidro de 0,8µm de porosidade, é retirado todo o ar contido dentro do cilindro para que assim possa ser evitada a perda de compostos voláteis durante o ensaio. Neste cilindro, além dos 25 g de amostra, também foram adicionados cerca de 500 mL da mesma solução de extração nº 1 já descrita, e o cilindro foi agitado em agitador rotativo, por 18 horas, à 30 rpm. Em seguida, aplicou-se pressão na base do cilindro, o extrato lixiviado foi coletado através de uma seringa e encaminhado para o laboratório de análises químicas para análise quanto a concentração de isômeros de HCH.

Todos os equipamentos e vidrarias utilizados no laboratório foram descontaminados seguindo os seguintes procedimentos: Lavagem com detergente Extran®, enxágue com água da torneira, enxágue com água deionizada, enxágue com acetona grau pesticida, enxágue com água deionizada, enxágue com hexano grau pesticida e secagem em estufa à 65°C.

RESULTADOS

CONCENTRAÇÕES DE ISÔMEROS DE HCH NAS AMOSTRAS DE RESÍDUO

A Tabela 1 apresenta as concentrações obtidas para os isômeros de HCH para as diferentes amostras coletadas nas células 01, 02, 03, 04, 06 e 07, bem como para a amostra RS-4. A Tabela 2 apresenta os resultados das concentrações de HCH obtidas para a célula 05. Visando estabelecer uma referência de concentração, adotou-se os valores orientadores (VOR) de intervenção para solo de uso residencial, estabelecidos pela EPA e adotados pela CETESB, 2005. Para todas as amostras analisadas, com exceção da amostra C3-R1 e do isômero δ-HCH, que não possui VOR, todos os demais isômeros, e demais amostras, apresentaram valores de HCH acima do VOR. Isto significa que este resíduo confere risco à saúde pública, periculosidade, toxicidade e risco ao meio ambiente se gerenciado de forma inadequada. Segundo a NBR 10 004, os resíduos que contêm substâncias como o lindano (γ-HCH), confere toxicidade aos resíduos e são classificados como resíduo Classe I – perigoso.

Tabela 1: Média de concentração de isômeros de HCH nas células (mg/kg)

CONCENTRAÇÕES DE HCH (mg/kg)																										
Subst.	VOR	AMOSTRAS																								
		Célula 01					Célula 02		Célula 03			Célula 04				Célula 06					Célula 07					RS-04
		R1	R2	R3	R4	R5	R1	R3	R1	R3	R5	R1	R2	R4	R5	R1	R2	R3	R4	R5	R1	R2	R3	R4	R5	
γ-HCH	0,07	83	1,2	0,5	2	6	1	13	ND	8	0,4	8	14	13	2	1	0,5	0,5	1	1	0,2	0,3	1	0,4	0,2	0,8
α-HCH	0,08*	2364	78	26	103	310	23	641	394	419	6	237	466	381	53	28	2	4	29	3	1	1	3	1	2	45,5
β-HCH	0,1	1655	26	29	27	40	8	99	38	160	19	100	129	649	15	7	1	1	19	3	4	1	1	1	1	23,3
δ-HCH	-	104	8	13	8	11	14	7	0,00	16	15	20	38	26	13	12	23	10	11	17	9	8	13	8	6	NA
Σ-HCH	0,27*	4206	113	68	140	367	46	760	432	603	40	365	647	1069	83	48	26	15	60	24	14	10	18	10	9	69,6

VOR – Valores Orientadores de Referência (CETESB, 2005); *Valores de referências definidos pela EPA; ND – Não Detectado; NA – Não Analisado

Tabela 2: Concentração de HCH em amostras de resíduos da célula 05 (mg/kg)

CONCENTRAÇÕES DE HCH (mg/kg)													
SUBSTÂNCIA	VOR	Amostras											
		Célula 05											
		C5-R1		C5-R2		C5-R3		C5-R4		C5-R5		C5-R6*	
		P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2
γ -HCH	0,07	32	36	6	92	2	32	36	21	24	5	29	61
α -HCH	0,1	2400	3300	658	890	299	2800	1987	405	1250	508	2020	4900
β -HCH	0,1	370	340	230	289	123	397	303	160	190	91	300	490
δ -HCH	-	53	30	23	37	15	56	ND	14	20	7	43	50
Σ -HCH	0,37	2855	3706	917	1308	439	3285	2326	600	1484	611	2392	5501

VOR – Valores Orientadores de Referência (CETESB, 2005); ND: Não Detectado; *Valores de referências definidos pela EPA; † Duplicata da amostra C5-R1

Analisando a variação da média de concentração apresentadas nas 07 células de contenção de resíduos, conforme apresentado na Figura 3, pode-se observar que a célula que apresentou maior concentração de HCH foi a célula 05, com uma média de 1463 mg/kg. A segunda célula com maior média de concentração de HCH foi a célula 01 (979 mg/kg), seguida da célula 04 (541 mg/kg), célula 02 (403 mg/kg) e célula 03 (359 mg/kg). As células 06 e 07 apresentaram uma grande queda na média de concentração de HCH com médias de 35 mg/kg na célula 06 e 12 mg/kg na célula 07. Este comportamento e variação de concentrações já foram obtidos por outros autores que analisaram contaminação de HCH (ABHILASH, 2008).

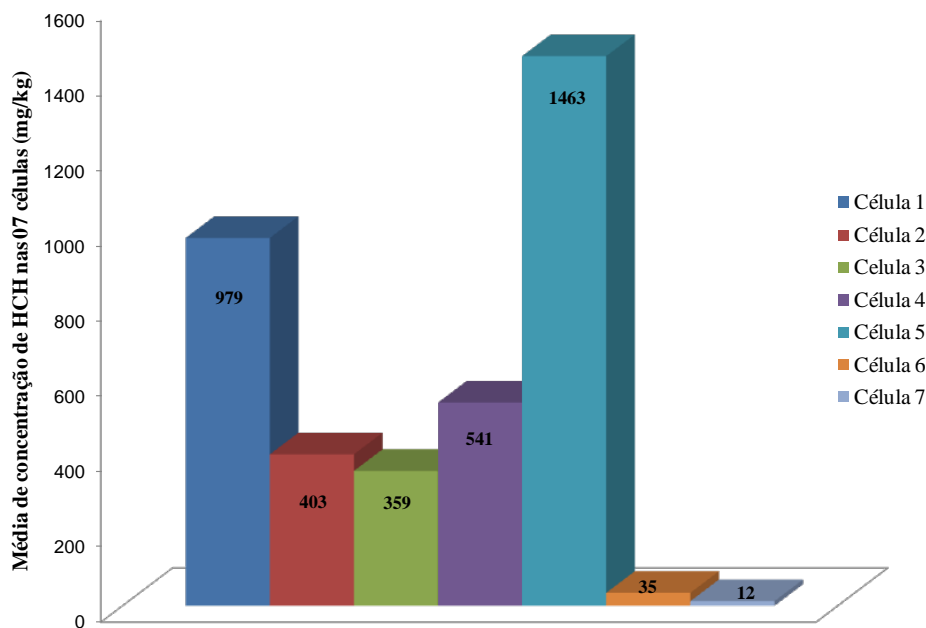


Figura 3: Valores médios da concentração de HCH nas 07 células de contenção de resíduos (mg/kg)

A Figura 4 apresenta as concentrações percentuais dos isômeros nas diferentes amostras obtidas por célula. Esta forma de representação visa identificar a distribuição e a contribuição dos diferentes isômeros nas diferentes amostras. Conforme pode-se observar, nas Figuras 4a), 04b), 04c), 04d), 04e), 04f) e 04g) o isômero que apresentou maior concentração foi o α -HCH, seguido do β -HCH, δ -HCH e γ -HCH para a maioria das amostras. As altas concentrações dos isômeros α -HCH pode ter ocorrido, pois, conforme já mencionado, o HCH-T era composto por 60-70% de α -HCH e, as altas concentrações do β -HCH, podem ser explicadas por, conforme Kinyamu (1998), este isômero ser o mais simétrico e estável, com menor grau de solubilidade e, portanto, o mais persistente na natureza.

As relativamente baixas concentrações de γ -HCH (porém, mesmo assim com valores acima do VOR) podem ter ocorrido, pois, além de ser um isômero com poucas concentrações no HCH-T, é o mais facilmente degradável (Feidieker, et. al., 1995). Este sofre a ação de luz ultravioleta e/ou de bactérias parece transformar-se, em certa

medida, em α -HCH (WHO, 2004). O δ -HCH é um isômero de difícil degradação, porém, de pouca presença no HCH-T, provavelmente em função disso, apresentou baixas concentrações em todas as células.

As duas únicas células que apresentaram um comportamento diferente das demais foram as 06 e 07, que apresentaram maiores concentrações de δ -HCH, seguido do α -HCH, β -HCH e por último o γ -HCH. Estas células foram às últimas a serem construídas (IPT, 2009).

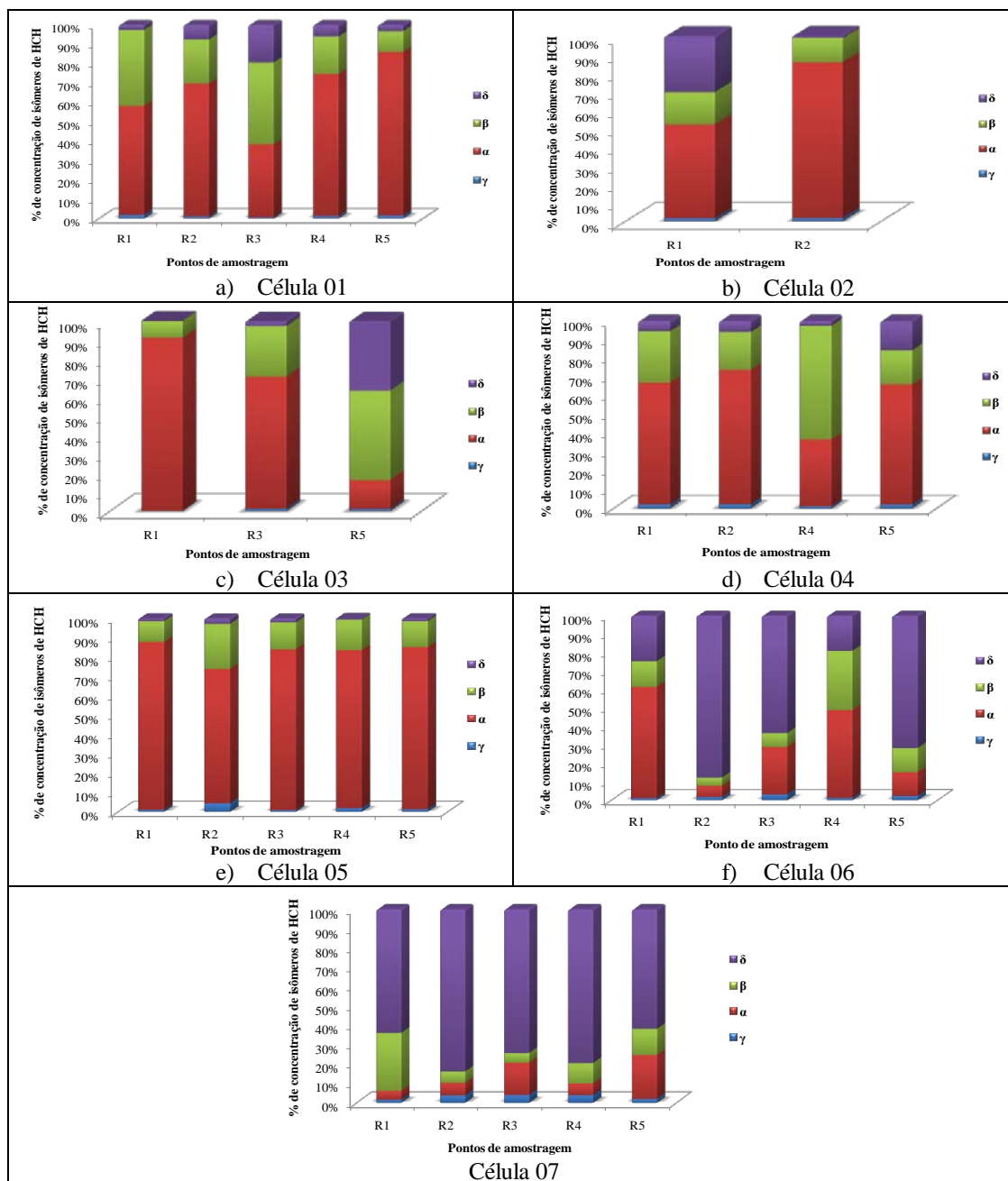
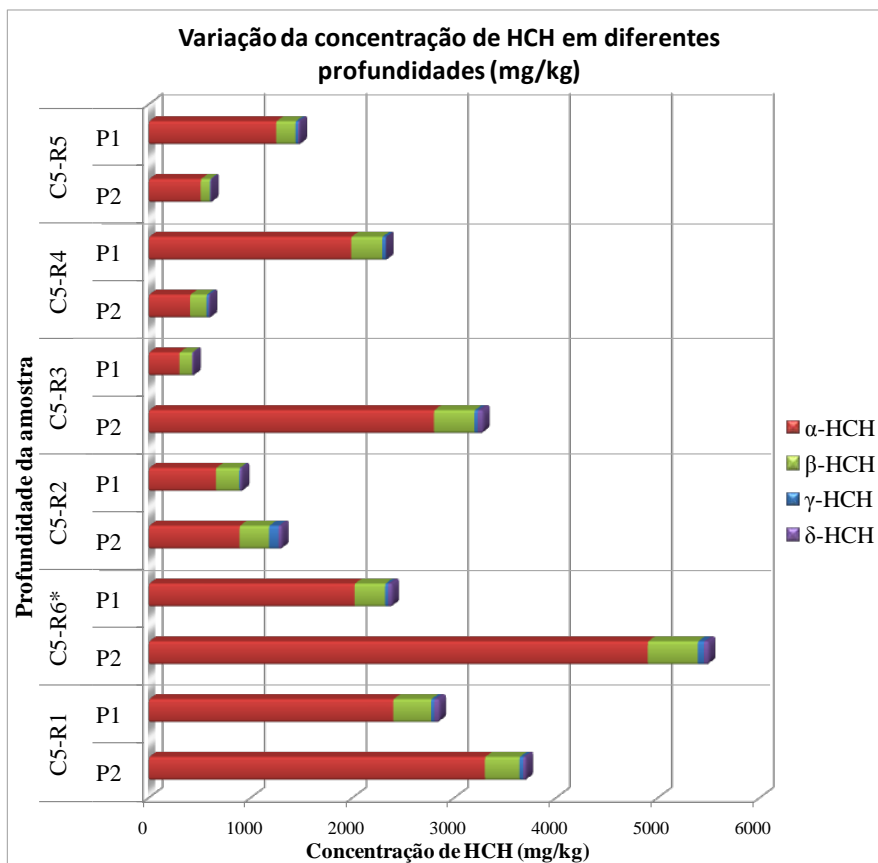


Figura 4: Percentual de concentração dos isômeros (α -HCH, β -HCH, γ -HCH e δ -HCH) nas amostras de resíduo por célula. a) Célula 01, b) Célula 02, c) Célula 03, d) Célula 04, e) Célula 05, f) Célula 06 e g) Célula 07

Quanto ao comportamento do HCH em diferentes profundidades, na maioria das amostras de resíduos, o HCH apresentou uma maior concentração com o aumento da profundidade. Apenas dois pontos de amostragem de resíduo (C5-R4 e C5-R5) apresentaram comportamento contrário. A diferença de comportamento entre os pontos de amostragem pode ter ocorrido em função das diferentes localizações entre um ponto e outro, pois, em campo, pode ser observado que a manta de PVC de proteção superficial da célula, na lateral direita da

célula, justamente onde encontram-se os pontos de amostragem C5-R2 e C5-R3 (Figura 2), aparentemente, encontra-se rachada; além disso, a célula 05 permanece, a maior parte do ano, totalmente alagada e, em função disso, pode ter ocorrido, com a constante presença da água dentro da metade direita da célula, uma infiltração de água e uma lixiviação do HCH para a fração sub-superficial da célula, não ocorrendo o mesmo, nas mesmas proporções, nos pontos localizados no lado esquerdo da célula. Se isto for verdadeiro, pode-se concluir que, em condições de encapsulamento, ou seja, sem a constante movimentação, entrada, infiltração e evaporação da água dentro da célula, o HCH não tende a se locomover para a fração subsuperficial, indicando que o HCH é um composto imóvel.



*C5-R6 – Duplicata da amostra C5-R1

Figura 5: Amostras de resíduo: variação de concentração de HCH e seus isômeros em diferentes profundidades (mg/kg)

CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SEGUNDO A NBR 10 004/04

Na Tabela 4 estão apresentadas as concentrações obtidas para os isômeros de HCH no ensaio de lixiviação, seguindo o procedimento para compostos não voláteis. Convém ressaltar que apenas para o lindano (γ -HCH) tem o limite máximo (LM) estabelecido para esse ensaio. As amostras que apresentaram (γ -HCH) acima do LM foram as amostras C5-R4-P2, C5-R5-P1 e C5-R5-P2 com valores que variaram entre 0,24 a 0,37mg/L. Contudo, foi detectado praticamente algum isômero de HCH em todos os extratos analisados (ver Σ).

Tabela 4: Concentração de HCH em ensaio de lixiviação de compostos não voláteis, segundo a NBR 10.005/04 (mg/L)

HCH	LM (mg/L)*	C7-R1 e duplicata (mg/L)		C1-R2 e duplicata (mg/L)		RS-04 e duplicata (mg/L)		C5-R4-P1 e duplicata (mg/L)		C5-R4-P2 e duplicata (mg/L)		C5-R5-P1 e duplicata (mg/L)		C5-R5-P2 e duplicata (mg/L)	
α	-	0,12	0,08	0,55	0,54	0,52	0,72	0,17	0,09	0,14	0,33	0,11	0,22	0,28	0,43
β	-	0,02	0,01	0,42	0,32	0,09	0,11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
δ	-	ND	ND	ND	ND	NA	NA	0,01	0,01	0,05	0,11	0,01	0,02	0,02	0,01
γ	0,200	0,00	0,00	0,17	0,16	0,00	0,01	0,19	0,02	0,27	0,37	0,24	0,37	0,36	0,33
Σ	-	0,15	0,09	1,14	1,02	0,61	0,84	0,37	0,12	0,46	0,8	0,36	0,62	0,66	0,77

* Limite Máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação – estabelecido pela NBR 10.004/04 (apenas para o isômero γ -HCH); ND – Não detectado; NA – Não analisado

Para o ensaio de solubilização, conforme pode ser observado na Tabela 5, todas as amostras analisadas ultrapassaram o limite máximo estipulado pela NBR 10 004/04 para o isômero γ -HCH. Dependendo das concentrações apresentadas na massa bruta, apesar do HCH ser um composto considerado de baixa solubilidade, o γ -HCH que, conforme ATSDR (2005), é o isômero mais solúvel dos demais isômeros de HCH, tende a solubilizar atingindo e ultrapassando os valores máximos estipulados pela norma.

Tabela 5: Concentração de HCH em ensaio de solubilização, segundo a NBR 10.006/04 (mg/L)

Substância	Limite máximo no extrato (mg/L)*	RS-04 e duplicata (mg/L)		C5-R5-P1 e duplicata (mg/L)		C5-R5-P2 e duplicata (mg/L)	
α-HCH	-	0,050	0,170	0,057	0,003	0,006	0,04
β-HCH	-	0,100	0,100	ND	ND	ND	ND
δ-HCH	-	0,004	0,005	0,027	0,002	0,0005	0,003
γ-HCH	0,002	0,003	0,004	0,022	0,006	0,016	0,053
Σ-HCH	-	0,157	0,279	0,106	0,011	0,023	0,095

* Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação – estabelecido pela NBR 10.004/04 (apenas para o isômero γ -HCH)

Para a amostra RS-04 foi realizado além do procedimento para substâncias não voláteis, o procedimento para voláteis. Comparando os resultados apresentados na Tabela 05 (ensaio de lixiviação de compostos não voláteis) com a Tabela 6 (ensaio de lixiviação de compostos voláteis) e observando-se a Tabela 7, conclui-se que não houve perda de HCH por volatilização. Contudo, para uma das duplicatas que foram analisadas conforme este procedimento, observa-se que no caso do isômero β -HCH, houve perda em relação às duplicatas ensaiadas conforme procedimento de extração de compostos não voláteis, o que pode indicar que este isômero é o mais propício a sofrer perda por volatilização.

Tabela 6: Concentração de HCH em ensaio de lixiviação de compostos voláteis, segundo a NBR 10.005/04 (mg/L)

Substância	Limite máximo no extrato (mg/L)*	RS-04 e duplicata (mg/L)	
α-HCH	-	ND	0,510
β-HCH	-	ND	0,130
δ-HCH	-	ND	0,008
γ-HCH	0,200	ND	0,008
Σ-HCH	-	-	0,656

* Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação – estabelecido pela NBR 10.004/04 (apenas para o isômero γ -HCH); ND – Não detectado

Tabela 7: Comparação de resultados de concentração de HCH em diferentes procedimentos de ensaios de lixiviação (compostos voláteis e não voláteis)

Substâncias	LM (mg/L)	LD	RS-04					
			Resultados para diferentes Procedimento de ensaio de lixiviação					
			Voláteis (mg/L)			Não Voláteis (mg/L)		
			Amostra mãe e duplicata		Média	Amostra mãe e duplicata		Média
α -HCH	-	0,003	<	0,510	<0,2565	0,520	0,720	0,620
β -HCH	-	0,005	<	0,130	<0,0675	0,090	0,110	0,100
γ -HCH	0,200	0,003	<	0,008	<0,0055	0,005	0,010	0,008
Σ -HCH	-	<0,011	<	0,648	<0,3295	0,000	0,615	0,728

* Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação – estabelecido pela NBR 10.004/04 (apenas para o isômero γ -HCH); <: Abaixo do Limite de Detecção

AMOSTRAS DE SOLO

Para as amostras de solo, coletadas no ano de 2009, conforme apresentado na Tabela 8, foi detectada a presença de HCH em todas elas, porém, apenas duas delas (S-01 e S-03) ultrapassaram os Valores Orientadores de Referência da qualidade (VOR) estipulados pela CETESB, 2005¹, para intervenção de áreas residenciais. As amostras que apresentaram maiores concentrações de HCH foram, na ordem: S-01, S-03, S-04 e S-07, S-08, S-09, S-05, S-06 e S-02.

Avaliando a variação na concentração de isômeros, conforme pode ser observado na Figura 6, a maioria delas apresentaram maiores concentrações do isômero δ -HCH, seguido pelo β -HCH, α -HCH e, por último, o γ -HCH.

Tabela 8: Concentração de HCH nas amostras de solo (mg/kg)

HCH	Concentrações de HCH (mg/kg)													
	VOR	Amostras									PZ-02			
		S-01	S-02	S-03	S-04	S-05	S-06	S-07	S-08	S-09	P1	P2	P3	Mt
γ	0,07	0,08	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,02	1,20	0,70	0,70	0,87
α	0,08*	0,21	0,02	0,04	0,02	0,00	0,01	0,03	0,02	0,03	0,07	0,06	0,05	0,06
β	0,1	0,60	0,01	0,18	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,03	ND	ND	ND	ND
δ	-	3,26	0,01	0,65	0,19	0,08	0,04	0,14	0,15	0,09	0,08	0,07	0,04	0,06
Σ	0,27*	4,14	0,05	0,88	0,21	0,08	0,06	0,21	0,20	0,16	1,35	0,83	0,79	0,99

VOR – Valores Orientadores de Referência (CETESB, 2005); *Valores de referências definidos pela EPA; ND – Não Detectado; †Média

¹ Nos casos de compostos não referenciados nos VOR da CETESB, foram utilizados valores de referência da USEPA – United States Environmental Protection Agency (Agência Americana de Proteção Ambiental), abril/2009

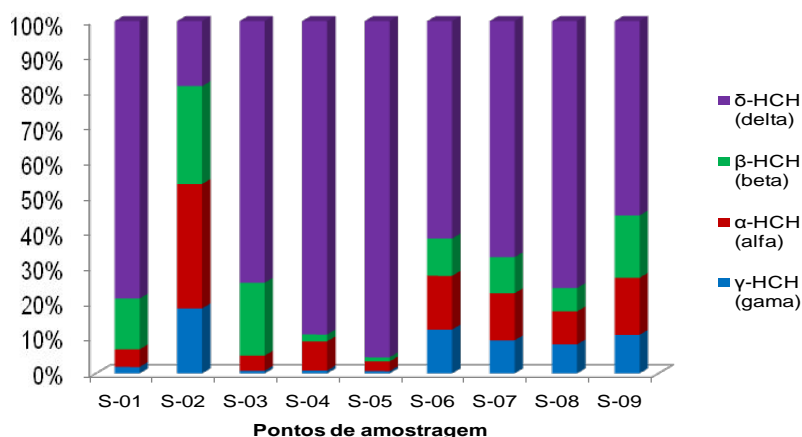


Figura 6: Porcentagem de concentração dos 04 diferentes isômeros de HCH nas amostras de solo

Para as amostras de solo coletadas na segunda campanha de amostragem, no ano de 2010, conforme pode ser observado na Tabela 8, prevaleceu a concentração do isômero γ -HCH chegando a apresentar concentrações acima do VOR. Os demais isômeros não ultrapassaram o VOR e a somatória de isômeros, devido à alta concentração de γ -HCH, ultrapassou o VOR. Quanto à variação de concentração de HCH em diferentes profundidades, conforme pode ser observado na Figura 7, existe uma maior concentração na fração superficial do solo, com diminuição dessa concentração nas frações subsuperficiais.

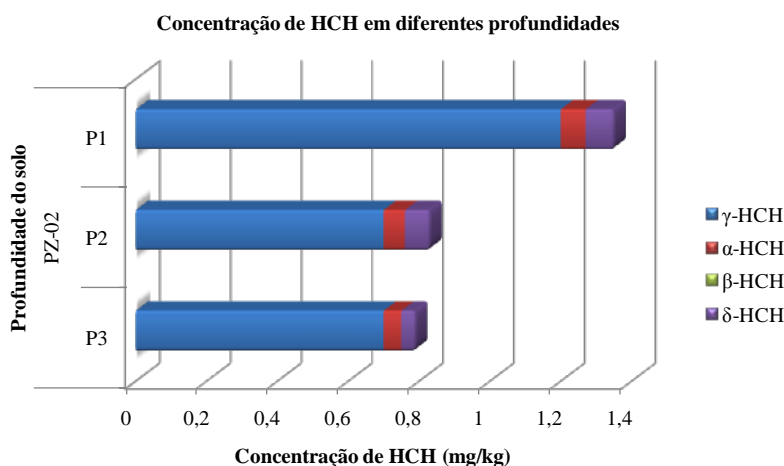


Figura 7: Amostras de solo: variação de concentração de HCH e seus isômeros em diferentes profundidades (mg/kg)

CONCLUSÕES

Conforme apresentado, nos estudos realizados foi detectada a existência de contaminação por HCH em todas as amostras de resíduos contidos dentro das células. Visando estabelecer uma referência de concentração, como não existem valores orientadores de concentração de HCH na massa bruta de resíduos, adotou-se os Orientadores de Referência da qualidade (VOR) de intervenção para solo de uso residencial, estipulados pela CETESB, 2005 e, em todas as amostras foram apresentadas concentrações acima do VOR. Através de ensaios de lixiviação e solubilização conforme NBR 10 005 e 10 006 foi confirmada a toxicidade dos resíduos e a possibilidade, mesmo que em pequenas quantidades, de ocorrer a lixiviação e a solubilização dos isômeros de HCH, especialmente do isômero γ -HCH, o mais solúvel e mais tóxico deles (ATSDR, 2005), podendo assim conferir risco ao meio ambiente e à saúde pública. Os ensaios também demonstraram que, seguido do γ -HCH, os isômeros que tendem a lixiviar e solubilizar com maior facilidade são o δ -HCH, α -HCH e por último o β -HCH.

Para as amostras de solo analisadas, elas apresentaram concentrações de HCH inferiores aquelas encontradas nas amostras de resíduos. Porém, cinco delas foram consideradas contaminadas por HCH, ou seja, com concentrações acima dos VOR estipulados pela CETESB, 2005. Diferentemente da maioria das amostras de resíduo, que apresentaram maiores concentrações de α -HCH e β -HCH, as amostras de solo apresentaram maiores concentrações dos isômeros γ -HCH ou do δ -HCH.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABHILASH P.C.; SINGH N. (2008) Distribution of hexachlorocyclohexane isomers in soil samples from a small scale industrial area of Lucknow, North India, associated with lindane production. *Chemosphere*, v. 73, p.1011–1015.
2. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASES E REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for nickel. Atlanta, 2005.
3. ALMEIDA, N. F.; et. al.; Química dos Pesticidas; pgs. 34 a 44; Edição do Fundo de Pesquisa do Instituto Biológico de São Paulo; 1962
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT ISO 10004 – Resíduos Sólidos – Classificação, NBR 10004, 2004.
5. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT ISO 10005 – Procedimentos para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, NBR 10005, 2004.
6. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT ISO 10006 – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, NBR 10006, 2004.
7. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT ISO 10007 – Amostragem de resíduos sólidos, NBR 10007, 2004.
8. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Manual de gerenciamento de áreas contaminadas. São Paulo, 2001.
9. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea no Estado de São Paulo. São Paulo, 2005.
10. CONCHA-GRAÑA E., TUERNES-CAROU M.I., MUNIATEGUI-LORENZO S., LÓPEZ-MAHÍA P., PRADA-RODRÍGUEZ D. & FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ E. (2006) Evaluation of HCH isomers and metabolites in soils, leachates, river water and sediments of a highly contaminated area. *Chemosphere*, v.64, p.588–595.
11. DOMINGUEZ, L. A. E.; Determinação de Focos Secundários de Contaminação por Hexaclorociclohexano no Solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias (RJ); Fundação Oswaldo Cruz; Rio de Janeiro-RJ, 2001.
12. DUAN L., ZHANG N., WANG Y., ZHANG C., ZHU L. & CHEN W. (2008) Release of hexachlorocyclohexanes from historically and freshly contaminated soils in China: Implications for fate and regulation. *Environmental Pollution*, v. 156, p.753–759.
13. FEIDIEKER, D., et al. Field-scale investigations on the biodegradation of chlorinated aromatic-compounds and HCH in the subsurface environment. *Journal of Contaminant Hydrology*, v.19, n. 2, p. 145-169, 1995.
14. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (IPT), Desenvolvimento de alternativas tecnológicas para tratamento do solo e da água subterrânea, contaminados com HCH (hexaclorociclohexano), na área do Bota-fora situado à Rua Cápua, Santo André, SP. Relatório nº 115053-205, pgs. 06 e 26. São Paulo, 2009
15. INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans Volume 87: Inorganic and organic lead compounds. Lyon, 2006
16. KINYAMU, J. K., et al. Levels of organochlorine pesticides residues in milk of urban mothers in Kenya. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v.60, n. 5, p. 732-738, 1998.
17. LI Y.F. (1999) Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in the Environment: From 1948 to 1997. *Science of the Total Environment*, v.232, n. 3, p.121-158.
18. SSC; Secretariat of the Stockholm Convention, Draft Risk Profile for alpha-hexachlorocyclohexane. POPs Review Committee, Geneva, 2007.
19. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Regional Screening Levels (Rsl) For Chemical Contaminants At Superfund Sites. Abril, 2009.
20. WALKER, K. et. al.; Factors Influencing the Distribution of Lindane and Other Hexachlorocyclohexanes in the Environment; *Environmental Science & Technology*, Vol. 33, nº 24; Washington, EUA; 1999
21. WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO – Lindane in Drinking - water; Geneva, EUA, 2004. [

22. WILLET, K. L.; et. al.; Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers. *Environ Sci. Technol* 32:2197-2207
23. ZHANG L., DONG L., SHI S., ZHOU L., ZHANG T. & HUANG Y. (2009) Organochlorine pesticides contamination in surface soils from two pesticide factories in Southeast China. *Chemosphere*, v. 77, p.628–633.