

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	v
RESUMO.....	1
ABSTRACT	3
1- INTRODUÇÃO	5
1.1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS	5
1.2 – OBJETIVOS	6
1.3 – LOCALIZAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DA ÁREA	7
1.4 - HISTÓRICO DA FÁBRICA DE IMUNIZANTES PARA MADEIRA	9
2- CARACTERÍSTICAS FISIAGRÁFICAS	11
2.1 – CLIMA	11
2.2 – SOLOS	12
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1 - ESTUDO ANTERIOR NA ÁREA	14
3.2 - CONTAMINANTES PRINCIPAIS.....	15
3.2.1 – Endossulfam	15
3.2.1.1 – Introdução.....	15
3.2.1.2 – Limite de potabilidade e valores de ingestão diária aceitável	16
3.2.1.3 – Ocorrência e comportamento no solo e na água.....	17
3.2.1.4 – Exposição	19
3.2.1.5 – Toxicologia.....	20
3.2.2 – Heptacloro	21
3.2.2.1 – Introdução.....	21
3.2.2.2 – Limites de potabilidade e valor de ingestão diária aceitável	22
3.2.2.3 – Ocorrência e comportamento no solo e na água.....	22
3.2.2.4 – Exposição	23
3.2.2.5 – Toxicologia.....	25

3.2.3 – DDT.....	24
3.2.3.1 – Introdução.....	24
3.2.3.2 – Limite de potabilidade e valor de ingestão diária aceitável.....	25
3.2.3.3 – Ocorrência e comportamento no solo e na água.....	26
3.2.3.4 – Exposição.....	27
3.2.3.5 – Toxicologia.....	27
4- CONTEXTO GEOLÓGICO E HIDROGEOLÓGICO.....	29
4.1 - GEOLOGIA REGIONAL.....	29
4.2 – HIDROGEOLOGIA REGIONAL	30
5 - MÉTODOS E TÉCNICAS EMPREGADOS	32
5.1 - TRABALHOS DE CAMPO	32
5.1.1 - Estudo da zona insaturada	32
5.1.2 - Caracterização do Aquífero livre	34
5.1.3 - Estudo da água freática	34
5.2- TRABALHOS DE LABORATÓRIO.....	36
5.2.1- Análises de sedimentos.....	36
5.2.2- Análises da água freática	36
5.3 - TRATAMENTO DOS DADOS	37
6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
6.1 - CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA E HIDROGEOLÓGICA DA ÁREA DE ESTUDO	39
6.1.1 - Geologia local.....	39
6.1.2 - Hidrogeologia local.....	44
6.2 – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA ZONA INSATURADA.....	47
6.3 – ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA FREÁTICA.....	50
6.4 – ANÁLISES PARA COMPOSTOS ORGANOCLORADOS.....	60
6.4.1 – Solo.....	60
6.4.2 – Água freática	66
6.4.2.1 – Ocorrência de endossulfam	66
6.4.2.2 – Ocorrência de DDT	69
6.4.2.3 – Ocorrência de Heptacloro.....	70
7 – CONCLUSÕES.....	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que estiveram envolvidos direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

Obrigada ao proprietário da fábrica desativada de imunizantes e ao dono do sítio vizinho à mesma, por terem permitido o acesso às áreas. Agradeço ainda ao Sr. Jaílson, caseiro do sítio, pela receptividade e por facilitar meu trabalho de campo.

Agradeço ao CNPq, pela concessão de bolsa de estudo e ao FUNTEC-SECTAM, que deu suporte financeiro a este trabalho.

Obrigada ao Instituto Evandro Chagas, nas pessoas do geólogo Edílson Brabo e Rosivaldo, pelo apoio na realização das análises para organoclorados.

Obrigada a prof^a. Dr^a Eliene Lopes de Souza pela orientação desta dissertação.

Agradeço ao prof. Dr. Ricardo Figueiredo (Embrapa Amazônia Oriental) e prof^a. Dr^a Maria Eugênia Boscov (USP), por aceitarem o convite de participar da banca examinadora e por suas sugestões.

Obrigada aos técnicos do Centro de Geociências Leila Hanna, Natalino Siqueira e Antônio Aguiar, pelo auxílio nas análises físico-químicas de água e a João Lopes e Walmeire de Melo, pelas análises sedimentológicas e mineralógicas, respectivamente.

Agradeço ao geólogo Dr. Antônio Tancredi, pelo auxílio nos testes de infiltração e de aquífero. Agradeço ainda sua constante disposição para tirar dúvidas e conversar sobre hidrogeologia.

Agradeço ao prof. Dr. Netuno Villas (UFPA), por sua amizade, paciência em ajudar na tradução de textos técnicos e por ter facilitado meu acesso a cadastros da SECTAM.

Muito obrigada à geóloga e amiga Elem Cristina Lopes, pela ajuda nos trabalhos de campo e conversas “hidrogeológicas” ou não. Muito abrigada também aos geólogos Charles Carvalho e Anderson Fabrício Tocantins, pela amizade e bom humor, que certamente tornaram os trabalhos de campo muito mais agradáveis.

Muito obrigada à geóloga Dr^a Natalina Cabral (CPRM), pelo apoio moral e intelectual durante o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também ao geólogo Ms. Carlos Augusto de Medeiros Filho (CVRD), a Nathália Maíra Cabral de Medeiros e Antônio Carlos Cabral de Medeiros, pela inestimável amizade e energia positiva.

Agradeço aos geólogos e amigos de pós-graduação Érika Viana, Fhábio Pinheiro, Fabrício Dias, Francisco Ribeiro e Aderson Lima, pela amizade e ajuda em várias etapas desta dissertação. Obrigada ao geólogo Luiz Cláudio da Costa, pelo carinho e demonstrações de amizade.

Obrigada aos amigos Cleyton Carneiro, Maria Carolina Miranda, Elem Cristina Lopes e Poliana Gualberto, pela agradável convivência durante os cinco anos do curso de graduação em geologia, às farras, brincadeiras, conversas sérias, equipes de campo, aniversários surpresas e amizade.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1 – Ortofoto mostrando área de estudo e adjacências.....	8
Figura 2 – Localização esquemática da área de trabalho.....	9
Figura 3 - Temperatura máxima, média e mínima em Belém (1961-1990).....	11
Figura 4 – Distribuição média mensal da precipitação pluviométrica na região de Belém (1961-1999).....	12
Figura 5 – Balanço hídrico climático para a região de Belém (1961 a 1990).....	12
Figura 6 – Coluna litoestratigráfica do Nordeste do Pará.....	30
Figura 7: Perfil construtivo dos poços P1 e P2.....	33
Figura 8: Esquema ilustrando as variáveis envolvidas no cálculo da condutividade hidráulica de solos.....	34
Figura 9 – Localização esquemática dos pontos de amostragem.....	35
Figura 10 – Gráfico ilustrando a tendência granodrecrescente ascendente dos sedimentos do perfil do Poço1.....	40
Figura 11 – Gráfico ilustrando a tendência granodrecrescente ascendente dos sedimentos do perfil do Poço2.....	41
Figura 12 – Seção geológica.....	42
Figura 13 – Difratograma da amostra P1-A.....	43
Figura 14 – Difratograma da amostra P1-G.....	43
Figura 15 – Gráfico rebaixamento x tempo.....	44
Figura 16 – Ortofoto mostrando o sentido do fluxo subterrâneo.....	46
Figura 17 – Variações dos valores de pH nos poços de monitoramento.....	51
Figura 18 – Variações dos valores de CE nos poços de monitoramento.....	55
Figura 19 – Variações dos valores de Eh nos poços de monitoramento.....	55
Figura 20 – Concentrações de oxigênio dissolvido nos poços de monitoramento.....	56
Figura 21 – Variações das concentrações de amônio nos poços de monitoramento.....	57
Figura 22 – Variações das concentrações de nitrato nos poços de monitoramento.....	57
Figura 23 – Variação das concentrações de sulfato nos poços de monitoramento.....	58
Figura 24 – Variação das concentrações cloreto nos poços de monitoramento.....	58

Figura 25 – Variação das concentrações de bicarbonato nos poços de monitoramento.....	59
Figura 26 – Localização esquemática dos pontos de amostragem de solo.....	61
Figura 27 – Localização esquemática dos pontos de amostragem de água.....	66

TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do endossulfam, isômeros α , β e sulfato de endossulfam.....	16
Tabela 2 – Limites de potabilidade para o endossulfam.....	17
Tabela 3 – Propriedades físicas e químicas do heptacloro.....	21
Tabela 4 – Limites de potabilidade para o heptacloro.....	22
Tabela 5 – Propriedades físicas e químicas dos principais isômeros do DDT.....	25
Tabela 6 – Limites de potabilidade o DDT.....	26
Tabela 7: Resultado das análises granulométricas do perfil 1.....	39
Tabela 8: Resultado das análises granulométricas do perfil 2.....	40
Tabela 9: Valores de condutividade hidráulica para alguns materiais geológicos.....	43
Tabela 10 – Resultado das análises físico-químicas nos perfis P1 e P2.....	49
Tabela 11 – Capacidade de troca catiônica de alguns constituintes da fração argila em solos.....	50
Tabela 12 – Valores máximos de pH, CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$), amônia, nitrato, sulfato, cloreto, sódio, potássio, cálcio, magnésio e bicarbonato (todos em mg/L), obtidos neste estudo e nos principais trabalhos desenvolvidos em Belém-PA, e padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria 518 do Ministério da Saúde, para essas substâncias.....	52
Tabela 13 – Resultados das medidas de nível estático (m), pH, condutividade elétrica (C.E. em $\mu\text{S}/\text{cm}$), oxigênio dissolvido (O_2 em mg/L) e temperatura (T em $^{\circ}\text{C}$), e análises de NH_3^+ , NO_3^- , sulfato (SO_4^{2-}), cloreto (Cl^-) e alcalinidade total (ppm HCO_3^-) em mg/L.....	53
Tabela 14 – Resultado das análises de organoclorados em solo (mg/Kg), para profundidades de 0 – 10 cm.....	61
Tabela 15 – Comportamento das concentrações de endossulfam e DDT no solo (mg/kg), com a profundidade (cm).....	62

Tabela 16 –Valores de intervenção para solos superficiais (Canadá) em área residencial que utiliza água subterrânea para consumo e para o Estado de São Paulo, em áreas residenciais, agrícolas de máxima proteção e industriais.....	64
Tabela 17 – Resultados das análises de água para os compostos endossulfam, DDT e heptacloro ($\mu\text{g/L}$).....	67
Tabela 18 – Índice GUS para os compostos endossulfam, DDT e heptacloro.....	69

RESUMO

Imunizantes químicos à base de compostos organoclorados são amplamente utilizados pelas indústrias madeireiras da Região Metropolitana de Belém (RMB) para a preservação de madeira. Devido ao elevado potencial de contaminação ambiental e persistência desses produtos, realizou-se, no município de Ananindeua (RMB), na área desativada (há sete anos) de uma fábrica de imunizantes para madeira, um estudo visando avaliar a qualidade do solo e da água freática local. Em água, realizaram-se análises para endossulfam, heptacloro e DDT, além de outros organoclorados. Foram ainda analisados NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , além de medidas *in situ* de pH, condutividade elétrica e O_2 dissolvido. As amostras foram coletadas em 6 poços de monitoramento (sendo dois de abastecimento), durante cinco meses, distribuídos entre o período chuvoso (abril e maio/2004), seco (agosto e setembro/2004) e início do período chuvoso (janeiro/2005). Todos os poços monitorados captam água do Aquífero Barreiras. Em amostras de sedimentos da zona insaturada realizaram-se análises para compostos organoclorados, físico-químicas (pH, matéria orgânica e cátions trocáveis), granulométricas e mineralógicas. Os sedimentos, classificados como areia fina a média, são compostos predominantemente por quartzo e caulinita. Possuem pH ácido (4,6 a 5,1), baixa capacidade de troca de cátions (5,3 meq/100g) e baixos teores de matéria orgânica (1,2–0,03 %). As águas estudadas possuem características físico-químicas alteradas em relação aos padrões estabelecidos para as águas do Aquífero Barreiras, sem indícios de contaminação. Os valores máximos de pH (5,6), CE ($128 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e nitrato ($26 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) são próximos dos máximos encontrados em áreas com influência de resíduos domésticos, no município de Belém/PA. Não foram observadas, na maioria dos poços, mudanças significativas nos valores e concentrações dos parâmetros, durante os períodos de amostragem. Quanto aos compostos organoclorados, em água, os resultados das análises foram positivos para endossulfam e DDT, na área desativada da fábrica, e heptacloro, a jusante de uma pequena parte ativa da mesma. Diferente dos demais parâmetros analisados, os teores de endossulfam variaram significativamente com a sazonalidade. O teor médio de endossulfam total obtido na estação seca ($0,71 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) foi aproximadamente 3,7 vezes superior ao da estação chuvosa ($0,19 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Esses teores são consideravelmente mais elevados que os recomendados pela Resolução nº 357 do CONAMA para águas Classe 1 ($0,056 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), porém muito inferiores ao valor máximo permitido pela portaria 518 do Ministério da Saúde ($20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),

para águas de consumo humano. O DDT, detectado apenas no último mês de amostragem ($0,063 \mu\text{g.L}^{-1}$), também está presente em concentração muito superior à permitida pelo CONAMA ($0,002 \mu\text{g.L}^{-1}$) e inferior ao valor máximo permitido pela portaria 518 ($2 \mu\text{g.L}^{-1}$). Os teores de heptacloro foram em média $0,11 \mu\text{g.L}^{-1}$ no período seco e de $0,009 \mu\text{g.L}^{-1}$ no início do período chuvoso (janeiro/2005). No período seco suas concentrações também são superiores às permitidas pelas portarias vigentes (portaria 518: $0,03 \mu\text{g.L}^{-1}$; CONAMA: $0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$). Assim como o endossulfam, os teores de heptacloro diminuiram cerca de duas vezes no período chuvoso. Observa-se que as concentrações dos organoclorados são influenciadas pelas variações sazonais, com os maiores teores detectados no período seco. No solo, detectou-se DDT e endossulfam nas proximidades dos poços contaminados, com teores variando, respectivamente, de $0,314$ a $0,011 \text{ mg.Kg}^{-1}$ e $0,161$ e $0,002 \text{ mg.Kg}^{-1}$, diminuindo com a profundidade. Tanto os teores de DDT quanto os de endossulfam estão abaixo dos valores de intervenção estabelecidos para o Estado de São Paulo (1 mg.Kg^{-1} para DDT) e no Canadá ($2,2 \text{ mg.Kg}^{-1}$ para DDT e $0,18 \text{ mg.Kg}^{-1}$ para endossulfam). As diferenças entre as características físico-químicas das águas estudadas e o padrão regional das águas do Barreiras se devem provavelmente à influência de fatores antrópicos, já que a área de estudo está inserida em uma área com condições precárias de saneamento. Não foi observada nenhuma relação entre o comportamento dos compostos organoclorados e os parâmetros físico-químicos analisados. A pequena espessura da zona não-saturada na área (6 - 1m), bem como suas características físico-químicas e sedimentológicas, não oferecem uma barreira eficaz à entrada de substâncias no aquífero livre. Apesar de o estudo ter se desenvolvido na parte desativada da fábrica, constatou-se que nessa área e adjacências a água do aquífero livre e o solo estão localmente contaminados por endossulfam, DDT e heptacloro, substâncias provenientes da antiga atividade ali desenvolvida. A produção dos imunizantes para madeira na área de estudo oferece risco ao meio ambiente, devido à elevada toxicidade e persistência das substâncias envolvidas em sua fabricação. Como o fluxo da água subterrânea está na direção das residências, a população vizinha à área, que consome água captada do aquífero livre, pode estar exposta aos organoclorados manipulados na fábrica. Recomenda-se que em estudos subsequentes a água e o solo dessa área residencial sejam monitorados e que alguns produtos de degradação, como o sulfato de endossulfam e endossulfam diol, sejam analisados.

ABSTRACT

Chemicals products synthesized from chlorinated organic compounds are widely used as insecticides by the lumber industries of the Metropolitan Region of Belém (MRB). Due to the elevated potential of environmental contamination and the persistence of these products where disposed, a study was carried out in an abandoned chemical plant in the city of Ananindeua with the purpose of evaluating the quality of the local soil and groundwater. Water samples were analysed for endosulfan, heptachlor and DDT, in addition to other organochlorines. These samples were collected in 6 monitoring wells in April and May 2004 (rainy season), August and September 2004 (dry season) and January 2005 (beginning of the rainy season). Analyses of sediment samples of the unsaturated zone involved organochlorine concentrations, grain size, mineral composition and physico-chemical parameters (pH, organic matter and cation-exchange). The sediments, classified as fine to medium-grained sand, are predominantly composed of quartz and kaolinite. They presented acid pH (4.6 to 5.1), low cation-exchange capacity (5,3 meq/100g) and low organic matter amounts (0,03 to 1,2 %). In the water samples, endosulfan and DDT were detected, but heptachlor was present only in a small farm in the vicinity of the chemical plant. The average content of total endosulfan in the dry station (0,71 μ g/L) was approximately four times higher than that for the rainy season (0,19 μ g/L). Heptachlor concentrations averaged 0,11 μ g/L in the dry period and 0,009 μ g/L in the beginning of the rainy period, whereas DDT was detected only in the last month of sampling (0,063 μ g/L). Both endossulfam and heptachlor decreased to about half values in the rainy period. Concentrations of the organochlorines are influenced by the seasonal variations, the higher concentrations being observed in the dry period. Close to contaminated wells, the soil showed concentrations of DDT and endosulfan that decreased with depth, ranging from 0,314 to 0,011 mg/Kg and from 0,161 to 0,002 mg/Kg, respectively. The thickness of the unsaturated zone in the area (1 to 6m) as well as its physico-chemical and sedimentological characteristics do not act as an efficient barrier to the contaminant entrance in the unconfined aquifer. Although this study was greatly focused in the abandoned part of the plant, high (dangerous) levels of endosulfan, DDT and heptachlor were only found in the water of the unconfined aquifer and the soil of neighboring sites to where they migrated. Insecticide production in the study area offers risk to the environment, due to the high toxicity and chemical stability of many substances used in its manufacture. As the groundwater flows toward

a significant number of houses constructed near the plant, the population that consumes water from the unconfined aquifer are susceptible to be exposed to the organochlorines used in the chemical plant. It is recommended therefore that in subsequent studies the water and the soil of the residential area should be monitored and that other degradation products as endosulfan sulfate and endosulfan diol should be also analyzed.

1- INTRODUÇÃO

1.1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A contaminação dos recursos hídricos é um dos mais sérios problemas ambientais da atualidade, especialmente quando se trata de águas subterrâneas, já que os custos com remediação são em geral elevados, o que muitas vezes inviabiliza o processo. No Brasil, diversos estudos abrangendo avaliação ambiental e de qualidade de águas e solo vêm sendo desenvolvidos, principalmente porque cada vez mais o abastecimento parcial ou integral de diversas cidades e municípios se faz a partir da captação de água subterrânea (Alexandre 1996, Cunha 1997, Gomes *et al* 2001, Ferracini *et al* 2001).

Pesquisas envolvendo contaminação de águas e solos por pesticidas, principalmente organoclorados, vêm sendo desenvolvidas nos últimos anos em todo o mundo, principalmente em áreas agrícolas, onde o ambiente está mais suscetível à contaminação devido às repetidas aplicações do produto nas culturas (Urano & Murata 1985, Dores & De-Lamonica-Freire 2001, Rice *et al* 2002, Kobayashi *et al* 2004). Em áreas urbanas, os principais problemas envolvendo contaminação por pesticidas estão relacionados à fabricação e manipulação dessas substâncias. Ao longo da história, vários são os casos de contaminação em massa proveniente de acidentes em fábricas de pesticidas ou de áreas já desativadas, que posteriormente são ocupadas por pessoas que fazem uso do solo e água contaminados (Sánchez 2001).

Em uma fábrica, localizada na cidade de Ananindeua (Região Metropolitana de Belém-PA), desde 1982 são manipulados compostos organoclorados utilizados na fabricação de imunizantes para madeira. Em 1999, parte da área dessa empresa foi vendida para a implantação de uma fábrica de água sanitária. Devido ao elevado potencial de contaminação ambiental e persistência dos organoclorados, e ao fato do novo proprietário ter permitido o livre acesso à área, realizou-se na parte que mudou de atividade industrial um estudo visando avaliar a qualidade do solo e da água freática, já que grande parte dos moradores vizinhos a essa área se auto-abastece da água captada do aquífero livre, mais suscetível à contaminação.

Os imunizantes de madeira são muito utilizados por indústrias madeireiras locais, uma vez que a aplicação de produtos químicos aumenta a resistência da madeira à ação de organismos deterioradores. Esses produtos se caracterizam essencialmente por apresentarem alta toxicidade a organismos xilófagos (cupins e brocas), estabilidade química e resistência a perdas por

evaporação e/ou lixiviação, além de baixos custos, que asseguram a competitividade da madeira preservada em relação a outros materiais (O que..., 2003).

Quando expostos a esse tipo de substância, os seres vivos a absorvem em diferentes graus. Os níveis do organoclorado no organismo dependerão de diversos fatores como o grau e tempo de exposição, a natureza do pesticida x espécie animal x habilidade e a velocidade de metabolização e de excreção, dentre outros (Castro & Palermo Neto 1987). Em curto prazo, a exposição oral a produtos contaminados causa desde elevação de temperatura, passando por náuseas e vômito, até convulsões e problemas no sistema nervoso. Em longo prazo, verificam-se danos mais sérios como edema pulmonar, abortos, problemas de reprodução e até câncer.

Os organoclorados são pouco biodegradáveis e permanecem em ambientes aquáticos e terrestres por muitos anos (Aly & Badawy 1984), sendo causadores de poluição ambiental. Atualmente, em muitas cidades os órgãos de proteção ambiental necessitam cada vez mais de informações científicas para tomar como base e justificar suas decisões. Conseqüentemente, há necessidade do desenvolvimento de estudos enfocando o potencial de contaminação desses produtos.

1.2 - OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é avaliar a qualidade do solo e da água freática na área desativada de uma fábrica de imunizantes para madeira, bem como sua adjacência. Tem como objetivos específicos:

- Estabelecer características hidrodinâmicas importantes do aquífero livre, como transmissividade e condutividade hidráulica;
- Determinar o sentido de fluxo da água subterrânea da área;
- Determinar características químicas (pH, capacidade de troca de cátions, teor de matéria orgânica e íons dissolvidos), sedimentológicas (teor de argila) e mineralógicas da zona insaturada;
- Avaliar a distribuição das substâncias endossulfam, heptacloro e DDT no perfil do solo, de acordo com as características deste;
- Avaliar o potencial de contaminação da área para o meio ambiente.

1.3 – LOCALIZAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DA ÁREA

O trabalho foi desenvolvido na área desativada de uma fábrica de imunizantes para madeira (Fig.1), atualmente produtora de água sanitária, e em um sítio, situado a jusante da parte ativa da fábrica (Fig. 2), localizados no município de Ananindeua (região metropolitana de Belém-PA). O principal acesso se dá pela rodovia BR-316.

Após 15 anos de funcionamento, em 1999, parte da área da fábrica de imunizantes foi vendida para a implantação de uma fábrica de água sanitária, ainda em funcionamento. De acordo com informações obtidas com o novo proprietário, na produção da água sanitária manipula-se, além de água deionizada, Na_2CO_3 , NaCl e cloro.

Conforme ilustrado na figura 1, as fábricas estão inseridas em um espaço residencial. Trata-se de uma área de ocupação desordenada, onde se observa que a maioria dos moradores se auto-abastece de poços rasos, que captam água do aquífero livre. Não há sistema de esgoto sanitário e a maioria das fossas está localizada próximo dos poços de abastecimento. Água utilizada para lavagem de roupas, louças ou para banho frequentemente é despejada na superfície do terreno, se infiltrando facilmente, devido à constituição predominantemente arenosa do mesmo. As características aqui descritas são muito semelhantes às observadas em várias outras áreas de Belém e arredores, que sofreram um rápido e desordenado processo de ocupação urbana (Araújo 2001, Pinheiro 2001, Anjos *et al.* 2002, Souza & Anjos 2004, Cabral 2004).

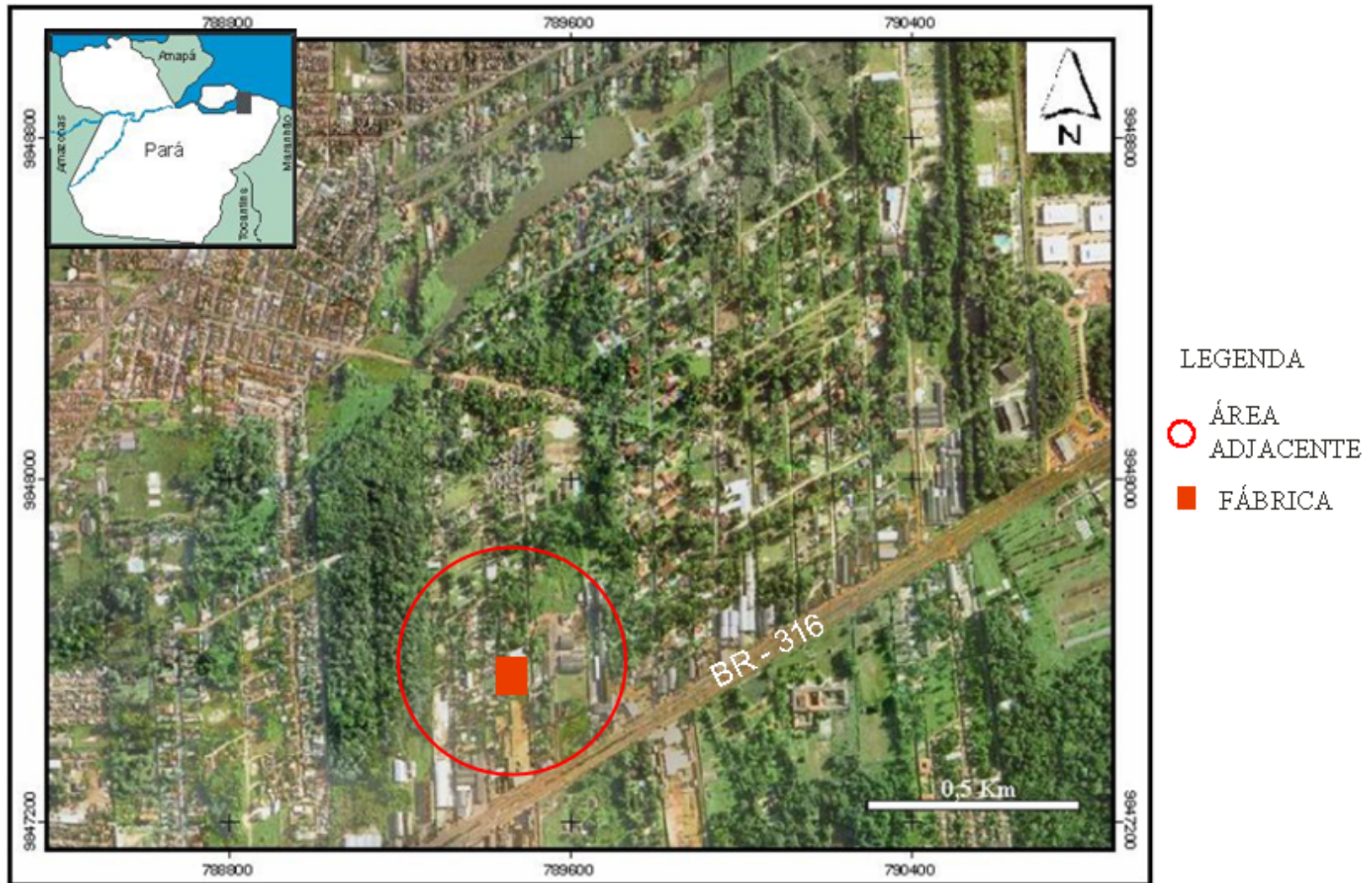


Figura 1 – Ortofoto mostrando área de estudo e adjacências.

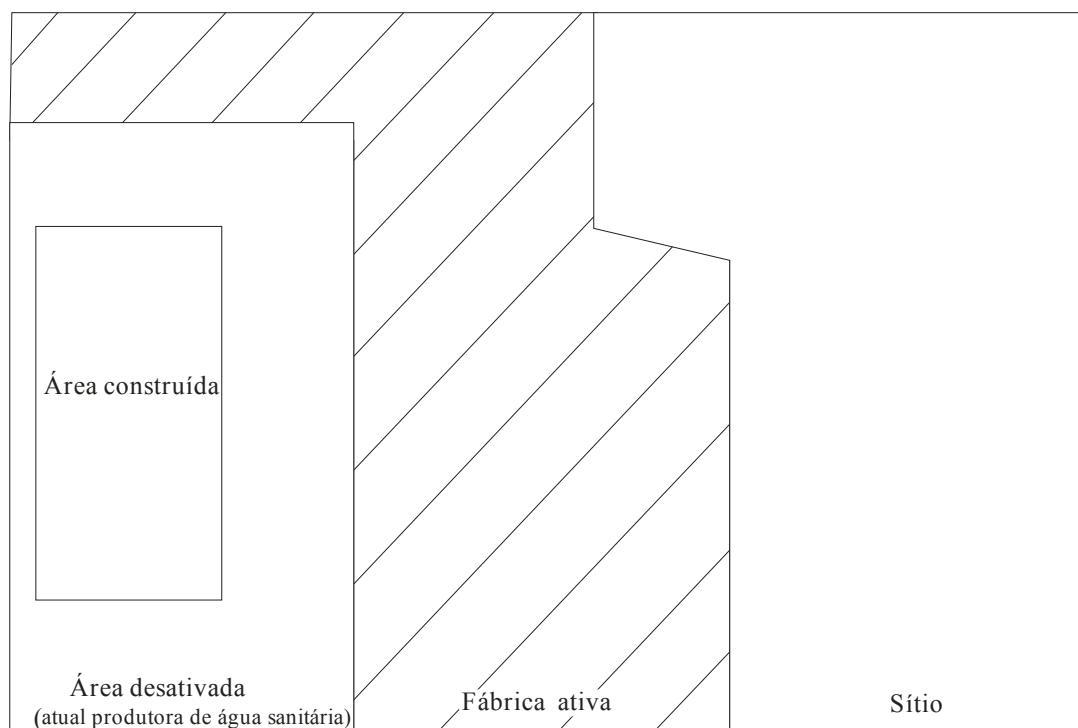


Figura 2 – Localização esquemática da área de trabalho. A parte desativada possui aproximadamente 750 m² e o sítio 1500 m².

1.4 - HISTÓRICO DA FÁBRICA DE IMUNIZANTES PARA MADEIRA

A fábrica de imunizantes para madeira iniciou suas atividades em 1982. Atuou por mais de 15 anos tanto na comercialização quanto na industrialização de produtos químicos. Em 1999 diminuiu sua produção e parte de sua área foi vendida, para a implantação de uma fábrica de água sanitária. Atualmente opera apenas na fabricação dos imunizantes para madeira, porém em escala menor.

Além da industrialização de imunizantes para madeira, atuava na fabricação de produtos de limpeza em geral (desinfetantes, detergentes, água sanitária, sabão, etc) e na revenda de produtos químicos como ácido sulfúrico, fosfórico, soda cáustica, amoníaco, entre outros. A empresa oferecia ainda serviços de tratamento de água de caldeiras, piscinas e caixas d'água, e análises físico-químicas e bacteriológicas de águas..

De acordo com cadastros consultados na Secretaria Executiva de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente (SECTAM), os produtos eram feitos a partir da mistura de diversos compostos, que funcionavam como matéria-prima, em tanques de ferro ou fibra de vidro. Os compostos, no

estado sólido ou líquido, eram diluídos em água ou em solventes orgânicos, e em seguida embalados em recipientes de plástico ou de ferro.

Na elaboração dos imunizantes, eram usados como matéria-prima os compostos endossulfam, heptacloro, tribromofenol, bórax, deltametrina e soda cáustica, e como solventes água e xileno. Além da manipulação desses produtos possuía muitos outros, estocados para revenda, como ácidos, fosfatos, sulfatos, etc.

De acordo com o cadastro, o processo de fabricação dos imunizantes não gerava efluentes ou resíduos industriais, já que após a fabricação todo o produto era embalado, sem perdas. No entanto a empresa procedia com frequência a lavagem dos tanques e tambores envolvidos na fabricação de seus produtos.

O efluente gerado após a lavagem passava por um processo de floculação, decantação e neutralização. Durante esse tratamento eram adicionadas substâncias neutralizantes e precipitantes, como ácidos graxos, sulfato de alumínio e hipoclorito de sódio. Após esse tratamento o efluente era lançado em um sumidouro ou no próprio terreno.

Além do líquido proveniente da lavagem dos tanques de mistura, a empresa possuía como rejeito as embalagens dos produtos primários, frequentemente queimadas ou enterradas de forma aleatória na própria área da empresa.

2- CARACTERÍSTICAS FISIAGRÁFICAS

2.1 – CLIMA

O clima da região de Belém é do tipo Af_i, segundo a classificação de Köppen. De acordo com essa classificação, “A” designa um clima tropical chuvoso, com temperatura média do mês mais frio superior a 18°C; “f” indica ocorrência de chuva durante todo o ano, propiciando o desenvolvimento de vegetação conhecida como selva tropical e “i” indica que o clima não conhece variação de estação, já que a oscilação anual de temperatura é inferior a 5°C.

Devido à baixa latitude, os raios solares percorrem um plano praticamente vertical durante o ano todo, resultando em uma carga térmica elevada, com temperatura média anual em torno de 26°C e valores normais anuais máximos e mínimos de 32,5 e 23 °C, respectivamente (Fig. 3). Não ocorrem variações estacionais térmicas sensíveis que determinem um período quente e um frio na região de Belém, visto que a amplitude entre as temperaturas médias do mês mais quente (26,5 °C - novembro) e do mais frio (25,4 °C - março) é de apenas 1,1 °C (Nascimento 1995).

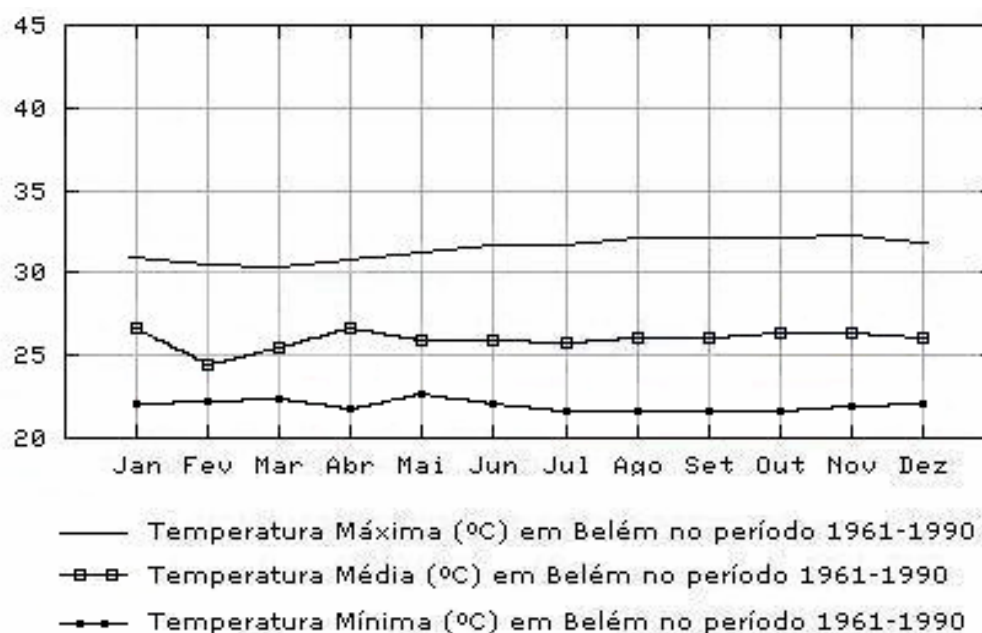


Figura 3: Temperatura máxima, média e mínima em Belém, no período de 1961 a 1990 (INMET 2005).

As precipitações são muito abundantes, com média anual em torno de 2900mm. Nos meses de dezembro a maio tem-se na região o período chuvoso. Nesse período, a maior taxa de precipitação é registrada em março, com valores em torno de 440 mm (Fig. 4). O período seco ou

menos chuvoso inicia-se em junho e vai até novembro, mês em que são registradas as menores taxas de precipitação, com valores abaixo de 120 mm (Fig. 4).

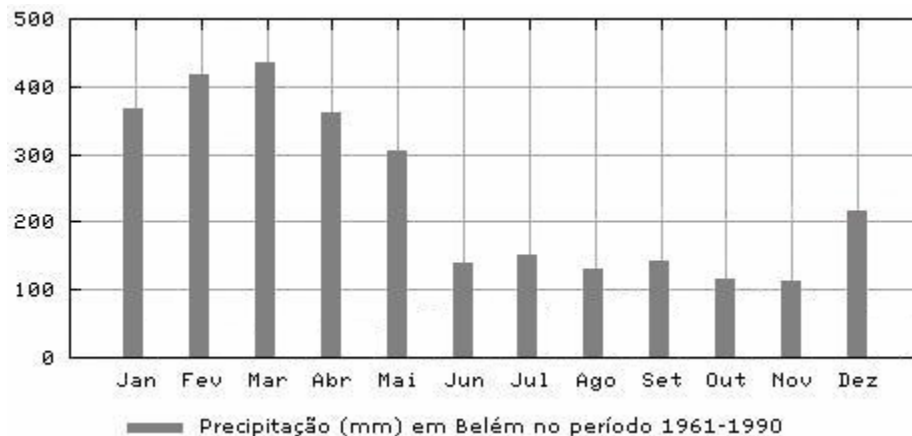


Figura 4 – Distribuição média mensal da precipitação pluviométrica na região de Belém – PA, no período de 1961 a 1999 (INMET 2005).

Analisando o balanço hídrico da região, para o período de 1961 a 1990, observa-se que há um excedente hídrico no período de janeiro a julho (continuando em setembro) e retirada de água de outubro a novembro, resultando num déficit hídrico nesse período (Fig. 5). A partir de novembro ocorre reposição e novamente um excedente hídrico em dezembro.

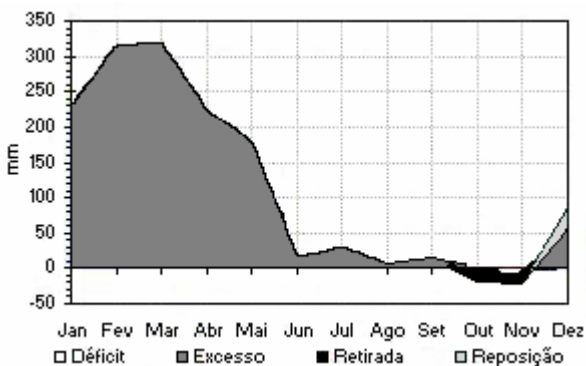


Figura 5: Balanço hídrico climático para a região de Belém no período de 1961 a 1990 (INMET 2005).

2.2 - SOLOS

Em Belém e região metropolitana, encontram-se solos típicos da região amazônica, como latossolos amarelos, de textura variada e concrecionário laterítico; latossolos amarelos de textura

média e com areias quartzosas, distróficos; solos hidromórficos gleizados de textura variada; e podzol hidromórfico (Piratoba-Morales 2002).

Os latossolos amarelos têm textura média a muito argilosa, baixo conteúdo de carbono orgânico, alta saturação em alumínio, baixo conteúdo de fósforo assimilável e alto conteúdo de fósforo total. São resultantes da Formação Barreiras, formando um relevo plano.

Os solos concrecionários lateríticos são constituídos por sedimentos argilosos ou areno-argilosos, com presença em muitos locais de abundantes concreções ferruginosas. São formados a partir dos sedimentos areno-argilosos da Formação Barreiras.

Os gleizados têm elevado teor de argila e silte e são formados a partir de sedimentos quaternários. Já os solos do tipo podzol hidromórfico são constituídos por sedimentos arenosos e areno-argilosos, oriundos da Formação Barreiras e de sedimentos quaternários. Encontram-se bem drenados e com ausência de materiais primários de decomposição.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - ESTUDO ANTERIOR NA ÁREA

Na área selecionada nesta dissertação, foi realizado inicialmente por Sardinha (2004) um estudo objetivando avaliar a possível presença dos compostos organoclorados 1,1-di-(clorofenil)-2,2,2 tricloroetano (DDT), hexaclorociclohexano (lindano) e heptacloro na água do aquífero livre, bem como seus teores em um perfil da zona insaturada (6m). Essas substâncias foram selecionadas pela autora a partir da identificação dos produtos químicos aplicados na preservação de madeira, pelas principais indústrias madeireiras dos Distritos Industriais de Belém e Ananindeua.

As amostras de solo e de água foram coletadas no início do período chuvoso. A amostragem foi realizada nos poços de monitoramento P1, P2, P3 e P4, também monitorados no presente trabalho.

Os resultados das análises químicas da zona insaturada, obtidos por Sardinha (2004), foram negativos para os três compostos analisados, pois os teores de DDT, Lindano e Heptacloro se mostraram abaixo do limite de detecção do método analítico, em todas as amostras. Nas amostras de águas, além dos compostos heptacloro e lindano, foram analisados os metabólitos do DDT (pp' – DDE, pp' – DDD e pp' – DDT). Também na água não foram detectados os compostos selecionados.

Diante desses resultados, as principais conclusões da autora são:

- A Região Metropolitana de Belém (RMB) possui várias indústrias madeireiras tratando a madeira com produtos organoclorados, incluindo alguns proibidos por lei.
- Embora os organoclorados analisados (DDT, HCH e Heptacloro) não tenham sido detectados na zona insaturada e nem na água freática da parte desativada da fábrica de imunizantes para madeira, não significa que o solo da área não esteja contaminado por outros produtos químicos, também de elevada toxicidade.
- Há grande possibilidade dos produtos analisados terem sofrido degradação na zona insaturada, devido à dinâmica do ecossistema dessa zona, o que torna provável a transformação das substâncias em outras ainda não analisadas.

- A área industrial avaliada possui elevada vulnerabilidade à contaminação. Esse fato reforça a importância de se avaliar outros contaminantes no solo e água subterrânea dessa área.
- As pesquisas sobre a degradação de pesticidas se concentram principalmente em países de clima temperado. No Brasil, essas pesquisas são incipientes e se concentram na região sudeste, que também possui características diferentes da região norte.
- Em Ananindeua, além da indústria estudada e de várias madeireiras, também estão instaladas diversas empresas com grande potencial de contaminação dos recursos hídricos (emulsão asfáltica, uma fábrica de jóias desativada, uma fábrica de plástico, e uma indústria química).

3.2 - CONTAMINANTES PRINCIPAIS

Tendo em vista os resultados do trabalho de Sardinha (2004) e com base nos cadastros da SECTAM, procurou-se aprofundar os estudos iniciados pela referida autora pesquisando a possível presença de outros organoclorados na área. Optou-se inicialmente por analisar o maior número de componentes possíveis, enfatizando os mais tóxicos, além de repetir as análises para os compostos lindano, DDT e heptacloro. Nessa busca foram detectados os compostos endossulfam, heptacloro e DDT, tanto no solo quanto na água freática.

3.2.1 – Endossulfam

3.2.1.1 – Introdução

O endossulfam é uma substância química do grupo dos ciclodienos clorados. É usado como pesticida e na indústria de conservantes para madeira. É um sólido de cor creme a parda, que ocorre na forma de escamas ou cristais. Não é encontrado naturalmente no meio ambiente. Consiste de dois isômeros, chamados de α -endossulfam e β -endossulfam, presentes na razão 7:3, respectivamente (ATSDR 2000).

No ambiente, o endossulfam é metabolizado por microorganismos, plantas e animais para sulfato de endossulfam (forma mais tóxica), endossulfam diol, éter endossulfam, hidroxidoéter

endossulfam e endossulfam lactone (Martens 1976¹ *apud* EPA 1980(a)). As propriedades físicas e químicas do endossulfam, dos isômeros α e β , e do sulfato de endossulfam são mostradas na tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas do endossulfam, isômeros α , β e do sulfato de endossulfam.

Fórmula empírica	endossulfam	α -endossulfam	β -endossulfam	Sulfato de endossulfam
	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₄ S
Peso molecular	406,95	406,93	406,93	422,9
Solubilidade em água (25°C) $\mu\text{g.L}^{-1}$	60 a 100	530	280	117-220
Coefficiente de partição K_{ow}	3,55	3,83	3,52	3,66
Pressão de vapor (25°C) mmHg	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵

Fonte: Marshall & Rutherford (2003)

3.2.1.2 – Limite de potabilidade e valores de ingestão diária aceitável

Na tabela 2 apresentam-se os limites de potabilidade estabelecidos para o endossulfam, em água de consumo humano, pela Portaria 518 do Ministério da Saúde e, para águas classe I, definida pela Resolução N° 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Apresentam-se ainda os valores estabelecidos pelas principais organizações mundiais, bem como valores de ingestão diária aceitável.

¹ MARTENS, R. 1976. Degradation of (8,9,-C-14) endosulfan by soil microorganisms. Appl. Environ. Microbiol. 31: 853.

Tabela 2 – Limites de potabilidade estabelecidos para o endossulfam pela Portaria 518 do Ministério da Saúde, Resolução N° 357 do CONAMA para água Classe 1 e principais organizações internacionais, bem como valores de ingestão diária aceitável (VDA em mg.Kg⁻¹ peso corpóreo/ dia).

Agência regulamentadora	Limite de potabilidade	VDA
Portaria 518	20 µg.L ⁻¹	–
CONAMA 357	0,056 µg.L ⁻¹	–
ANZECC¹	0,01 µg.L ⁻¹	–
ADWG²	0,05 µg.L ⁻¹	–
ADWG³	0,03 µg.L ⁻¹	–
OMS⁴	–	0,006
US EPA⁵	–	0,006

1-Australian and New Zealand Environment Conservation Council (para a proteção da vida aquática)

2- Australian Drinking Water Guidelines (baseado no limite de detecção do método)

3- Australian Drinking Water Guidelines (baseado em 10% de ingestão diária aceitável)

4- Organização Mundial de Saúde

5- U.S. Environmental Protection Agency

3.2.1.3 – Ocorrência e comportamento no solo e na água

O endossulfam entra no ambiente durante sua manufatura e uso. Frequentemente é lançado sobre plantações de várias culturas e pode ser transportado por grandes distâncias antes de atingir as lavouras, o solo e a água. Sobre plantações, o endossulfam geralmente se degrada em duas semanas; contudo, adere-se às partículas do solo e pode demorar anos até se degradar completamente (ATSDR, 2000).

Os isômeros α e β e seus metabólitos são pouco móveis no solo, a maioria ficando retida nos primeiros 10 cm. Estudos envolvendo lixiviação indicam que menos de 2% da dose aplicada é recuperada no lixiviado.

Quando lançado no solo, o endossulfam está sujeito a fotólise (na superfície), hidrólise (sob condições alcalinas) ou biodegradação. O tempo de meia-vida dos isômeros depende das condições do solo. Têm-se mencionado, para os isômeros α e β , tempos de meia-vida de uma a duas semanas, a dois meses. Para resíduo total, o tempo de meia-vida estabelecido é de nove meses a dois anos.

O endossulfam, principalmente o isômero α , se degrada significativamente em solos alcalinos úmidos, dentro de uma semana. A degradação ocorre menos rapidamente sob condições anaeróbicas secas. Em solos secos, a formação do sulfato pode ser suprimida e sob condições anaeróbicas a meia-vida dos isômeros α e β e do sulfato de endossulfam são semelhantes.

A umidade do solo e a temperatura são os fatores que mais influenciam a degradação dos isômeros pais e do sulfato de endossulfam. O isômero α -endossulfam é mais afetado pelas mudanças no conteúdo de água no solo enquanto o β -endossulfam é mais influenciado pela temperatura (Ghadiri & Rose 2001).

Em água, o endossulfam não se dissolve facilmente. Nas águas superficiais adere-se às partículas em suspensão e nos sedimentos de fundo, podendo ainda se acumular nas espécies aquáticas. Nas águas superficiais, a contaminação é atribuída, principalmente, ao escoamento superficial proveniente das áreas borrifadas com a substância, e, para menores extensões, como resultado de espalhamento aéreo. Devido ao baixo potencial de lixiviação no solo, a contaminação da água subterrânea por endossulfam não é esperada. Os isômeros α e β têm baixa solubilidade em água. O sulfato de endossulfam é mais solúvel em água que o endossulfam e os isômeros pais possuem maior solubilidade que o endossulfam e o sulfato de endossulfam (Marsahl & Rutherford 2003).

Vários estudos abordando a biodegradação do endossulfam vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos (Awasthi *et al* 1997, Shetty *et al* 2000, Kim *et al* 2001, Lee *et al* 2003, Siddique *et al* 2003(a)).

Siddique *et al* (2003(b)) estudando a biodegradação do endossulfam concluíram que a bactéria *Pandoraea* consome endossulfam como fonte de carbono e energia. Nessa pesquisa as espécies estudadas causaram decréscimo de pH (6 para 4,3) no líquido da cultura. Essa redução, concluíram os autores, é decorrente provavelmente da desalogenação do endossulfam, resultando na formação de HCl ou ácidos orgânicos, produzidos pelos microorganismos durante suas atividades metabólicas.

O metabolismo microbiológico do endossulfam frequentemente resulta na formação do sulfato de endossulfam, por oxidação, e no endossulfam diol, por hidrólise (Sutherland *et al*² 2000 *apud* Siddique *et al* 2003(b)). O endossulfam diol pode ser posteriormente transformado por

² SUTHERLAND, T. D.; HORNE, I.; LACEY, M. J.; HARCOURT, R. L.; RUSSEL, R. J.; OAKESHOTT, J. G. 2000. Enrichment of an endosulfan-degrading mixed bacterial culture. *Appl. Environ. Microbiol.* 66, 2822-2828.

microorganismos em éter endossulfam, hidroxidoéter endossulfam, endossulfam dialdeído e endossulfam lactone (Kullman & Matsumura³ 1995 *apud* Siddique *et al* 2003(b)).

De acordo com Guerin (2001), em um sistema aquoso simples a pH neutro, os isômeros do endossulfam podem se degradar na ausência de material biológico ou catalisadores químicos. O sulfato de endossulfam, formado em muitos ambientes naturais a partir de oxidação biológica, é degradado lentamente e é o principal resíduo de endossulfam em ambientes aquáticos aeróbicos. Sob condições anaeróbicas ou com pouca disponibilidade de oxigênio a meia-vida dos isômeros pais é mais que duplicada, indicando que os mesmos são mais estáveis sob essas condições.

3.2.1.4 – Exposição

A exposição ao endossulfam pode se dar por via oral, dermal ou respiratória. Nos alimentos e na água, os níveis aceitáveis do produto são muito pequenos. Estudos em animais indicam que aproximadamente 80% da dose oral é absorvida pelo trato intestinal.

A exposição dermal ocorre por contato com solo contaminado ou pelo manuseio do produto. Em animais, a exposição dermal por 168 horas resultou numa absorção de aproximadamente metade da dose aplicada.

Têm-se observado efeitos neurológicos em ratos após exposição por inalação.

Estudos em animais indicam que o endossulfam pode ser metabolizado para compostos lipofílicos, que podem entrar rapidamente nos tecidos, principalmente do fígado e rins, ou para compostos hidrofílicos, que podem ser mais facilmente excretados. Nos seres humanos e em outros animais, a meia-vida de eliminação depende da dose e da via de exposição, sendo mencionados valores que vão de alguns dias a algumas semanas. A eliminação ocorre principalmente por via fecal e pela urina.

Estudos mostram que o endossulfam tem sido encontrado em leite materno de mulheres que trabalham na borrifação do produto em lavouras, e em tecido gorduroso de crianças que moram em áreas agrícolas (assumindo-se que estão expostas ao ingerir frutas, legumes e outros alimentos contaminados).

³ KULLMAN, S. W.; MATSUMURA, F. 1996. Metabolic pathways utilized by *Phanerochaete chrysosporium* for degradation of the cyclodiene pesticide endosulfan. *Appl. Environ. Microbiol.* 62, 593-600.

O endossulfam é eliminado relativamente rápido do corpo. Dessa forma, o monitoramento a partir de exames em tecidos e fluidos corporais só pode ser feito caso a exposição tenha ocorrido recentemente. O monitoramento do nível de endossulfam na urina pode ser usado em lugares onde há uma exposição regular, como em áreas agrícolas que utilizam o produto.

Para reduzir o risco de exposição ao endossulfam, deve-se lavar bem as frutas e hortaliças antes de ingeri-las, seguir corretamente as instruções, nos rótulos dos pesticidas, sobre o tempo de espera necessário antes que se volte à área tratada, não permitir que crianças brinquem em área recentemente tratada com endossulfam, lavar as roupas, pele e cabelos, antes de voltar para casa. Caso trabalhe manuseando endossulfam, usar o pesticida de acordo com as instruções do rótulo e guardá-lo sempre na embalagem original e em um lugar fora do alcance de crianças (Marsahll & Rutherford 2003).

3.2.1.5 – Toxicologia

O endossulfam possui classificação toxicológica I, enquadrando-se nas substâncias extremamente tóxicas (ANVISA 2004).

Estudos comprovam que o endossulfam afeta o sistema nervoso central. Em adultos expostos a altas concentrações tem-se observado hiperatividade, náuseas, dor de cabeça, movimentos musculares involuntários, hipersensibilidade a ruídos e à luz, ataques e convulsões.

O isômero α é relatado como sendo mais tóxico que o isômero β . Sobre o sulfato de endossulfam, as informações toxicológicas são ainda limitadas.

Informações sobre o potencial do endossulfam para produzir toxidade em seres humanos fora da área de trabalho são ainda limitadas. Relatos de casos de exposição oral, resultante de ingestão acidental, indicaram que o produto tem potencial para produzir náuseas, vômito, dor de cabeça, vertigem, convulsões, desmaios, insuficiência renal e disfunção hepática. A menor dose que causa a morte de seres humanos é 36 mg.Kg^{-1} de massa corporal.

Os efeitos decorrentes da exposição ao endossulfam, em áreas onde é manuseado, incluem: toxidade sistêmica, irritação nos olhos e na pele, efeitos na respiração e dor de cabeça. Não se tem informação sobre os níveis necessários para se obter esses efeitos.

Não há estudos que comprovem a capacidade do endossulfam produzir câncer em seres humanos. Os estudos em animais têm produzido resultados não conclusivos.

Quanto as crianças, não há estudos conclusivos sobre a maior suscetibilidade dessas ao endossulfam. Também não há informações sobre a propensão do endossulfam afetar a capacidade reprodutora dos seres humanos ou de causar defeitos congênitos. Em animais, a exposição excessiva ao endossulfam provocou danos nos testículos, porém não foi confirmado se esse dano afetou a capacidade de reprodução. Nos filhotes de animais que ingeriram endossulfam durante a gestação foram observados alguns defeitos congênitos (Marsahl & Rutherford 2003).

3.2.2 – Heptacloro

3.2.2.1 – Introdução

Assim como o endossulfam, o Heptacloro é uma substância química do grupo dos ciclodienos clorados e também não ocorre naturalmente no ambiente. É um pó branco de odor similar ao de bolas de naftalina, sendo de cor canela a forma menos pura. Foi usado intensamente até a década de 70 como inseticida e a partir de 1988 foi proibido em diversos países (Equador, União Européia, Singapura, etc.). O seu principal produto de degradação é o epóxido de heptacloro, também um pó branco, mais provável de ser encontrado no ambiente, em relação ao heptacloro (ATSDR 1993). Na tabela 3 apresentam-se as propriedades físicas e químicas dessa substância.

Tabela 3 – Propriedades físicas e químicas do heptacloro.

Fórmula empírica	C ₁₀ H ₅ Cl ₇
Peso molecular	373,3
Solubilidade em água (25°C) µg.L⁻¹	0,056
Coefficiente de partição K_{OW}	2,92 x 10 ⁻³
Pressão de vapor (25°C) mmHg	3 x 10 ⁻⁴

Fonte: EPA (1992)

O heptacloro grau técnico é normalmente composto por aproximadamente 73% de heptacloro, 21% de gama-clordano, 5 % de nonaclor e 1% do isômero clordano. No ambiente sofre reações fotoquímicas, bioquímicas e microbiais.

3.2.2.2 – Limites de potabilidade e valor de ingestão diária aceitável

Na tabela 4 apresentam-se os limites de potabilidade estabelecidos para o heptacloro, em água de consumo humano, pela Portaria 518 do Ministério da Saúde e, para águas classe I, pela Resolução N° 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e o valor de ingestão diária aceitável (VDA em mg.Kg⁻¹ peso corpóreo/ dia).

Tabela 4 – Limites de potabilidade estabelecidos para o heptacloro pela Portaria 518 do Ministério da Saúde e Resolução N° 357 do CONAMA, para água Classe 1. Apresenta-se ainda o valor de ingestão diária aceitável estabelecido pela organização mundial de saúde (OMS).

Agência regulamentadora	Limite de potabilidade	VDA
Portaria 518	0,03 µg.L ⁻¹	-
CONAMA 357	0,01 µg.L ⁻¹	-
OMS	-	0,0001

3.2.2.3 – Ocorrência e comportamento no solo e na água

O heptacloro se adere fortemente às partículas do solo e evapora lentamente no ar. É uma substância pouco solúvel em água e pode permanecer no ambiente aquático e terrestre por muitos anos, assim como a maioria dos organoclorados. Pode ser assimilado do solo contaminado, por plantas. É metabolizado biologicamente para epóxido de heptacloro (ATSDR 1993).

A conversão de heptacloro para o metabólito epóxido de heptacloro tem sido relatada em microrganismos, plantas, solos e mamíferos (EPA 1980(b)).

Biologicamente pode ser convertido para clordano, 3-clorocordano, 1-hidroxiclordano, clordano epóxido, 1-hidroxi-2,3-poxiclordano e 2-cloroclordano.

Em experiências com peixes de água doce, o heptacloro foi rapidamente metabolizado para epóxido de heptacloro. A quantidade de epóxido de heptacloro nos tecidos aumentou de acordo com o grau de exposição, sendo que a máxima concentração foi obtida em aproximadamente 17 dias. Após 28 dias, aproximadamente 90% do heptacloro foi eliminado ou degradado para epóxido de heptacloro.

3.2.2.4 – Exposição

A exposição ao heptacloro se dá a partir da ingestão de água ou alimentos contaminados por essa substância, por contato com solo contaminado ou por via respiratória, em áreas onde essa substância é usada para borrifação de lavouras. Em crianças, a exposição pode se dar também a partir da ingestão de leite materno de mulheres expostas a altos níveis de heptacloro (ATSDR 1993). As pessoas que trabalham ou vivem em áreas que são ou foram tratadas com heptacloro têm um alto potencial de exposição, devido à inalação (EPA 1992).

Estudos mostram que o heptacloro e o epóxido de heptacloro são rapidamente absorvidos pelo trato intestinal. Experiências realizadas com ratos (fêmeas) mostram que o heptacloro puro atingiu todos os órgãos e tecidos do animal de 30 a 60 minutos após a ingestão de uma dose única (120 mg.Kg⁻¹). Após quatro horas, epóxido de heptacloro foi encontrado no sangue, fígado, e tecido gorduroso. Depois de alguns dias, a concentração de heptacloro em todos os órgãos e tecidos diminuíram, enquanto ao mesmo tempo houve um aumento rápido dos níveis de epóxido de heptacloro. Ao final de um mês apenas vestígios de heptacloro foram achados no tecido gorduroso, principalmente na forma de seus produtos metabólicos. Uma pequena quantidade de epóxido de heptacloro foi achada no fígado. Depois de três a seis meses o nível de epóxido de heptacloro em tecidos gordurosos tornou-se estabilizado (EPA 1980(b)).

Alguns estudos mostram que tanto em ratos quanto em cachorros, o heptacloro ingerido é rapidamente metabolizado para heptacloro epóxido, que se acumula principalmente no tecido gorduroso. Nesses estudos, as ratas acumularam aproximadamente seis a dez vezes mais heptacloro epóxido no tecido gorduroso que os machos (EPA 1980(b)).

3.2.2.5 – Toxicologia

Quando expostos brevemente a altos níveis de heptacloro, têm-se observado em seres humanos que ingeriram acidentalmente praguicida à base de heptacloro ou que derramaram o produto sobre a roupa, reações como náuseas, tontura ou convulsões. A maior parte das informações sobre os efeitos desse produto na saúde humana provém de estudos em ratos, que ingeriram ou tiveram contato com heptacloro. A administração de níveis muito elevados em pouco tempo produz alterações graves no fígado. Em ratos observou-se dificuldade para caminhar e tremores. Os altos níveis administrados na comida durante semanas causaram danos no fígado e glândulas supra-renais. Não se tem estudos conclusivos sobre a capacidade do

heptacloro afetar a fertilidade de homens e mulheres. Alguns animais que ingeriram alimento com heptacloro antes ou durante a gravidez tiveram um menor número de crias ou foram incapazes de se reproduzir. Alguns filhotes nasceram com cataratas e outros morreram logo após o nascimento (ATSDR 1993).

Na EPA, é classificado como uma substância do grupo B2, ou seja, com potencial para produzir câncer em seres humanos, porém não há estudos conclusivos (EPA 1992, ATSDR 1993). Essa classificação é baseada em estudos feitos em camundongos (ambos os sexos), que desenvolveram tumores malignos e benignos no fígado, após exposição ao heptacloro. O epóxido de heptacloro também é classificado no grupo B2, baseado em carcinomas produzidos no fígado de camundongos (ambos os sexos) e em ratazanas.

Para a proteção da saúde pública a EPA recomenda um máximo de 2,78 partes por trilhão de heptacloro e epóxido de heptacloro em água potável ou mariscos que se consomem diariamente. Para crianças, não é recomendável a ingestão de água com mais de 5.000 ppt de heptacloro e 150 ppt de epóxido de heptacloro por períodos prolongados. A Administração de Saúde e Seguridade Ocupacional (OSHA) e a Conferência Americana de Indústrias Sanitárias do Governo (ACGIH) recomendam um nível máximo de 0,5 miligramas de heptacloro por metro cúbico de ar ($0,5 \text{ mg/m}^3$) no trabalho, durante uma jornada de oito horas diárias, 40 horas semanais (ATSDR 1993).

3.2.3 – DDT

3.2.3.1 – Introdução

O diclorodifeniltricloroetano (DDT), assim como o endossulfam e o heptacloro, é um pesticida do grupo dos organoclorados. Foi usado intensivamente no passado para controlar insetos em áreas agrícolas, bem como os transmissores de doenças (ATSDR 2002). Nos Estados Unidos seu uso é proibido desde 1972, porém em diversos países em desenvolvimento, como a Índia, continua sendo usado no controle de insetos transmissores de malária, dengue, etc. (ATSDR 2002, Bidlan & Manonmani 2002). No Brasil, seu uso foi proibido a partir de 1997 (Ferreira *et al.* 2004).

Nos Estados Unidos, a decisão de banir o uso do DDT foi baseada principalmente em algumas características desse composto, como por exemplo, alta toxicidade e persistência no solo e

na água, facilidade de dispersão por erosão, chuvas e volatilização, baixa solubilidade em água e alta capacidade de acumulação em tecidos gordurosos (EPA 1980(c)).

O DDT é um sólido branco, cristalino, sem odor ou sabor. O termo DDT se refere ao DDT técnico, que é geralmente composto por 77,1 % de p,p'-DDT, 14,9% de o,p'-DDT, 0,3% de p,p'-DDD, 0,1% de o,p'-DDD, 4,0% de p,p'-DDE, 0,1% de o,p'-DDE e 3,5% de compostos indefinidos (EPA 1980(c), ATSDR 2002). Seus principais produtos de degradação são o diclorodifenildicloroetileno (DDE) e o diclorodifenildicloroetano (DDD) (Corona-Cruz *et al* 1999). O DDE não tem uso comercial, porém o DDD também foi usado para matar pragas. Uma forma de DDD tem sido usada na medicina para tratar câncer nas glândulas supra-renais (ATSDR 2002). Algumas propriedades físicas e químicas dos principais isômeros do DDT são mostradas na tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades físicas e químicas dos principais isômeros do DDT.

Fórmula empírica	p,p' DDT	o,p', DDT
	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	C ₁₄ H ₉ Cl ₅
Peso molecular	354,5	354,5
Solubilidade em água (25°C) µg.L ⁻¹	5,5	26
Coefficiente de partição K _{ow}	3,98	-
Pressão de vapor (25°C) mmHg	1,9 x 10 ⁻⁷	1,5 x 10 ⁻⁷ (20°C)

Fonte: EPA (1980(c))

3.2.3.2 – Limite de potabilidade e valor de ingestão diária aceitável

Na tabela 6 apresentam-se os limites de potabilidade estabelecidos para o DDT, em água de consumo humano, pela Portaria 518 do Ministério da Saúde e, para águas classe I, pela Resolução N° 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Apresenta-se ainda o valor de potabilidade e de ingestão diária aceitável estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS).

Tabela 6 – Limites de potabilidade estabelecidos para o DDT pela Portaria 518 do Ministério da Saúde, Resolução N° 357 do CONAMA para água Classe 1 e OMS. Apresenta-se ainda o valor de ingestão diária aceitável (em mg.Kg⁻¹ peso corpóreo/ dia) estabelecido pela OMS.

Agência regulamentadora	Limite de potabilidade	VDA
Portaria 518	2 µg.L ⁻¹	-
CONAMA 357	0,002 µg.L ⁻¹	-
OMS	2 µg.L ⁻¹	-
OMS	-	0,005

3.2.3.3 – Ocorrência e comportamento no solo e na água

O DDT entra no meio ambiente ao ser usado como pesticida e também devido ao seu uso atual em alguns países. O DDE e DDD aparecem no ambiente como os principais produtos de degradação do DDT, formados a partir da ação microbiana ou reações químicas ou fotoquímicas (ATSDR 2002, Bidlan & Manonmani 2002).

É um composto que se adere firmemente ao solo e a maior parte se degrada lentamente para DDE e DDD, por microorganismos. Dependendo das características do solo contaminado, o DDT pode levar de 2 a 15 anos até que seja totalmente degradado. Apenas uma pequena quantidade passa do solo para a água subterrânea. É um composto pouco solúvel em água e se acumula facilmente em plantas e em tecidos gordurosos de mamíferos, peixes e aves (ATSDR 2002).

O DDT é um composto orgânico muito resistente à degradação biológica, química e fotoquímica, pois sua estrutura molecular contém estruturas aromáticas e alifáticas que lhe confere grande estabilidade química (Corona-Cruz *et al* 1999).

Estudos laboratoriais, envolvendo biodegradação aeróbica e anaeróbica *in vitro*, mostram que alguns fatores como concentração do produto, pH, temperatura, entre outros, influenciam na degradação de DDT. Em pH ácido ou alcalino, observou-se que ocorre apenas uma pequena degradação, enquanto que as maiores taxas foram registradas a pH 7,5. Quanto à temperatura, uma degradação mais acentuada foi observada a 30°C. A introdução de algumas fontes adicionais de carbono, como por exemplo glicerol, também se mostrou eficiente na aceleração da biodegradação de DDT (Bidlan & Manonmani 2002, Corona-Cruz *op. cit.*).

3.2.3.4 – Exposição

A exposição ao DDT se dá a partir da ingestão de água e/ou alimentos contaminados e também pela inalação de ar contaminado. As crianças podem ainda estar expostas ao ingerir leite materno de mulheres expostas ao DDT. Em áreas onde não se usa mais o produto, a exposição pode ocorrer devido à ingestão de alimentos importados de países que ainda permitem o uso de DDT para o controle de pragas (ATSDR 2002).

A absorção dermal de DDT é mínima. Vários fatores influenciam a taxa de absorção, como a sensibilidade da pele e temperatura. Em experiências laboratoriais com ratos, o DDT técnico se mostrou dermalmente menos tóxico que outros pesticidas testados (EPA 1980(c)).

Em pessoas que inalaram acidentalmente grandes quantidades de DDT, observaram-se reações como excitação, tremores e convulsão, que cessaram logo após o fim da exposição. Em pessoas que ingeriram pequenas doses diárias de DDT em cápsula, por 18 meses, não foi observado nenhum efeito (ATSDR 2002).

Quanto às crianças, não há informações se elas têm suscetibilidade ao DDT diferente de um adulto. Não há nenhuma evidência que o DDT ou seus produtos de degradação causem defeitos de nascimento em seres humanos. Um estudo demonstrou que meninos adolescentes, filhos de mulheres expostas a altas doses de DDE durante a gravidez, eram mais altos que aqueles cujas mães tinham quantidades menores de DDE. Em um outro estudo, o contrário foi observado em meninas pré-adolescentes, porém a causa da diferença entre os estudos não se conhece (ATSDR 2002).

A maioria das famílias está exposta ao DDT comendo alimentos ou ingerindo líquidos, contaminados com pequenas quantidades do produto. Para reduzir o risco de contaminação, recomenda-se lavar as frutas e verduras e cozinhar bem os pescados, além de seguir as advertências de saúde, que informam sobre o consumo de pescado ou animais silvestres em áreas contaminadas (ATSDR 2002).

3.2.3.5 – Toxicologia

Estudos em animais, sobre toxicidade aguda, indicam que a correlação entre efeitos patológicos e nível de pesticida é alta no cérebro. Em ratos (machos), foram observados tremores, após quatro horas de o DDT ter sido administrado. Um grande número de mudanças patológicas tem sido observado em experiências com animais, como aumento do tamanho do fígado, rins e

bílis, mudanças degenerativas no fígado e aumento da mortalidade em ratos (EPA (c) 1980). Em ratos, foram observadas alterações hepáticas com a ingestão de 5ppm de DDT em alimentos.

Estudos em seres humanos demonstraram que mulheres com elevada quantidade de DDE no leite materno têm maior possibilidade de parto prematuro e diminuição do tempo de amamentação, quando comparadas àquelas com pouca quantidade de DDE no leite. Em animais, a exposição breve a grandes quantidades de DDT nos alimentos afetou o sistema nervoso, enquanto que a exposição prolongada a pequenas quantidades afetou o fígado. Também em animais observou-se que a exposição breve a pequenas quantidades de DDT ou a seus produtos de degradação pode afetar adversamente a reprodução (ATSDR 2002).

Quanto à possibilidade de produzir câncer, em estudos realizados em trabalhadores expostos ao DDT não foi observado aumento na taxa de produção de câncer, porém, em animais que ingeriram DDT em alimentos, observou-se que essa substância pode causar câncer de fígado. A Agência Internacional para Investigação do Câncer (IARC) determinou que o DDT provavelmente causa câncer em seres humanos e a EPA o classifica, juntamente com o DDE e DDD, como provável composto carcinogênico em seres humanos (ATSDR 2002).

Alguns estudos realizados em ratos demonstraram que o DDT e o DDE podem produzir ações semelhantes aos hormônios naturais e desta forma afetar o desenvolvimento dos sistemas reprodutivo e nervoso. Em ratos, expostos a altas quantidades de DDE quando jovens, o período de puberdade foi retardado. É possível que isso também ocorra em seres humanos. Um outro estudo demonstrou que a exposição ao DDT durante as primeiras semanas de vida pode produzir problemas de comportamento posteriores.

4- CONTEXTO GEOLÓGICO E HIDROGEOLÓGICO

4.1 - GEOLOGIA REGIONAL

A área em estudo está situada sobre as unidades estratigráficas do norte do Brasil, com idades que vão do Mioceno Inferior ao Plio-Pleistoceno. A partir da combinação de análise detalhada de fácies com mapeamento de descontinuidades, Rossetti (2001) reconheceu três seqüências deposicionais, para esse período, no nordeste do Pará, designadas da base para o topo de seqüência A, seqüência B e seqüência C (Fig. 6).

A primeira seqüência, depositada no início do Mioceno, é constituída por calcários terrígenos, argilitos negros carbonáceos e arenitos calcíferos amarelos, que estão interdigitados com argilitos e arenitos variegados. Esse pacote está limitado na base por paleossolo laterítico/bauxítico e no topo por uma superfície de erosão marcada por horizonte de paleossolo, com abundantes marcas de raízes.

A seqüência B, depositada no Mioceno Médio, é formada por argilitos e arenitos. Seu limite superior é marcado por um horizonte de solo laterítico, com concreções ferruginosas ou clastos lateríticos de tamanhos variados, e seixos de quartzo.

A seqüência C, de idade plio-pleistocênica até o recente, é composta por areias finas a muito finas, bem selecionadas, com camadas maciças e localmente com estruturas de dissipação de duna.

A base da Seqüência A corresponde à unidade litoestratigráfica Formação Pirabas, que não é atingida por nenhum dos poços investigados, e seu topo à porção inferior da Formação Barreiras, enquanto que a Seqüência B equivale à porção médio/superior da Formação Barreiras.

Portanto, as seqüências A e B, depositadas durante o Mioceno, definidas na base e topo por discordâncias regionais, correspondem às unidades litoestratigráficas Pirabas/Barreiras e a Seqüência C, depositada a partir do Plioceno, corresponde aos Sedimentos Pós-Barreiras.

O termo "Sedimentos Pós-Barreiras" tem sido usado indiscriminadamente para todos os depósitos que recobrem discordantemente a Formação Barreiras (Rossetti 2001), incluindo areias consolidadas e semi-inconsolidadas, com idade Plio-Pleistocena até o Recente. Possuem cor variando de creme-amarelada a branca e granulação variando de fina a média, com alguma fração argila, além de clastos milimétricos de quartzo dispostos caoticamente (Farias *et al* 1992). É uma camada com aspecto quase sempre homogêneo e de aparência friável (Rossetti *et al* 1989).

Idade	Unidades Litoestratigráficas	Seqüências Depositionais
		Rossetti (2001)
Plioceno-Quaternário	Pós - Barreiras	C
Mioceno	Paleossolo Laterítico	SB3
	Fm. Barreiras Média/Superior	B
	Fm. Barreiras Inferior	SB2
	Fm. Pirabas	A
Oligoceno Superior	Paleossolo laterítico/bauxítico	SB1
Cretáceo	Grupo Itapecuru	

Figura 6 – Coluna litoestratigráfica do Nordeste do Pará (extraído de Rossetti 2001, com modificações).

4.2 – HIDROGEOLOGIA REGIONAL

Em Belém e região metropolitana são identificados sistemas aquíferos constituídos por rochas pertencentes às Formação Pirabas e Barreiras, e aos Sedimentos Pós - Barreiras.

As informações referentes a esses aquíferos foram retiradas do trabalho de Oliveira (2004). Segundo esse autor, os sedimentos Pós-Barreiras correspondem à unidade aquífera superior formada por níveis argilo-arenosos e inconsolidados, existentes no intervalo de 0 a 35 metros. São aquíferos livres, apresentando potencial hidrogeológico fraco, porém geralmente fornecendo água de boa qualidade. São recarregados diretamente pelas precipitações pluviométricas.

O segundo domínio aquífero corresponde às rochas da Formação Barreiras, com litotipos de natureza heterogênea e espessura máxima da ordem de 80 metros. São camadas arenosas de

espessuras variáveis, intercaladas em camadas mais argilosas. Os poços que captam esses aquíferos apresentam vazões que variam de 15 a 80 m³/h e, freqüentemente, apresentam águas com teores de ferro fora do padrão recomendado pelo Ministério da Saúde, que é de 0,3 mg.L⁻¹. Também são aquíferos de natureza livre, podendo, entretanto, localmente apresentarem-se confinados. A recarga desse aquífero ocorre pela contribuição das camadas sobrepostas ou pela precipitação nas áreas aflorantes. Os aquíferos Pós-Barreiras e Barreiras estão hidráulicamente conectados.

Já o terceiro domínio corresponde à unidade aquífera Pirabas, formada por dois sistemas aquíferos denominados de Pirabas Superior e Inferior. O primeiro sistema aquífero é caracterizado por sedimentos marinhos e por leitos de calcário duro, que se alternam com camadas de arenitos e siltitos. Possui potencial moderado, porém pode-se esperar boas vazões, principalmente dos arenitos grossos. O segundo é constituído predominantemente por camadas repetitivas de arenitos de granulação fina a conglomerática, intercaladas com siltitos e argilitos. Constitui um sistema estratificado, confinado pelo pacote subjacente que se caracteriza por uma permeabilidade vertical variável.

5 - MÉTODOS E TÉCNICAS EMPREGADOS

5.1 - TRABALHOS DE CAMPO

5.1.1 - Estudo da zona insaturada

Para a caracterização da zona insaturada, inicialmente foram construídos dois poços de monitoramento na área da antiga fábrica de imunizantes. Esses foram perfurados com trado manual de 10 cm de diâmetro e revestidos com tubo de PVC de 2” de diâmetro. O último metro do tubo foi ranhurado e envolvido por tela de nylon. Esses poços, denominados de P1, P2 possuem 9m de profundidade (Fig. 7) e 15 m de distância entre si.

Durante as perfurações foram coletadas amostras de sedimento, preferencialmente de metro em metro, diminuindo-se o intervalo de amostragem apenas quando se observava mudança de litologia. Durante a coleta, os sedimentos foram homogeneizados e quarteados, e em seguida acondicionados em sacos plásticos, para análises químicas posteriores.

Para as análises em solo foram coletadas inicialmente em outubro, época menos chuvosa (capítulo 4), cinco amostras (Fig. 9) na profundidade de 0-10 cm, conforme o recomendado por Filizola *et al* (2004). Os pontos S1 e S2, distantes aproximadamente 2 m um do outro, localizam-se na área do sítio e foram coletados próximos do limite com a fábrica de imunizantes. S3 e S4 possuem aproximadamente 10 m de distância entre si e foram coletados nos fundos da fábrica de água sanitária, também próximo do limite com a fábrica ativa. Nessa porção da fábrica várias embalagens plásticas, que provavelmente armazenavam matéria-prima usada na fabricação dos imunizantes, são descartadas. A amostra S3 foi coletada ao lado do poço P2, contaminado por endossulfam e DDT (capítulo 9.4.1). A amostra S5 foi coletada próxima à entrada da atual fábrica de água sanitária, a aproximadamente 45m de S3 e S4. Durante a coleta seguiram-se os procedimentos de amostragem de solo para análise de compostos orgânicos, recomendados pela CETESB (1999). Após os resultados dessas análises, também foram coletadas amostras de 20 em 20 cm em um perfil de 1 m de profundidade, para avaliar o comportamento dos compostos estudados em profundidades superiores a 10 cm. As amostras foram coletadas próximo ao poço de monitoramento P2 e amostra de solo S3, devido aos resultados positivos obtidos nesses pontos de amostragem.

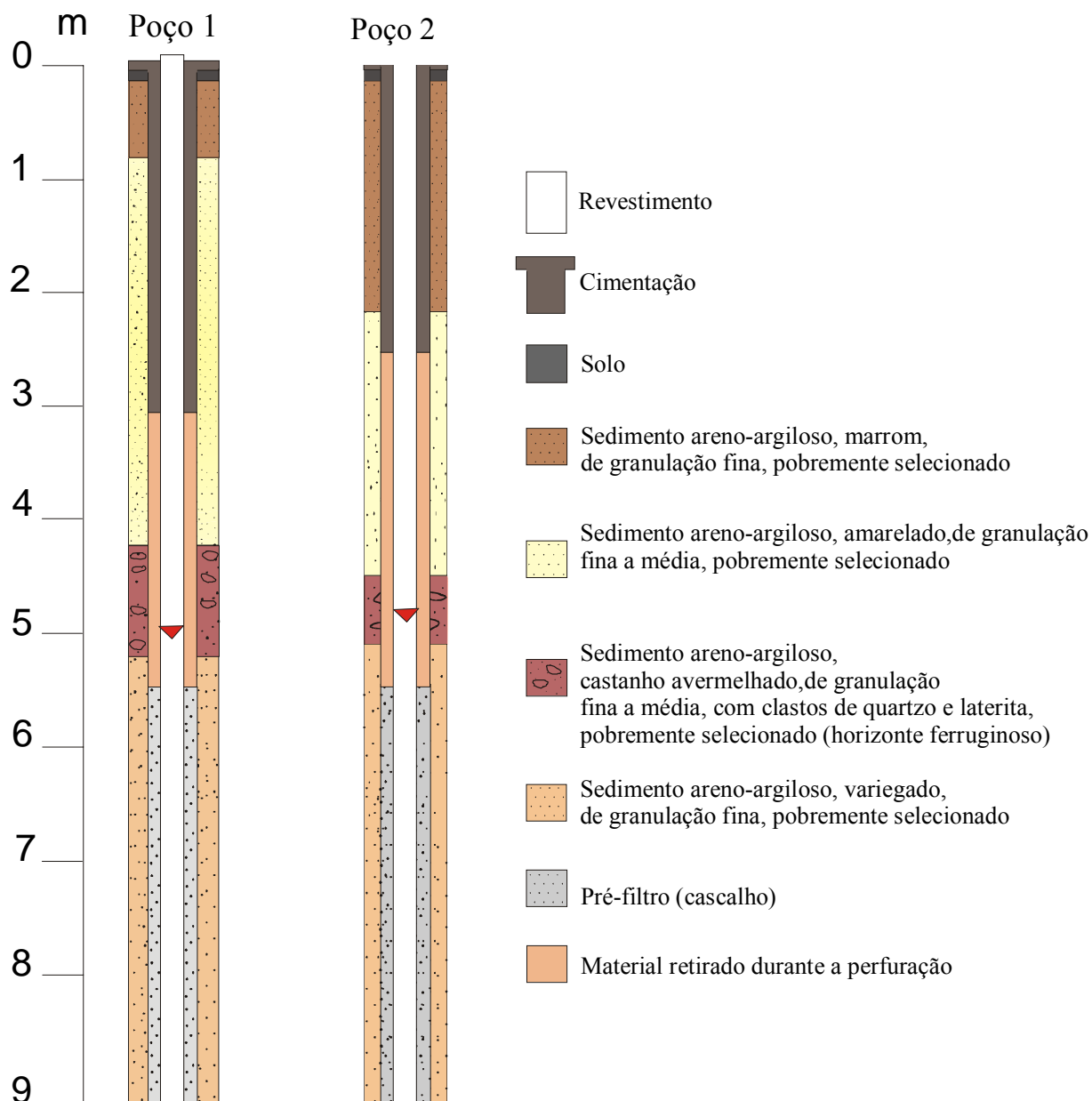


Figura 7 – Perfil construtivo dos poços P1 e P2.

Realizou-se um teste de infiltração, com o objetivo de determinar a condutividade hidráulica (K) da zona insaturada, seguindo as recomendações de Oliveira & Corrêa Filho (1996). Nesse teste o valor de K é calculado a partir da equação 1, onde Q = vazão do teste, h = distância entre a “boca” do tubo e a base do furo onde se está realizando o teste, C_u = coeficiente de condutividade de meios não saturados e r = raio do tubo (Fig. 8).

$$K = Q/h \times 1/C_u \quad (1)$$

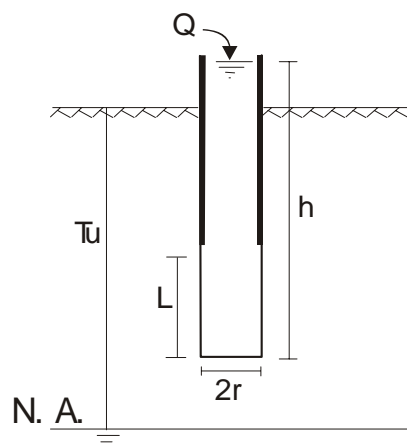


Figura 8: Esquema ilustrando as variáveis envolvidas no cálculo da condutividade hidráulica de solos (extraído de Oliveira & Corrêa Filho 1996).

5.1.2 - Caracterização do Aquífero livre

Para a determinação da transmissividade do aquífero livre, foi realizado um teste de aquífero segundo as orientações do Manual de operação e manutenção de poços (Jorba & Rocha 1982). O teste teve duração de 2 h e 32 minutos, com vazão de $1,48 \text{ m}^3 / \text{h}$. O bombeamento foi realizado no poço P3 e o rebaixamento observado no próprio poço bombeado e no poço P4, que funcionou como poço de observação.

5.1.3 - Estudo da água freática

Após a construção dos poços de monitoramento para amostragem de solo e sedimentos iniciou-se a fase de coleta de água. Para uma caracterização físico-química da água freática foram realizadas quatro amostragens, duas no período chuvoso (abril e maio) e duas no período seco (agosto e setembro). Além dos poços P1 e P2, mais dois poços já existentes na área foram amostrados. Um possui 25 m de profundidade e é utilizado para abastecimento (denominado de P3), enquanto o outro possui 33 m de profundidade e está inativo (P4). Esses poços possuem aproximadamente 3 m de distância entre si e 45 m em relação aos poços P1 e P2. Um quinto poço de abastecimento doméstico (P5), com 15 metros de profundidade e localizado a

aproximadamente 70 metros a jusante da área, foi monitorado, porém apenas a partir de agosto, quando se conseguiu autorização para amostragem (Fig. 9).

Para as análises de organoclorados, inicialmente foram amostrados os poços P1, P2, P3, P4 e P5, nos meses de maio, agosto e setembro de 2004 e em janeiro de 2005. No mês de janeiro, além dos cinco poços já monitorados, procedeu-se amostragem em um sexto poço de monitoramento (P6), com 6m de profundidade, localizado a aproximadamente 20 metros do poço P5 (Fig. 9).

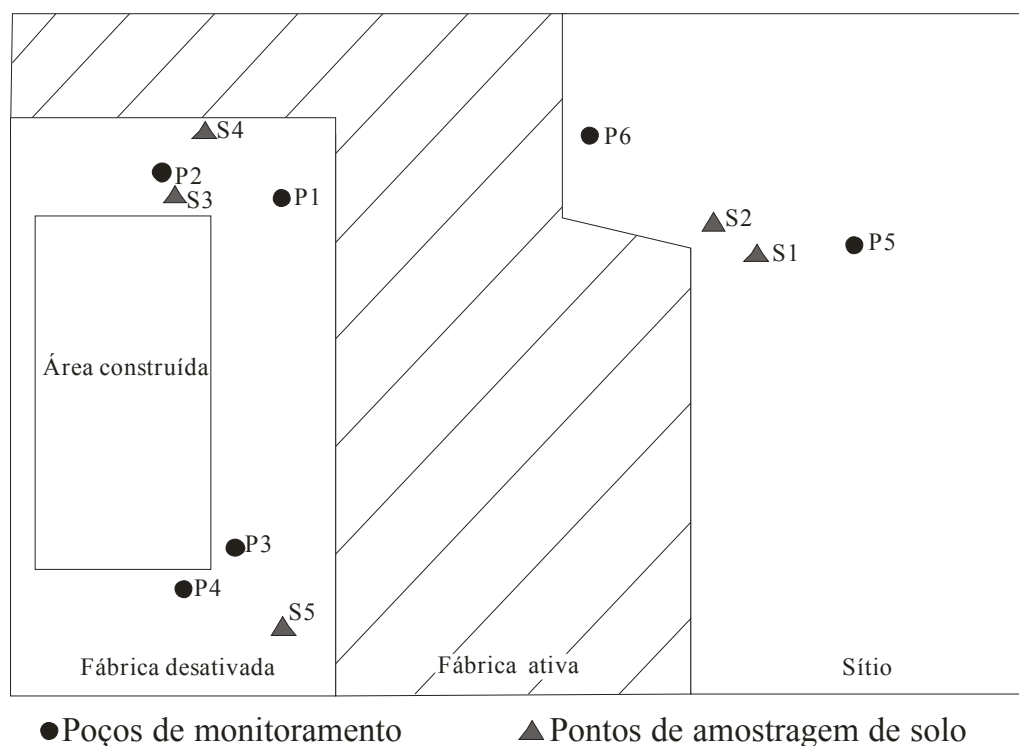


Figura 9 – Localização esquemática dos pontos de amostragem.

A amostragem de água, com exceção dos poços P3 e P5 que possuem bomba, foi feita com amostrador reutilizável mini-bailer, de 41 mm de diâmetro externo e 50 cm de comprimento. Antes de cada amostragem procedia-se a lavagem do amostrador com água deionizada. As amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno de 1L, exceto aquelas destinadas às análises de organoclorados, armazenadas em frascos de vidro âmbar. Todas foram mantidas refrigeradas até o momento das análises.

Durante a coleta foram feitas medidas de pH, Eh, temperatura, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido, utilizando aparelho multiparamétrico da marca WTW, modelo Multi 340i/SET.

5.2- TRABALHOS DE LABORATÓRIO

5.2.1- Análises de sedimentos

Nas amostras de sedimentos foram feitas análises químicas, granulométricas e para compostos organoclorados.

As análises granulométricas foram realizadas no Laboratório de Sedimentologia do Centro de Geociências, seguindo os procedimentos recomendados por Suguio (1973).

Inicialmente as amostras foram homogeneizadas, quarteadas, em seguida secas em estufa a 50°C e posteriormente pesadas (150 - 200g) para a separação dos finos (silte+argila) e grossos (areia+cascalhos). Essa separação foi feita a partir da lavagem do material em peneira de 0,062 mm de malha, descartando-se a fração que passou (<0,062mm= silte + argila).

O material retido na malha (>0,062mm= areia+cascalhos) foi pesado e a diferença entre o peso total inicial subtraído do peso da fração >0,062mm representa a fração silte+argila. A fração >0,062mm foi peneirada em um conjunto de 12 peneiras, dispostas em ordem decrescente, com abertura de malha variando entre 2,00-0,062mm e fundo de peneira. Após isso, foram calculados os pesos corrigidos através da multiplicação de cada peso obtido pelo fator de correção (peso inicial/peso final).

As análises químicas consistiram na determinação do pH (em água e KCl), matéria orgânica e cátions trocáveis (P^{3+} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , $Ca^{2+} + Mg^{2+}$, Al^{3+} e $H^+ + Al^{3+}$). Foram feitas no laboratório de solo da EMBRAPA/Amazônia Oriental seguindo os métodos descritos no Manual de Métodos de Análise de Solo (EMBRAPA 1997). Além dessas, realizou-se análise de Fe^{3+} , no laboratório de absorção atômica do CG. As análises para compostos organoclorados foram feitas no Laboratório Toxicologia do Instituto Evandro Chagas.

Foram feitas ainda análises de difração de raios-X, no Laboratório de Difração de Raios-X do Centro de Geociências, para a caracterização mineralógica dos sedimentos.

5.2.2- Análises da água freática

No Laboratório de Hidroquímica do Centro de Geociências foram feitas parte das análises dessas amostras, determinando-se a alcalinidade total e os teores de amônio, nitrato, cloreto e sulfato, já que a fábrica em foco industrializava diversos produtos compostos por essas substâncias. Os teores de cloreto e a alcalinidade total foram obtidos, respectivamente, a partir da

titulação das amostras com Nitrato de mercúrio ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,02N, de acordo com os procedimentos do laboratório. A determinação do fosfato foi feita utilizando-se o método do ácido ascórbico (normalização técnica 07 da CETESB). Os teores de amônio, nitrato e sulfato foram obtidos a partir do método colorimétrico, utilizando o espectrofotômetro de marca HACH DR/2010 para a leitura dos teores de amônio e nitrato, e o espectrofotômetro de marca Beckman para o sulfato.

As análises de organoclorados em água também foram realizadas no Laboratório de Toxicologia do Instituto Evandro Chagas. O método empregado para as análises foi o de cromatografia gasosa pelo detector de captura gasosa (CG-ECD).

5.3 - TRATAMENTO DOS DADOS

Nesta etapa os resultados das análises foram tratados, quando necessário, em programas computacionais específicos, obtendo-se gráficos e tabelas.

Para o processamento dos resultados das análises granulométricas utilizou-se o programa computacional *SysGran 2.4*, desenvolvido pelo prof. Dr. Maurício Garcia de Camargo, do Centro de Estudos do Mar (Universidade Federal do Paraná), obtendo-se o tamanho médio e o grau de seleção dos grãos de acordo com Folk & Ward (1957) e as frequências percentuais dos intervalos areia, cascalho e silte+argila. Além disso, os sedimentos foram também classificados de acordo com o diagrama triangular de Folk (1974) para sedimentos siliciclásticos, que apresenta nos vértices as porcentagens de cascalho, areia e silte + argila.

Para a análise do risco de contaminação, foi utilizado o índice *Groundwater Ubiquity Score* (GUS). A análise conforme o índice GUS é realizada mediante fórmula matemática, tendo como parâmetros os valores de meia-vida do composto no solo e do coeficiente de sorção à matéria orgânica do solo, de acordo com a equação (Funari⁴ *et al. apud* Ferracini *et al* 2001):

$$\text{GUS} = \log (\text{DT}_{50} \text{ solo}) \times (4 - \log (\text{K}_{\text{oc}})), \text{ onde} \quad (\text{equação 1})$$

DT_{50} = meia-vida do produto no solo

K_{oc} = coeficiente de sorção à matéria orgânica no solo.

A partir da determinação do índice GUS, o pesticida é classificado em :

⁴ FURNARI, E.; BOTTONI, P.; GIULIANO, G. Groundwater contamination by herbicides. Measured and simulated runoff volumes and peak discharges for all storms used in calibration and verification of the 1990-93 rainfall-runoff model at basin 9, Perris Valley. Processes and evaluation criteria. In: RICHARDSOM, M. L. (Ed). Chemistry agriculture and environment. Cambridge, England: The Royal Society of Chemistry, 1991. P. 235-254.

- $GUS < 1,8$ não contaminante (não sofre lixiviação)
- $1,8 < GUS < 2,8$ faixa de transição
- $GUS \geq 2,8$ contaminante em potencial (provável lixiviação)

Para a interpretação do teste de aquífero, foi utilizado o método de Jacob (Feitosa & Manuel Filho 1997), segundo o qual a transmissividade é dada pela equação:

$$T = \frac{0.183Q}{\Delta s} \quad (2)$$

onde T é a transmissividade do aquífero (L^2T^{-1}), Q a vazão de bombeamento (L^3T^{-1}) e Δs a variação do rebaixamento tomado num ciclo logarítmico. O valor de Δs é obtido a partir da construção do gráfico $s \times \log t$ (rebaixamento \times log do tempo de bombeamento). Segundo Feitosa & Manuel Filho (1997) existem vários métodos de interpretação de testes de aquíferos, desenvolvidos em função das condições físicas de cada tipo de aquífero (confinado não drenante, confinado drenante e livre) e do comportamento da evolução dos rebaixamentos (regime permanente ou regime transitório). O aquífero estudado atende às exigências do método de Jacob, desenvolvido para aquíferos livres (regime transitório).

Para o cálculo da velocidade real do fluxo na área, utilizou-se a equação 3 (Feitosa & Manuel Filho 1997):

$$v = K.i/\eta e \quad (3)$$

onde v é a velocidade real do fluxo, K a condutividade hidráulica, i o gradiente hidráulico e ηe a porosidade efetiva para fluxo.

6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 - CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA E HIDROGEOLÓGICA DA ÁREA DE ESTUDO

6.1.1 - Geologia local

A partir dos perfis litológicos obtidos durante a perfuração dos poços P1 e P2, verifica-se que na área de estudo ocorrem sedimentos arenosos, de cor marrom, amarelada, creme e vermelha. De acordo com os resultados das análises granulométrica (Tabs. 7 e 8 e Figs. 10 e 11), os sedimentos são classificados, predominantemente, como areia fina pobremente selecionada, exceto as duas últimas amostras dos dois perfis, que receberam classificação de areia média. Pela classificação de Folk (1974) são essencialmente areias lamosas, estando apenas as três últimas amostras do perfil 1 divergindo dessa classificação, sendo chamadas de areias lamosas com poucos seixos, pois apresentam mais que 5% de cascalhos. O aumento do diâmetro médio das areias foi acompanhado também pelo aumento dos teores da fração cascalho (>2mm) e diminuição dos teores de finos (silte+argila).

No perfil do poço P1 observa-se que quando aumenta a fração de cascalhos para a base do perfil, os teores de matriz são inferiores a 25% e estes sedimentos são classificados como areias conglomeráticas que, comparado à avaliação da variação vertical do diâmetro médio da Tabela 1, evidencia uma tendência granodrecrescente ascendente do perfil desse poço (Fig. 10).

Tabela 7: Resultado das análises granulométricas do perfil 1 (P1), onde as amostras foram numeradas em ordem alfabética do topo para a base do perfil.

Amostra	Profund. (m)	Class. Folk & Wards	Class. Folk	Grau de seleção	% Cascalho	% Areia	% Silte + argila
P1-A	0,1-1,1	Areia fina	Al*	Pob. Sel.	0,05	77	23
P1-B	1,1-2,1	Areia fina	Al	Pob. Sel.	0,6	68	31
P1-C	2,1-3,1	Areia fina	Al	Pob. Sel.	0,6	70	29
P1-D	3,1-4,1	Areia fina	Al	Pob. Sel.	2	74	25
P1-E	4,1-4,2	Areia média	Al	Pob. Sel.	5	73	22
P1-F	4,2-4,45	Areia fina	Al	Pob. Sel.	4	69	27
P1-G	4,45-4,85	Areia fina	Al (s)**	Pob. Sel.	8	68	24
P1-H	4,85-5,1	Areia média	Al (s)	Pob. Sel.	11	69	20
P1-I	5,1-5,8	Areia média	Al (s)	Pob. Sel.	9	75	16

* Areia lamosa, ** Areia lamosa com pouco seixo, Pob. Sel. – pobremente selecionado

Tabela 8: Resultado das análises granulométricas do perfil 2 (P2). onde as amostras foram numeradas em ordem alfabética do topo para a base do perfil.

Amostra	Profund. (m)	Class. Folk & Wards	Class. Folk	Grau de seleção	% Cascalho	% Areia	% Silte + argila
P2-A	0,1-1,1	Areia fina	Al	Pob. Sel.	0,2	79,8	20
P2-B	1,1-2,1	Areia fina	Al	Pob. Sel.	0,3	71,4	28,2
P2-C	2,1-3,1	Areia fina	Al	Pob. Sel.	0,9	74,4	24,7
P2-D	3,1-3,7	Areia fina	Al	Pob. Sel.	1	74	25
P2-E	3,7-4,1	Areia fina	Al	Pob. Sel.	1,8	73,6	24,6
P2-F	4,1-4,4	Areia média	Al	Pob. Sel.	3	75	22
P2-G	4,4-5,0	Areia média	Al	Pob. Sel.	3,5	73,5	23

Al - Areia lamosa, Pob. Sel. – pobremente selecionado

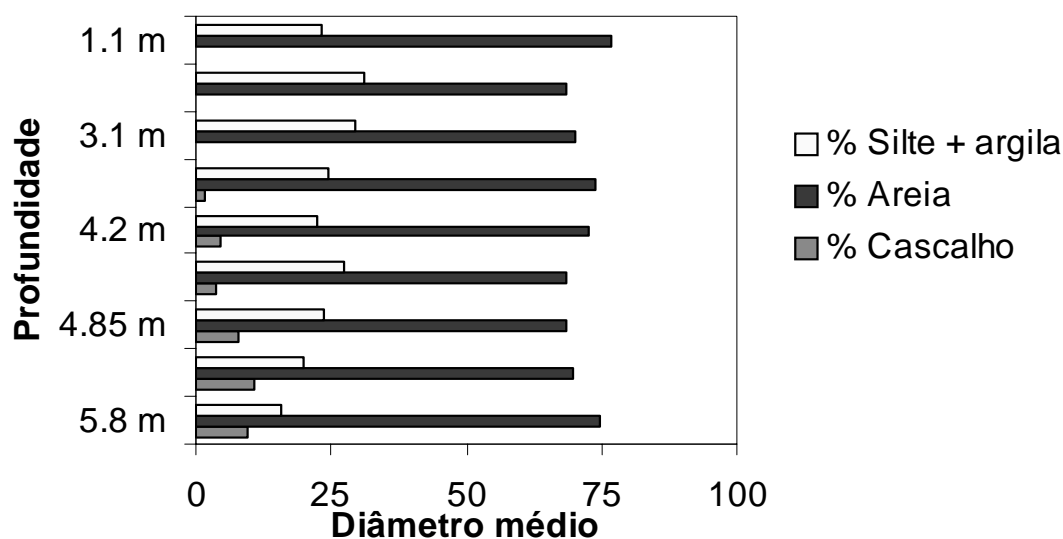


Figura 10 – Gráfico ilustrando a predominância de areias com mais de 25% de matriz (silte+argila).

Nota-se que no perfil do poço P2 também há aumento da fração cascalho para a base do perfil, porém não atingindo os valores observados na base do Poço 1. A avaliação dos dados em perfil vertical mostra que também no perfil do poço P2 ocorre uma tendência granodecrescente ascendente dos sedimentos (Fig. 11). Comparando-se a Figura 10 e 11, nota-se que no Poço 2 não foi atingido o nível de arenitos conglomeráticos.

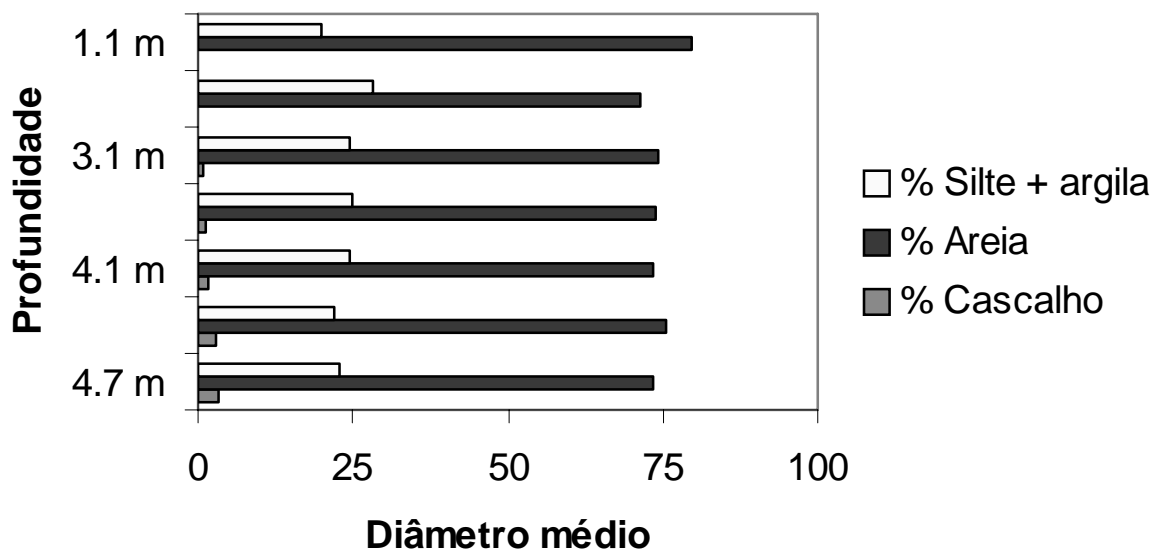


Figura 11 – Gráfico ilustrando a predominância de areias com aproximadamente 25% de matriz (silte+argila).

De posse dos perfis litológicos dos poços de monitoramento, confeccionou-se uma seção geológica que permite identificar para a área de estudo cinco camadas distintas (Fig. 12). A primeira, com espessura de aproximadamente 10 cm, possui cor cinza e é rica em matéria orgânica. A camada seguinte, de cor marrom possui espessura máxima de 2 m na porção sul, diminuindo em direção à porção norte (1m). A camada três possui cor amarelada e espessura variando entre aproximadamente 2 e 3m. Diminui de espessura na direção sul. A partir da profundidade de aproximadamente 4 m ocorre um horizonte ferruginoso, com algumas concreções lateríticas, mais resistente à perfuração que as demais camadas. Esta camada possui espessura máxima de 1m e assim como a camada 3 diminui de espessura na direção sul. Até a profundidade de 9m foi observado sedimento de cor creme, com espessura pouco variável.

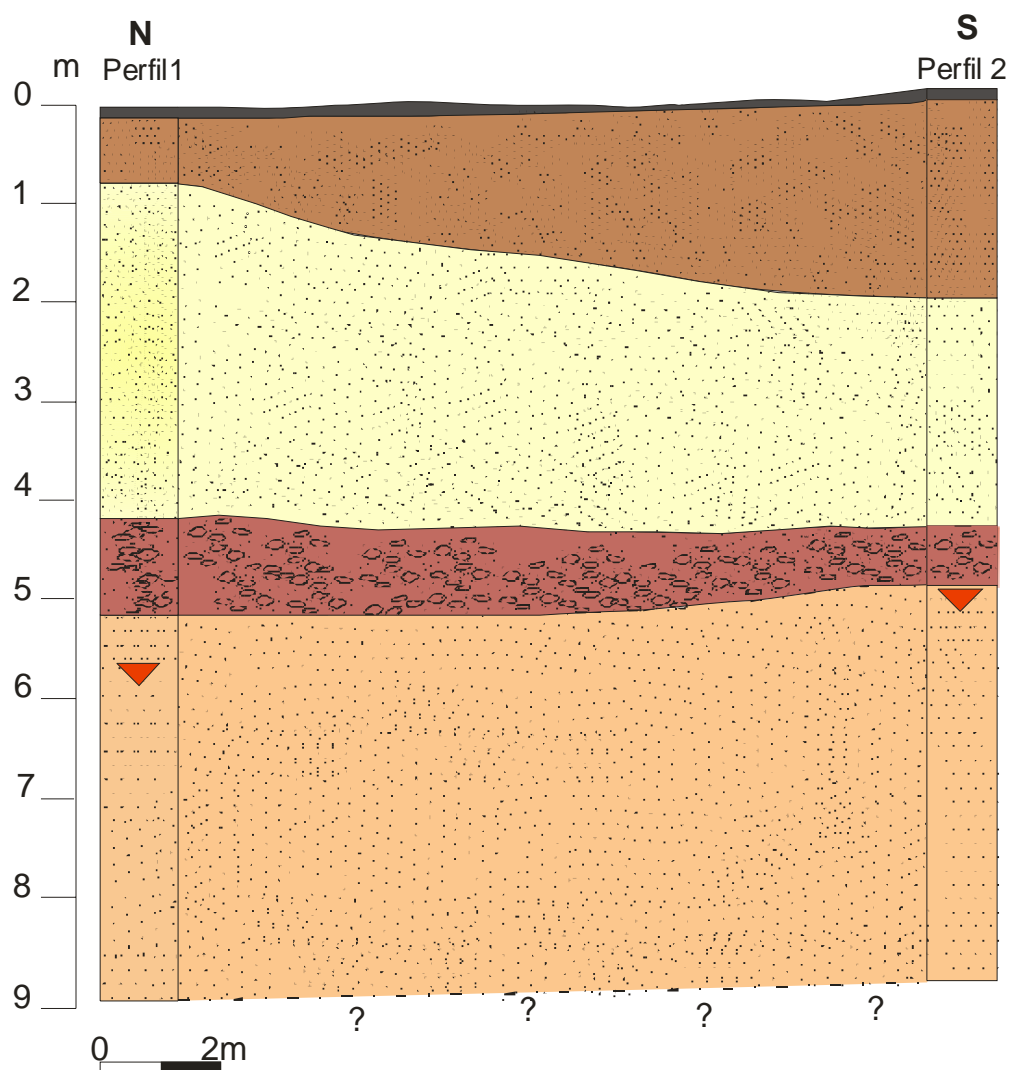


Figura 12 – Seção geológica.

Comparando as características litológicas desses sedimentos com a descrição da geologia regional apresentada no ítem 7.1 é possível associá-los às unidades litoestratigráficas Sedimentos Pós-Barreiras (camadas sobrejacentes ao horizonte ferruginoso) e Formação Barreiras (camada subjacente àquele horizonte).

Comparando os resultados provenientes da análise granulométrica com os valores de condutividade hidráulica (K) obtidos por Fetter (1994), para alguns materiais geológicos (Tabela 9), verifica-se que a área apresenta valores que variam entre 10^{-5} e 10^{-3} cm.s^{-1} , confirmado pelo resultado do teste de infiltração, no qual se obteve um valor da ordem de 10^{-4} cm.s^{-1} para a condutividade hidráulica da área.

Tabela 9: Valores de condutividade hidráulica para alguns materiais geológicos.

Material	K (cm.s⁻¹)
Argila	10 ⁻⁹ a 10 ⁻⁶
Silte, silte arenoso, areia argilosa	10 ⁻⁶ a 10 ⁻⁴
Areia siltosa, areia fina	10 ⁻⁵ a 10 ⁻³
Areia bem selecionada	10 ⁻³ a 10 ⁻¹
cascalho bem selecionado	10 ⁻² a 10 ⁰

Fonte: Fetter (1994)

Mineralogicamente os sedimentos são compostos predominantemente por quartzo e caulinita, independente da profundidade e granulometria. A maioria das amostras apresenta difratograma semelhante ao da amostra P1 - A (Fig. 13). Apenas nas amostras com profundidade entre 4 e 5 m foram observados, nos dois perfis, picos correspondentes à hematita (Fig. 14, difratograma P1 - G). A caulinita é um argilo-mineral do tipo 1:1, constituída de uma camada de tetraedros de silício e outra de octaedros de alumínio, de fórmula química $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ (Moniz 1975).

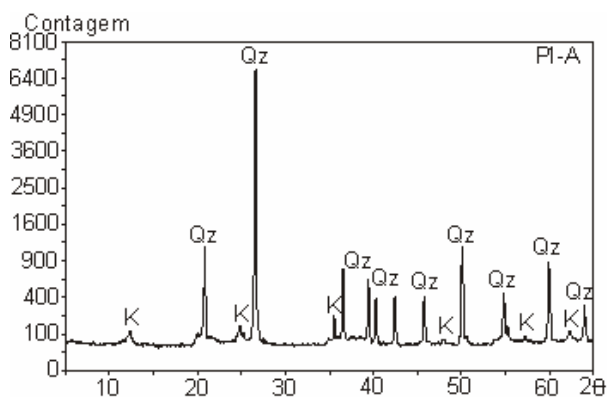


Figura 13 – Difratograma da amostra P1-A

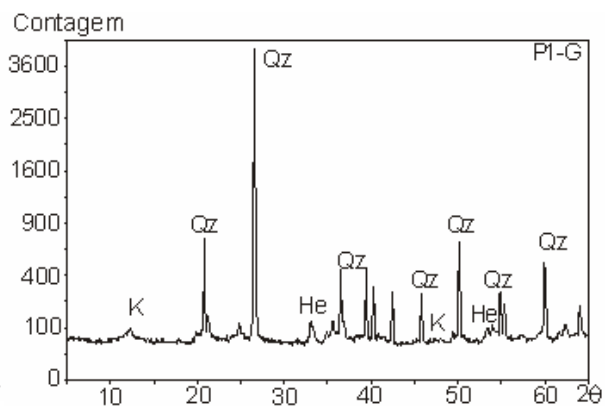


Figura 14 – Difratograma da amostra P1-G

6.1.2 - Hidrogeologia local

De acordo com as descrições litológicas da geologia local e com aquelas feitas no capítulo 7.2, verifica-se que na área de estudo os Sedimentos Pós-Barreiras equivalem à zona insaturada, com espessura máxima de 5m no período seco e mínima de 1,5 no período chuvoso. Os poços captam água do Aquífero Barreiras, que na área de estudo não possui nenhuma camada confinante.

A partir dos testes citados no ítem 8.1.1 e 8.1.2 calcularam-se parâmetros importantes da zona insaturada e do aquífero livre, como condutividade hidráulica e transmissividade, respectivamente.

O teste de infiltração, usado para a determinação de K, teve duração de 33 min. e 17 s, a uma vazão de $1.6 \times 10^{-1} \text{ L.min}^{-1}$. A partir da equação 1 obteve-se para a área uma condutividade hidráulica igual a $3,6 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$.

O resultado do teste de aquífero está ilustrado na figura 15.

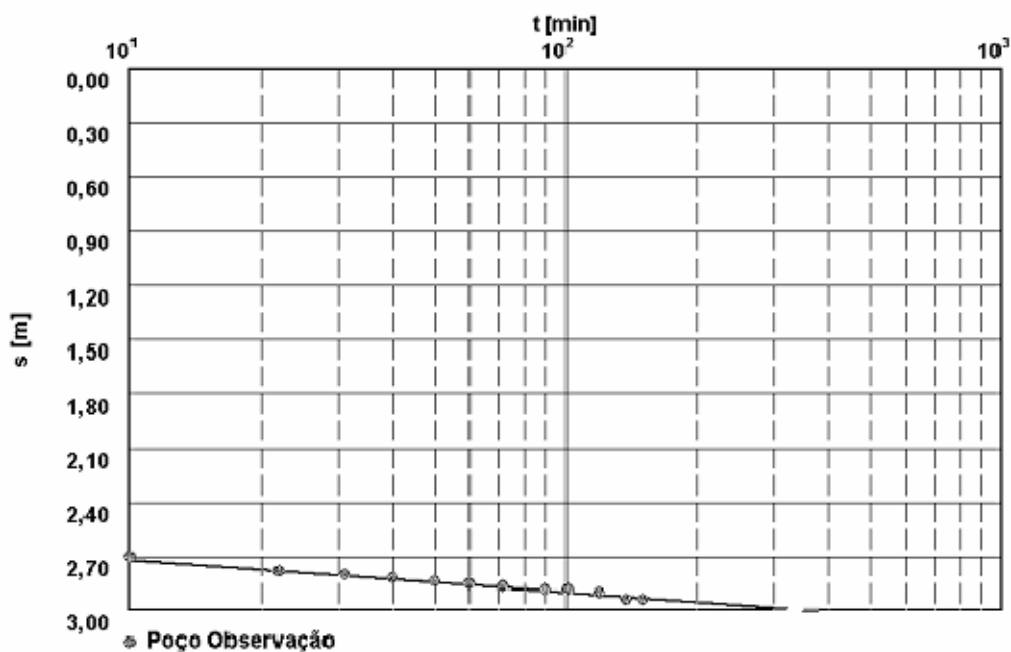


Figura 15: Gráfico do comportamento do rebaixamento com o tempo (s x t), no poço de observação P4.

De acordo com o resultado desse teste, o valor de T obtido para a área foi de $8,9 \text{ m}^2 \cdot \text{dia}^{-1}$. Utilizando a equação 3, calculou-se a velocidade de fluxo nas zonas insaturada e saturada. Para o cálculo da velocidade na zona insaturada utilizou-se o valor de K obtido com o teste de infiltração ($3,6 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $0,3 \text{ m} \cdot \text{dia}^{-1}$), uma porosidade de 0,2 (obtido por Cortez *et al.* 2000, para a Formação Barreiras). Considerando o gradiente hidráulico vertical igual a 1 (Heath 1983), calculou-se uma velocidade de $1,5 \text{ m} \cdot \text{dia}^{-1}$ para a zona insaturada. Com essa velocidade, no período seco, quando a zona insaturada possui maior espessura ($\approx 5\text{m}$), substâncias lançadas no terreno levariam aproximadamente três dias para atingir a superfície freática.

Para o cálculo da velocidade de fluxo na zona saturada utilizou-se um valor de K de $0,29 \text{ m} \cdot \text{dia}^{-1}$, obtido a partir da equação 4 ($T = 8,9 \text{ m}^2 \cdot \text{dia}^{-1}$ e $b = 30\text{m}$), uma porosidade de 0,2 (Cortez *et al.* 2000) e um gradiente hidráulico de 0,04 (a partir da diferença de carga hidráulica dos poços P2 e P3). Para a zona saturada, a velocidade de fluxo obtida a partir da equação 3 foi de $0,058 \text{ m} \cdot \text{dia}^{-1}$.

$$T = K \times b \quad (4)$$

Onde T é a transmissividade do aquífero (obtida com o teste de aquífero) e b a espessura saturada.

Com essa velocidade, uma substância conservativa levaria aproximadamente 9 anos para percorrer uma distância de 200m. Levando em consideração que em aquíferos livres e semi-livres o fluxo da água acompanha a topografia (Fetter 1994) e com base em observações de campo, nota-se que na área de estudo o fluxo da água subterrânea está no sentido de um lago (drenagem principal) e/ou pequenos igarapés, que deságuam no mesmo (Fig. 16). Os poços rasos construídos entre a fábrica e essa drenagem principal, estão sujeitos à contaminação por compostos persistentes, como os organoclorados, principalmente devido à proximidade da fábrica de imunizantes (100-200m).

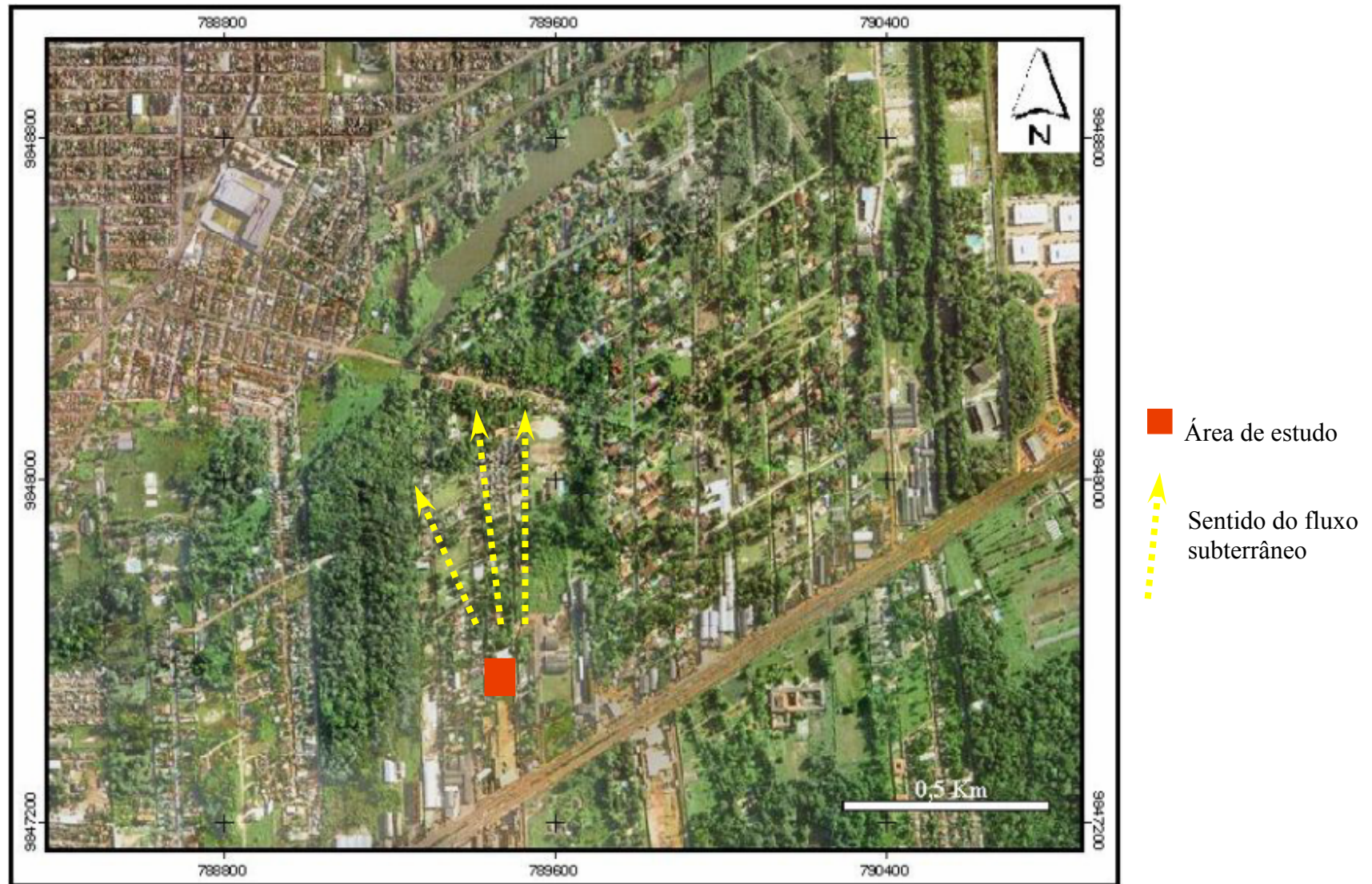


Figura 16 – Ortofoto destacando a área de estudo o sentido do fluxo subterrâneo.

6.2 – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA ZONA INSATURADA

Na tabela 10 apresentam-se os resultados referentes às medidas de pH e às análises dos íons trocáveis e acidez potencial ($H^+ + Al^{3+}$), das amostras de solos coletadas na perfuração dos poços de monitoramento P1 e P2.

Em relação ao pH, observa-se que tanto no perfil 1 quanto no 2, os valores tendem a aumentar levemente com a profundidade. Tendência igual é observada nas medidas feitas com KCl. Os valores medidos em água são maiores que aqueles medidos em solução de KCl, em todas as profundidades amostradas. A diferença entre os valores obtidos em KCl e em água resulta em um Delta pH < 0 , indicando que há um predomínio de cargas negativas no solo, com presença também de cargas positivas (Wutke & Camargo 1972).

Em trabalhos realizados na região de Belém, tem-se relatado valores de pH de até 7,9, em profundidades de até 1m, e de 8,1 a 4,7, em profundidades que variam entre 2 e 6 m, em área contaminada por esgotos domésticos (Cabral 2004). Em áreas sem indícios de contaminação, no nordeste do estado do Pará, os valores de pH variam entre 4,3 e 5,2, em profundidades de até 5m (Lima 2003). Ripardo (2000) obteve um valor médio de 4,4, na região de Belém, para o pH de solos sem indícios de contaminação.

Ao contrário do pH, os teores de matéria orgânica (MO) tendem a diminuir com a profundidade, tanto no perfil 1 quanto no 2. Observa-se que no primeiro metro dos perfis a matéria orgânica apresenta teores mais elevados (0,17 a 1,2 %), e no perfil 2 o teor é quase duas vezes maior que no 1. Também nas demais profundidades do perfil 2 observa-se que os teores de MO são mais elevados (0,09 a 1,2 %) em relação aos do perfil 1.

No que diz respeito aos íons trocáveis P^{3+} , K^+ e Na^+ observa-se que o P^{3+} possui teor predominantemente igual a 1 mg.dm^{-3} nos dois perfis, diferindo significativamente apenas nas amostras mais superficiais do perfil 2, que possui teor de 6 mg.dm^{-3} e de 2 mg.dm^{-3} .

Potássio e sódio estão presentes nos perfis em concentrações pouco variáveis, com teores entre 6 e 4 mg.dm^{-3} no perfil 2, e entre 8 e 4 mg.dm^{-3} no perfil 1. Apenas entre as profundidades 4,2 e 4,85 m do perfil 1 observa-se mudança no comportamento das concentrações desses íons. Nesse intervalo o teor de K^+ atinge 10 mg.dm^{-3} e o de Na^+ 11 mg.dm^{-3} , coincidindo também com um aumento da matéria orgânica nesse intervalo de profundidade.

O teor de Ca^{2+} no perfil 1 possui uma tendência decrescente com a profundidade, característica não observada no perfil 2, que possui teores pouco variáveis. Comportamento similar é observado nos teores de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$; entretanto no perfil 2 as concentrações obtidas foram um pouco maiores que $1 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$.

Em relação ao Al^{3+} , observa-se uma diminuição em seus teores com a profundidade (0,9 a $0,1 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$), em ambos os perfis. O mesmo comportamento é observado nos teores de $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ (6,93 a $1,32 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$).

O conteúdo de Fe_2O_3 está predominantemente em torno de 2 % tanto no perfil 1 quanto no 2. No entanto, a partir da profundidade de 4,2 m no perfil P1 e 4,7m em P2, observa-se um aumento considerável nessas percentagens, devido à existência de um horizonte ferruginoso de aproximadamente 1m de espessura.

Calculou-se de forma indireta a capacidade de troca de cátions (CTC) nos dois perfis. A determinação indireta da CTC consiste na soma das bases trocáveis Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ , com a acidez, $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ (Raij 1981). O resultado final do cálculo está expresso em meq/100g.

A capacidade de troca de cátions de um solo, argila ou húmus é a quantidade total de cátions retidos à superfície desses materiais, em estado permutável (Mello *et al.* 1984). A CTC está em função das cargas negativas do solo, isto é, aumenta quanto mais houver fontes de cargas negativas (Malavolta *et al.* 1976). Nos solos brasileiros, materiais como caulinita, gibsitita, óxidos de ferro e alumínio, além de uma certa quantidade de matéria orgânica, constituem a fração argila. Como os minerais de argila 1:1, freqüentes nos nossos solos, não apresentam substituições isomórficas e como os óxidos de Fe e Al cristalinos não se mostram muito reativos, a CTC desses solos é devida na sua maior parte à matéria orgânica (Malavolta *et al.* 1976).

Nos perfis estudados a CTC das amostras analisadas é em média 5,3 meq/100g. Valores de CTC superiores a essa média são observados nos 10 cm iniciais dos perfis (7,5 meq/100g para o perfil P1 e 11,4 meq/100g para P2). Esse aumento na CTC coincide com os maiores valores de matéria orgânica em ambos os perfis, nas mesmas profundidades. Observa-se que a CTC das amostras, assim como os teores de matéria orgânica, diminui com a profundidade.

Tabela 10 – Resultado das medidas de pH e análises de matéria orgânica, íons trocáveis e acidez potencial ($H^+ + Al^{3+}$) das amostras de solos dos poços P1 e P2.

Amostra		pH		MO	P^{3+}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	$Ca^{2+}+M$ g^{2+}	Al	H+Al	Fe_2O_3	CTC
Ident.	Prof. (m)	Água	KCl	%	----- $mg.dm^{-3}$ -----			----- $cmol_c.dm^{-3}$ -----				%	meq/100g
P1 A	0,1-1,1	4,7	4,4	0,7	1	8	6	0,7	1,0	0,6	4,29	1,4	7,5
P1B	1,1-2,1	4,8	4,3	0,17	1	4	4	0,5	1,0	0,6	2,31	2,1	5,5
P1 C	2,1-3,1	4,7	4,3	0,15	1	4	4	0,4	0,8	0,5	2,31	2,0	4,9
P1 D	3,1-4,1	4,8	4,4	0,13	1	4	6	0,4	0,8	0,4	2,15	1,8	4,6
P1 E	4,1-4,2	4,8	4,4	0,09	1	4	4	0,4	0,8	0,3	1,98	1,9	4,2
P1 F	4,2-4,45	5,1	4,6	0,12	1	10	11	0,4	0,8	0,2	1,82	11,6	3,9
P1 G	4,45-4,8	5,1	4,7	0,06	1	10	8	0,4	0,9	0,1	1,98	13,0	4,0
P1 H	4,8-5,1	5,0	4,7	0,03	1	6	6	0,4	0,9	0,1	1,65	7,0	3,7
P1 I	5,1-5,8	5,0	4,6	0,06	1	6	4	0,5	1,0	0,1	1,65	5,0	3,9
X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
P2 A	0,1-1,1	4,8	4,3	1,2	6	4	4	0,8	1,3	0,9	6,93	1,3	11,4
P2 B	1,1-2,1	4,6	4,3	0,46	2	4	4	0,7	1,1	0,6	2,97	1,8	6,4
P2 C	3,1-3,7	4,6	4,4	0,24	1	4	4	0,9	1,3	0,4	1,98	2,0	5,4
P2 D	3,7-4,1	4,7	4,4	0,26	1	6	4	0,9	1,3	0,4	1,82	1,9	5,2
P2 E	4,1-4,4	4,8	4,6	0,22	1	4	4	1,0	1,4	0,2	1,65	1,9	4,9
P2 F	4,4-4,7	4,8	4,5	0,12	1	6	4	1,0	1,4	0,2	1,65	2,1	4,9
P2 G	4,7-5,0	4,9	4,7	0,09	1	6	6	0,9	1,3	0,1	1,32	8,3	4,2

Os solos estudados possuem baixa CTC, com teores variando entre 3,7 e 11,4 meq/100g. Baixos valores de CTC já eram esperados para esses solos, já que o mineral de argila predominante nos mesmos é a caulinita, o qual dentre os argilo-minerais é um dos que possui menor capacidade de troca catiônica (Tab. 11).

Tabela 11 – Capacidade de troca catiônica de alguns constituintes da fração argila em solos.

Constituintes	CTC (meq/100g)
Caulinita	3 – 15
Vermiculita	100 – 150
Clorita	10 – 40
Óxidos de Fe e Al cristalizado	2 – 5
Montmorilonita	80 – 150
Matéria orgânica	150 – 300

Fonte: Malavolta *et al* (1976)

Quanto ao pH, os valores obtidos para os solos da área de estudo são semelhantes aos naturalmente encontrados na região, ou seja, pH mais ácido na porção mais superficial tendendo a aumentar com a profundidade. O conteúdo de matéria orgânica também está próximo dos encontrados em outros trabalhos na Formação Barreiras (Lima 2003, Cabral 2004).

6.3 – ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA FREÁTICA

Com o objetivo de conhecer as características físico-químicas da água freática realizaram-se medidas de pH, condutividade elétrica (CE), oxigênio dissolvido (OD), temperatura (T) e análises de amônio (NH_4^+), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), cloreto (Cl^-) e alcalinidade total (HCO_3^-). Os resultados dessas análises nos dois períodos de amostragem são apresentados na tabela 13. Através do balanço iônico, verificou-se que as amostras possuem coeficiente de erro em torno de 10%, portanto dentro do limite de aceitabilidade (Freeze & Cherry 1979).

As águas estudadas possuem pH ácido com valor médio de 4,9. As temperaturas medidas refletem a temperatura média local, com pouca variação entre os meses de amostragem. Confrontando os resultados de pH das quatro campanhas de amostragem, observa-se mudanças nos valores de pH, que variam entre 4,3 e 5,6 (Fig. 17). Quando se comparam os poços entre si verifica-se que P1 e P2 são os que mais variam em relação ao pH, e possuem nas duas estações valores ligeiramente mais elevados que P3 e P4. O maior valor de pH foi medido no poço P5, em setembro (5,6). Comparando esses valores com os encontrados por Cortez *et al* (2000) e Piratoba-Morales (2002), observa-se que alguns poços possuem valores de pH mais elevados que os considerados normais, por esses autores, para as águas do Aquífero Barreiras (Tab. 12).

Os valores medidos nos poços P1, P2 e P5 estão próximos daqueles encontrados por Gaspar (2001) para as águas do Aquífero Barreiras contaminadas por resíduos domésticos, na área do igarapé Mata Fome (Belém/PA), porém inferiores ao máximo valor encontrado por Cabral (2004) em águas do referido aquífero, contaminadas por sistema de saneamento *in situ*, nos principais bairros de Belém.

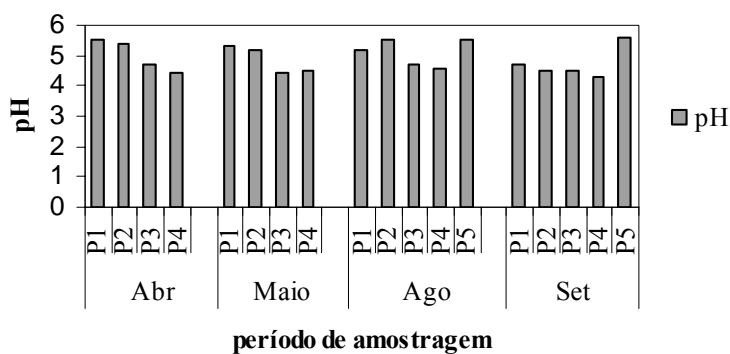


Figura 17 – Variações dos valores de pH nos poços de monitoramento, nos quatro meses de amostragem.

Os valores da condutividade elétrica (CE) e as concentrações da maioria dos parâmetros analisados são pouco variáveis, quando se comparam os dois períodos de amostragem. Os valores de CE, por exemplo, variaram entre 87 e 126 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no período chuvoso e entre 90 e 128 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no período seco (Fig. 18). O poço P2 possui o valor mais elevado de CE (124 $\mu\text{S}/\text{cm}$ em média), tanto no período chuvoso quanto no seco, se comparado

aos demais ($96\mu\text{S}/\text{cm}$ em média). Em setembro, nota-se uma discreta elevação da condutividade elétrica nos poços P1 e P2 e diminuição em P3 e P4, enquanto que no poço P5 os valores são praticamente constantes. Observa-se que nessas águas os valores de CE estão pelo menos duas vezes superiores àqueles considerados padrão para as águas do Aquífero Barreiras na região de Belém (Cortez *et al* 2000; Piratoba-Morales 2002). O valor médio de CE nas águas estudadas está próximo do obtido por Gaspar (2001) em áreas contaminadas por resíduos domésticos e, assim como o pH, são muito inferiores ao valor máximo medido por Cabral (2004) em área contaminada por saneamento *in situ* (Tab. 13).

Tabela 12 – Valores máximos de pH, CE ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), amônio, nitrato, sulfato, cloreto, sódio, potássio, cálcio, magnésio e bicarbonato (todos em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), obtidos neste estudo e nos principais trabalhos desenvolvidos em Belém-PA, e padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria 518 do Ministério da Saúde, para essas substâncias.

Parâmetro	Neste trabalho	Portaria 518	Cortez <i>et al.</i> (2000)	Piratoba Morales* (2002)	Gaspar (2001)	Cabral (2004)
C.E.	128	-	45	29,2	128	456
pH	5,6	-	4,6	4,6	5	7,2
Amônio	1,6	1,5	-	0,84	-	-
Nitrato	26	45	-	0,07	30	55,4
Sulfato	11	250	2,64	-	-	53
Cloreto	19	250	2,27	103,6	-	63
Sódio	10	200	1,7	59,9	-	48
Potássio	4,3	-	3,16	63,7	-	17,7
Cálcio	5,7	-	0,2	9,3	-	56,4
Magnésio	1	-	0,25	2,9	-	9
Bicarbonato	14,6	-	9,3	52,7	-	158,6

*Valores médios de amostras poluídas.

Tabela 13 – Resultados das medidas de nível estático (NE) em m, pH, condutividade elétrica (C.E. em $\mu\text{S}/\text{cm}$), oxigênio dissolvido (O_2 em mg.L^{-1}) e temperatura (T em $^{\circ}\text{C}$), e análises de NH_4^+ , NO_3^- , sulfato (SO_4^{2-}), cloreto (Cl^-) e alcalinidade total (HCO_3^-) em mg.L^{-1} , realizadas no período chuvoso (abril e maio) e seco (agosto e setembro) de 2004.

Mês	Poço	N.E.	T	pH	Eh	C.E.	O_2	NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Alcal.	CO_2	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Abril	P1	1,5	29	5,5	-	87	1,5	*	14	0,9	7,9	14,5	29	7	1,9	4,4	0,7
	P2	1,7	27,5	5,4	95	126	1,6	*	24	5,9	11,9	14	27,5	10	4,3	4,7	1
	P3	-	27	4,7	156	103	1	0,8	24	0	13,8	3	7	10	2,3	1,5	0,6
	P4	2,7	28	4,4	136	102	0,6	0,4	21	0	14,8	5,5	12,7	9	1,7	1,5	0,7
Maio	P1	2	27	5,3	-	88	1,7	0,002	15	4,5	7,9	12,5	24,5	-	-	-	-
	P2	2	27	5,2	-	122	2	0,01	20	4,6	15,8	4	8,5	-	-	-	-
	P3	-	27	4,4	-	103	1,6	1,4	25	-	16,8	1,5	4,2	-	-	-	-
	P4	2	27,5	4,5	-	101	0,5	0,7	26	1,3	15,8	1,5	4,3	-	-	-	-
Agosto	P1	3,7	27	5,2	104	90	1,3	*	16	4,0	10	9	16	-	-	-	-
	P2	4	27	5,5	89	121	2	0,04	22	9,0	16	7,9	14,6	-	-	-	-
	P3	3	28	4,7	142	105	0,7	1,4	20	2,0	19	0,6	2,2	-	-	-	-
	P4	-	28	4,6	146	91	0,97	0,7	11	3,0	18	2,4	5,3	-	-	-	-
	P5	-	27	5,5	93	92	1,8	0,08	15	1,5	17	7,9	14,6	8	1,4	5,7	0,7
Setembro	P1	3,8	27,5	4,7	133	100	1	*	19	1	6,4	10	17,2	-	-	-	-
	P2	4	27	4,5	148	128	1,4	*	21	11	8,4	10	17,2	-	-	-	-
	P3	3,5	28	4,5	146	99	1,5	1,6	22,6	1	11,9	10	17,2	-	-	-	-
	P4	5	27	4,3	158	95	0,5	0,35	16,4	1	9,4	8	14,4	-	-	-	-
	P5	-	26	5,6	84	94	1,9	0,04	19	1	13,8	14,6	23,6	-	-	-	-

* Valores abaixo do limite de detecção do método - Não analisado

Os poços analisados possuem valor médio de Eh de 125mV. Comparando os poços entre si, verifica-se que P3 e P4 são os que possuem os maiores valores de Eh (149mV em média), nos dois períodos de amostragem. Assim como ocorreu com a condutividade elétrica, nota-se que os valores de Eh aumentaram em setembro se comparados com os de agosto, principalmente nos poços P1 e P2 (Fig. 19). Baixos valores de Eh são esperados nas águas subterrâneas, pois estas geralmente estão isoladas da atmosfera e o oxigênio consumido pelas reações hidroquímicas e geoquímicas não é repostado, fazendo com que essas águas tendam para condições redutoras (Freeze & Cherry 1979). Destaca-se, entretanto, que, nos poços rasos, como os da área de estudo, o Eh é medido após a amostra sofrer alguma aeração. Dessa forma seus valores, bem como os de oxigênio dissolvido, são geralmente pouco representativos das condições naturais no aquífero.

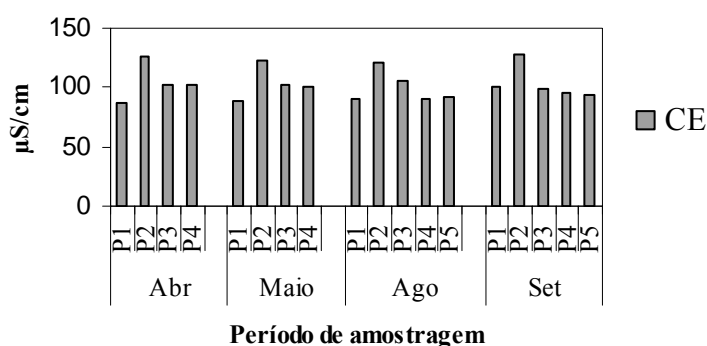


Figura 18 – Gráfico ilustrando o comportamento dos valores de CE nos poços de monitoramento no período seco e chuvoso

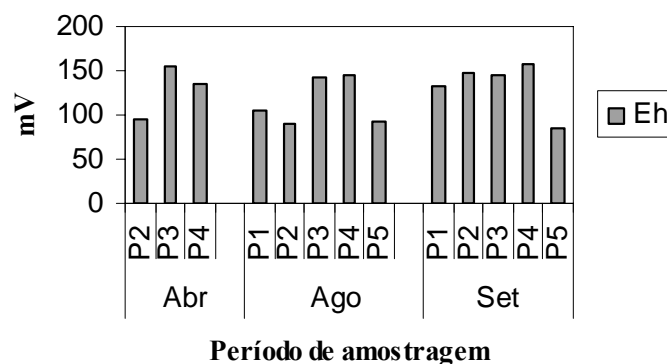


Figura 19 – Gráfico ilustrando o comportamento dos valores de Eh nos poços de monitoramento no período seco e chuvoso.

Em relação ao oxigênio dissolvido (OD), verifica-se que os poços estudados possuem em média teor de $1,3 \text{ mg.L}^{-1}$. Apenas diferenças sutis são observadas nas concentrações de OD de cada poço, se comparados os dois períodos de amostragem. Comparando os poços entre si observa-se que o poço P2 possui os maiores valores de OD (2 mg.L^{-1} em média), registrados em maio e agosto (Fig. 20).

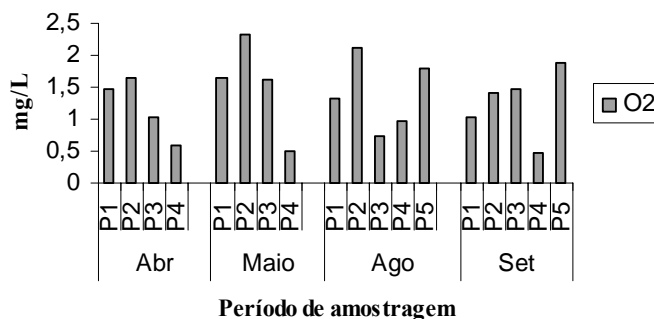


Figura 20 – Variação das concentrações de oxigênio dissolvido nos poços de monitoramento no período seco e chuvoso.

Quanto à amônia, observa-se que três dos cinco poços (P1, P2 e P5) possuem concentrações muito baixas, algumas vezes inferiores ao limite de detecção do método. Nos demais poços (P3 e P4) os teores variam de $0,3$ a $1,6 \text{ mg.L}^{-1}$. O poço P3 é o que possui as maiores concentrações durante os meses de amostragem ($1,3 \text{ mg.L}^{-1}$ em média). Na figura 21 visualiza-se o comportamento dos teores de amônio nos poços durante as quatro campanhas de amostragem. Quanto à potabilidade, com exceção do poço P3 os demais possuem concentrações de amônio dentro dos padrões estabelecidos pela Portaria 518. Em P3 as concentrações de amônio, tanto no período chuvoso quanto no seco, são próximas ou levemente superiores ao padrão estabelecido por essa portaria (Tab. 12).

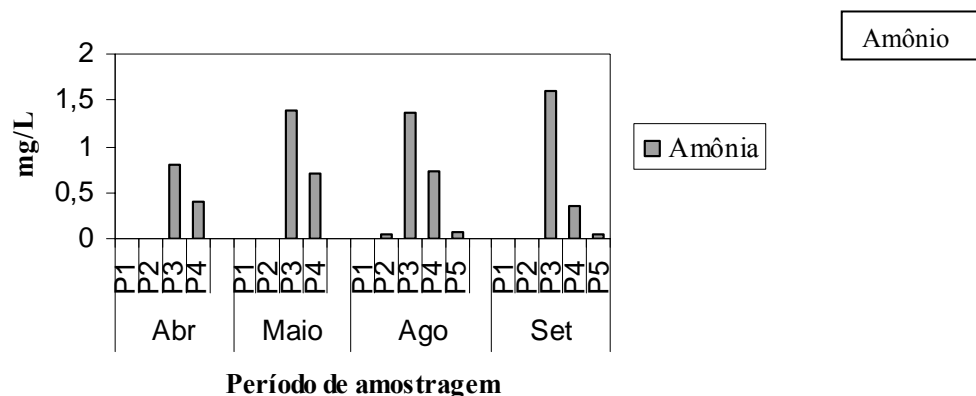


Figura 21 – Variações das concentrações de amônio nos poços de monitoramento no período seco e chuvoso.

Em relação ao nitrato, a concentração média nos poços é de $19,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Conforme ilustrado na figura 22, os maiores teores foram obtidos em maio, nos poços P3 e P4 (25 e 26 mg.L^{-1} , respectivamente). Os poços P2 e P3 possuem em média as maiores concentrações ($22,5 \text{ mg.L}^{-1}$) em relação aos demais (17 mg.L^{-1}), quando se comparam os quatro meses de amostragem.

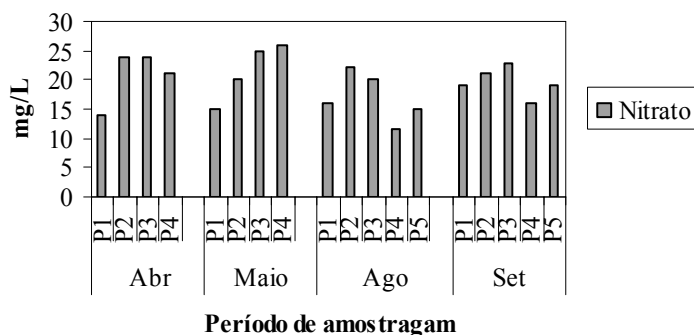


Figura 22 – Gráfico ilustrando o comportamento das concentrações de nitrato nos poços de monitoramento no período seco e chuvoso.

Quanto ao sulfato, as maiores variações de teores são observadas nos meses de maio e agosto, se destacando o poço P2 ($6,8 \text{ mg.L}^{-1}$ em média) em relação aos demais ($2,7 \text{ mg.L}^{-1}$ em média). Em setembro esse poço continua com os teores mais elevados (12 mg.L^{-1}) enquanto nos outros os teores são reduzidos para 1 mg.L^{-1} (Fig. 23). Comparando esses resultados com os

valores estabelecidos por Cortez *et al* (2000) verifica-se que as concentrações no poço P2 estão acima daquelas consideradas padrão para as águas do Aquífero Barreiras.

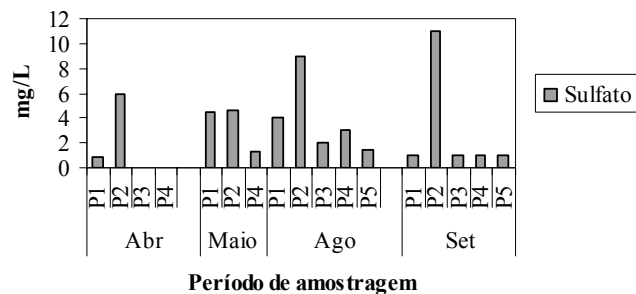


Figura 23 – Variação das concentrações de sulfato nos poços de monitoramento no período seco e chuvoso.

Em relação ao cloreto, verifica-se que em média a concentração dessa substância nos poços é de 13 mg.L^{-1} . De acordo com a figura 24, observa-se uma diminuição dos teores em setembro, em relação aos meses anteriores, principalmente em P2 e P4, que tiveram suas concentrações diminuídas pela metade.

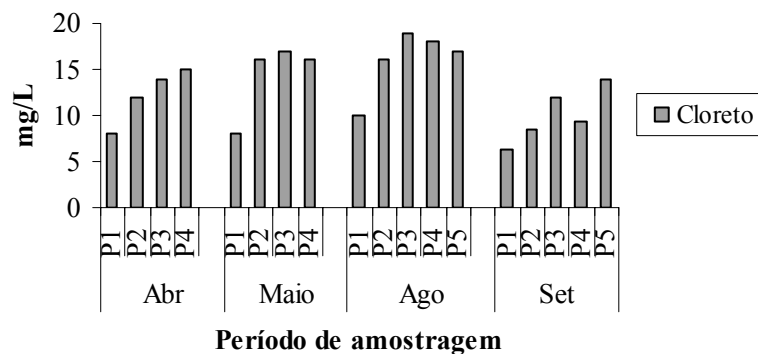


Figura 24 – Variação das concentrações de cloreto nos poços de monitoramento no período seco e chuvoso.

Quanto à potabilidade, os teores de nitrato, sulfato e cloreto dessas águas são muito inferiores ao limite estabelecido pela portaria 518 para água potável (Tab. 12). Porém o teor médio de nitrato ($19,5 \text{ mg.L}^{-1}$) está 13 vezes mais elevado que o encontrado por algumas

empresas de água mineral ($1,5 \text{ mg.L}^{-1}$), que exploram o Aquífero Barreiras. A concentração máxima desse parâmetro na área de estudo (26 mg.L^{-1}) é semelhante às obtidas por Gaspar (2001) em área contaminada por resíduos domésticos (30 mg.L^{-1}), porém é inferior aos teores encontrados por Cabral (2004) em área também contaminada. O íon cloreto também está presente nas águas estudadas em concentrações superiores às normalmente encontradas nas águas do Aquífero Barreiras sem indícios de contaminação.

Quanto à alcalinidade, observa-se que nos primeiros três meses de amostragem as concentrações de bicarbonato são muito variáveis quando se comparam os poços entre si (Fig. 25). Os poços P2 e P4, por exemplo, tiveram seus teores reduzidos aproximadamente 3 vezes, se comparados os resultados de maio com os de abril. Confrontando os resultados dos poços entre si, nota-se que no período chuvoso P1 possui as maiores concentrações de bicarbonato ($16,5 \text{ mg.L}^{-1}$ em média) e P4, com um valor aproximadamente 4 vezes inferior a P1, é o que possui os menores teores ($4,4 \text{ mg.L}^{-1}$ em média). No período seco, as concentrações aumentaram em todos os poços, atingindo em setembro os maiores valores do período, com teores próximos ou iguais a 10 (se destacando o poço P5, com teor de $14,6 \text{ mg.L}^{-1}$). As concentrações de bicarbonato das amostras, principalmente em setembro, também estão superiores ao padrão estabelecido para as águas do aquífero Barreiras na região de Belém (Tab. 12).

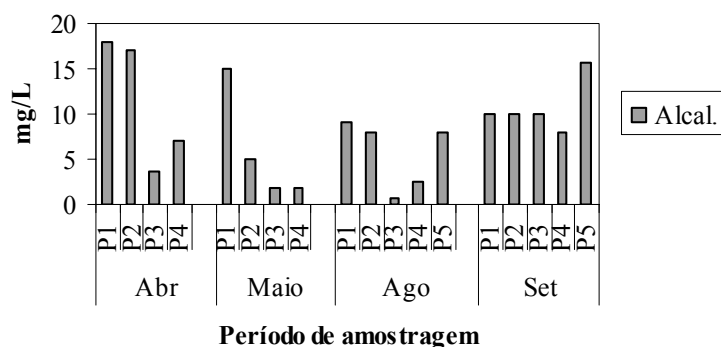


Figura 25 – Variação das concentrações de bicarbonato nos poços de monitoramento no período seco e chuvoso.

Os teores de Ca^{2+} , Na^+ e Mg^{2+} estão no mínimo 8, 4 e 3 vezes, respectivamente, superiores às concentrações padrões dessas substâncias nas águas do Aquífero Barreiras (Tab. 12). Apenas as concentrações de K^+ estão próximas do padrão da região. Quanto à potabilidade, os teores de sódio são muito inferiores ao limite estabelecido pela Portaria 518 enquanto que para os demais parâmetros não há um limite máximo estabelecido (Tab. 12).

Com base nos resultados apresentados, verifica-se que os valores e concentrações dos parâmetros físico-químicos das águas estudadas estão relativamente mais elevados que os tidos como padrão, para as águas do Aquífero Barreiras na região de Belém. Essa alteração das características físico-químicas das águas subterrâneas na área de estudo se deve provavelmente à influência de fatores antrópicos, já que a mesma está inserida em uma área de ocupação desordenada, com condições precárias de saneamento. Além disso, a atual atividade desenvolvida na área (produção de água sanitária) pode estar colaborando para os altos teores de cloreto e sódio.

Os valores de CE e as concentrações de nitrato, sulfato e cloreto, íons considerados bons indicadores de contaminação por efluentes domésticos, estão pelo menos duas vezes mais elevadas que as citadas nos trabalhos realizados na região, para águas subterrâneas sem indício de contaminação antrópica.

Os valores de pH, CE e nitrato são próximos dos máximos encontrados em áreas com influência de resíduos domésticos na área do Igarapé Mata Fome (Belém-PA), porém ainda são muito inferiores àqueles obtidos em área contaminada por sistema de saneamento *in situ* nos bairros centrais da cidade.

6.4 – ANÁLISES PARA COMPOSTOS ORGANOCLORADOS

6.4.1 – Solo

No solo, os resultados das análises para compostos organoclorados foram positivos para endossulfam e DDT, tanto na parte desativada da fábrica (amostra S3) quanto no sítio (amostras S1 e S2), vizinho à área ativa. Os locais de coleta das amostras de solo são apresentados na figura 26.

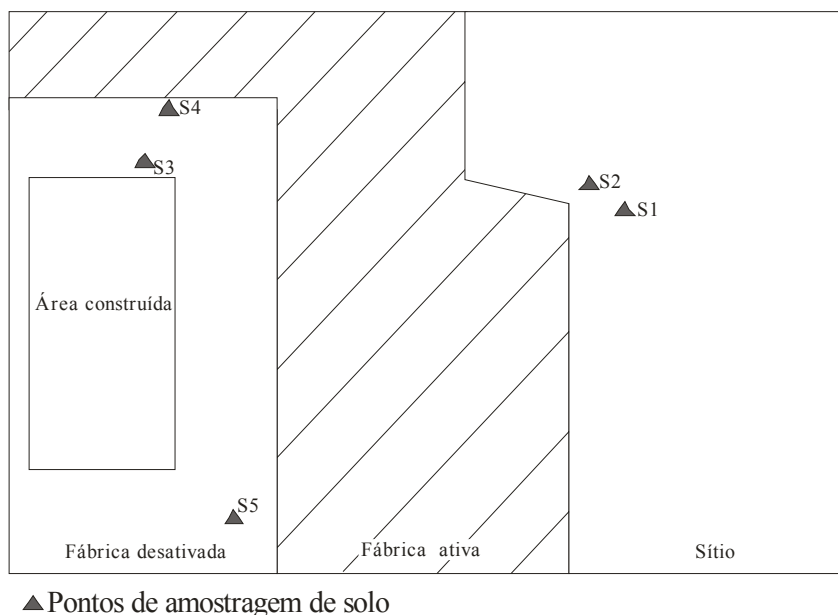


Figura 26 – Localização esquemática dos pontos de amostragem de solo.

Na tabela 14 apresentam-se os resultados nos primeiros cinco pontos de amostragem (0 – 10 cm). No sítio, os teores de endossulfam nas amostras S1 e S2 são, respectivamente, 0,047 e 0,161 mg.Kg⁻¹. Na fábrica o endossulfam foi detectado com teor de 0,091 mg.Kg⁻¹ e o DDT com 0,314 mg.Kg⁻¹. Nas três amostras positivas para endossulfam o isômero α está presente em concentrações superiores ao β (Tab. 14). Quanto ao DDT, foram detectados os isômeros pp'-DDE, pp'-DDD e pp'-DDT, este último em concentrações muito superiores aos demais.

Tabela 14 – Resultado das análises de organoclorados em solo (mg.Kg⁻¹), para profundidades de 0 – 10 cm. ne: não encontrado

Composto	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5
α-Endossulfam	0,027	0,109	0,077	n.e	n.e
β-Endossulfam	0,020	0,052	0,014	n.e	n.e
Endossulfam Total	0,047	0,161	0,091	-	-
pp'-DDE	n.e	n.e	0,058	n.e	n.e
pp'-DDD	n.e	n.e	0,035	n.e	n.e
pp'-DDT	n.e	n.e	0,221	n.e	n.e
DDT Total	-	-	0,314	-	-

Na amostragem de janeiro, observa-se que os teores de endossulfam e DDT nos 20 primeiros centímetros são inferiores aos da amostragem feita em outubro (Tab. 15). Essa diminuição na concentração dos compostos se deve provavelmente à lixiviação causada pelas chuvas mais intensas em janeiro. Nota-se que os teores, tanto de endossulfam quanto de DDT, estão diminuindo com a profundidade. Na profundidade de 60 – 80 cm os compostos não foram detectados e nos últimos centímetros do perfil detectou-se apenas os isômeros β -endossulfam e pp'-DDT. Na água subterrânea o isômero beta está presente sempre em concentrações inferiores ao alfa (Tab. 17), o que aparentemente indica que o solo está retendo mais o isômero beta, já que o mesmo foi detectado em concentrações superiores ao alfa, no perfil de solo (Tab. 15).

Tabela 15 – Comportamento das concentrações de endossulfam e DDT no solo (mg.Kg^{-1}), com a profundidade (cm). ne: não encontrado.

Prof.	α -end.	β -end.	End. _{total}	pp'-DDE	pp'-DDT	DDT _{total}	Silte+Argila	Areia	pH
0 - 20	0,006	0,017	0,023	0,002	0,140	0,142	15	85	5,1
20 - 40	0,004	0,01	0,018	0,001	0,066	0,067	19,5	80,5	5,4
40 - 60	0,002	0,003	0,005	ne	0,026	0,026	12	88	5,5
60 - 80	ne	ne	Ne	ne	ne	ne	19	81	5,0
80 - 100	ne	0,002	0,002	ne	0,011	0,011	23,5	76,5	4,6

Aparentemente a granulometria dos sedimentos não está influenciando a retenção das substâncias no perfil estudado. Nenhuma relação entre o teor de finos (silte + argila) e as concentrações dos organoclorados no perfil de solo foi observada. Pelo menos no primeiro metro da zona insaturada, não é observada nenhuma tendência à diminuição ou aumento da fração de finos com a profundidade (Tab. 15).

Os valores de pH estão ligeiramente mais elevados na superfície, em relação aos apresentados na tabela 10. Essa diferença se deve provavelmente à sazonalidade. As amostras da tabela 10 foram coletadas em outubro (período seco), enquanto que as apresentadas na tabela 17 foram amostradas em janeiro (início do período chuvoso). Devido ao fluxo de água meteórica, os ácidos orgânicos presentes nos horizontes superficiais são removidos, ocasionando um leve aumento de pH em direção à superfície (Goulart 1982).

Na área de estudo, a predominância de caulinita (baixa capacidade de retenção de cátions) e pequenas concentrações de matéria orgânica no perfil do solo desfavorecem a retenção dos contaminantes estudados. De acordo com Alexandre (1995), a retenção de pesticidas é fortemente influenciada pela presença da matéria orgânica do meio.

Peres *et al* (2004) estudaram em laboratório a degradação de endossulfam em gleissolo húmico e argissolo vermelho-amarelo, coletados nas cidades de São Paulo e São João da Boa Vista – SP. Nesse estudo, os autores verificaram que o padrão de degradação do endossulfam é similar nos dois tipos de solo e que os principais produtos de degradação, endossulfam diol e sulfato de endossulfam, parecem estar relacionados, respectivamente, à degradação química e biológica. A degradação do isômero α foi maior do que a do isômero β , sendo verificadas porcentagens semelhantes em ambos os tipos de solo. A degradação do isômero β foi mais acentuada no gleissolo.

Comparando resultados obtidos no presente estudo com os valores de intervenção estabelecidos pela CETESB (2001), para solos do Estado de São Paulo, em áreas residenciais, agrícolas e de proteção máxima e industriais verifica-se que o DDT, detectado apenas na amostra S3 ($0,314 \text{ mg.Kg}^{-1}$), está presente em concentração inferior ao valor de intervenção estabelecido ($1,0 \text{ mg.Kg}^{-1}$). Destaca-se que os valores de intervenção estabelecidos se referem a solos com teores específicos de matéria orgânica e granulometria. Para o estado de São Paulo, por exemplo, os valores foram estabelecidos para um solo com 1,9 % de matéria orgânica, 37,5 % de areia, 55,5 % de silte + argila, pH de 4,3 e com $57,2 \text{ meq/100cm}^3$ de CTC (CETESB 2001). Portanto, em solos com características diferentes dessas os valores de intervenção seriam diferentes desses. Como na região amazônica o solo possui CTC, teor de matéria orgânica e de silte + argila menores que os estabelecidos pela CETESB no estado de São Paulo, provavelmente os valores de intervenção na área de estudo seriam diferentes desses.

O teor de DDT na amostra S3 também é inferior ao valor de intervenção estabelecido pela legislação canadense, em áreas residenciais que utilizam água subterrânea para consumo ($2,2 \text{ mg.Kg}^{-1}$). Quanto ao endossulfam, as concentrações estão abaixo do valor de intervenção da legislação canadense. Apenas na amostra S2 ($0,16 \text{ mg.Kg}^{-1}$) observa-se uma concentração próxima à estabelecida ($0,18 \text{ mg.Kg}^{-1}$), nessa legislação. Para o endossulfam, não há valor de intervenção estabelecido no Brasil (Tab. 16).

Kim & Smith (2001) estudando a distribuição de pesticidas organoclorados, usados por mais de 30 anos, em área agrícola e industrial, na Coréia do Norte, detectaram resíduos de pesticidas apenas na área agrícola. As análises foram feitas em amostras de topo de solo, 16 anos após ter cessado o uso de pesticidas. Obtiveram teores de pp'DDE e pp'DDD de $0,34 \times 10^{-3}$ e $0,48 \times 10^{-3} \text{ mg.Kg}^{-1}$, respectivamente, e não detectaram pp'DDT. O isômero α -endossulfam foi detectado em concentração de $0,64 \times 10^{-3} \text{ mg.Kg}^{-1}$ e o β com teor de $0,89 \times 10^{-3} \text{ mg.Kg}^{-1}$.

Tabela 16: Valores de intervenção para solos superficiais (Canadá) em área residencial que utiliza água subterrânea para consumo e para o Estado de São Paulo, em áreas residenciais, agrícolas e de máxima proteção e industriais.

Substância	Canadá	São Paulo		
		APMax	Residencial	Industrial
Endossulfam	$0,18 \text{ mg.Kg}^{-1}$	-	-	-
DDT	$2,2 \text{ mg.Kg}^{-1}$	$0,5 \text{ mg.Kg}^{-1}$	$1,0 \text{ mg.Kg}^{-1}$	5 mg.Kg^{-1}

APMax – área agrícola e de proteção máxima

Harner *et al* (1999), também encontraram baixos teores de pp'DDE ($112 \times 10^{-3} \text{ mg.Kg}^{-1}$), pp'DDD ($21 \times 10^{-3} \text{ mg.Kg}^{-1}$) e pp'DDT ($367 \times 10^{-3} \text{ mg.Kg}^{-1}$) em amostras do nordeste do estado do Alabama (Estados Unidos), coletadas na profundidade de 0 – 8 cm.

Teores mais elevados de isômeros de DDT foram detectados por Kumari *et al* (1996), em áreas de cultivo de arroz, que usaram pesticidas por mais de três décadas (Haryana – Índia). As amostras foram coletadas na profundidade de 10 – 15 cm. Detectaram-se os isômeros pp'DDE, pp'DDT, em concentrações de 0,02 e 0,002 mg.Kg^{-1} , respectivamente.

Ayas *et al.* (1997), estudando a distribuição de pesticidas organoclorados em solos (0 – 10 cm) e outros ambientes do Delta Göksu (Turquia) detectaram, entre outros pesticidas, a presença dos isômeros pp'DDT e pp'DDE em áreas agrícolas e não-agrícolas. Na área agrícola os teores de pp'DDT variaram entre 0,209 e 0,818 mg.Kg^{-1} e os de pp'DDE entre 1,159 e 8,811 mg.Kg^{-1} . Na área não-agrícola o pp'DDT foi detectado em concentrações variando entre 0,109

e 0,818 mg.Kg⁻¹ e o pp'DDE em teores de 0,087 a 0,341 mg.Kg⁻¹. O uso de pesticidas é proibido na Turquia desde 1980, porém alguns produtos como o DDT são usados ilegalmente.

Observa-se que na área de estudo os teores de endossulfam e DDT são consideravelmente mais elevados que os encontrados em áreas agrícolas que deixaram de utilizar produtos organoclorados há pelo menos 30 anos. Em algumas amostras, os teores de pp'DDT são próximos aos mínimos encontrados em área agrícola e não-agrícola na Turquia (S3 - 0,221 mg.Kg⁻¹ e nos primeiros 20 cm do perfil de solo - 0,140 mg.Kg⁻¹).

Laabs *et al* (2002) investigaram a dissipação de 10 pesticidas (alacor, atrazina, clorpirifos, λ -cialotrim, deltametrina, α -endossulfam, metacoloro, monocrotofos, simazina e trifluralin) em latossolos vermelho-amarelo e areia quartzosa, na região do cerrado, próximo de Cuiabá/MT. De acordo com os autores, a persistência dos organoclorados investigados é muito maior em solos argilosos (60-70 % de argila) que arenosos (mais de 80% de areia). Em comparação com regiões temperadas, a dissipação dos pesticidas foi de 5 a 10 vezes mais rápida para a maioria dos produtos.

O grau com que um pesticida se move de solos tratados para água subterrânea depende da combinação de variáveis ambientais e das propriedades físicas dos diferentes pesticidas (Diaz Diaz *et al.* 1995).

Na área de estudo, a pequena espessura da zona não-saturada (6 - 1m), bem como suas características físico-químicas e sedimentológicas (pH 4,6 a 5,1, baixa capacidade de troca de cátions - 5,3 meq/100g e baixos teores de matéria orgânica - 1,2-0,03 %), associadas a um nível estático raso (1 - 6m), não oferecem uma barreira eficaz à entrada de poluentes no aquífero livre. Apesar dos teores de DDT e endossulfam estarem diminuindo com a profundidade, esses produtos não se degradam na zona insaturada, visto terem sido detectados também na água subterrânea.

6.4.2 – Água freática

Quanto aos compostos organoclorados, os resultados das análises em água foram positivos para os compostos endossulfam e DDT no poço P2 e heptacloro nos poços P5 e P6 (Tab. 17 e Fig. 27).

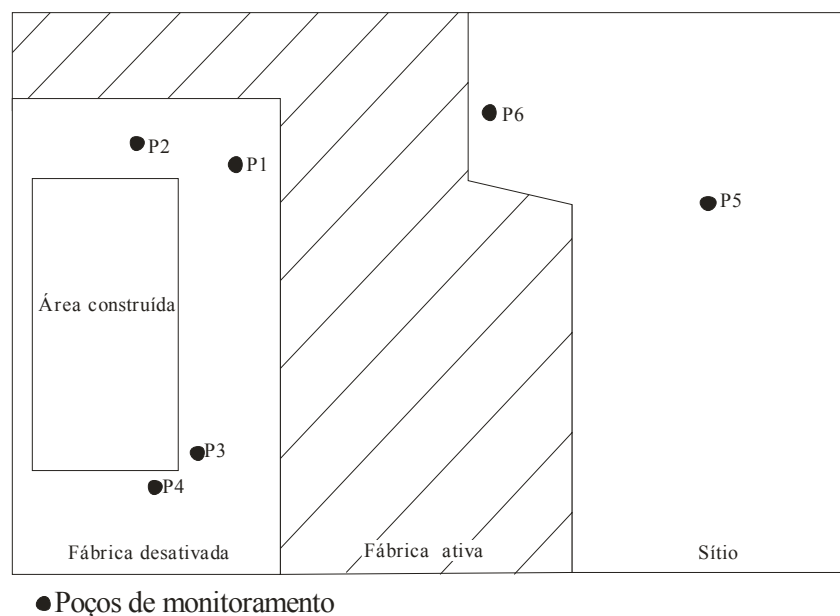


Figura 27 – Localização esquemática dos pontos de amostragem de água.

6.4.2.1 – Ocorrência de endossulfam

Os teores de endossulfam, diferentemente dos demais parâmetros analisados, variaram significativamente com a sazonalidade. O teor médio de endossulfam total obtido na estação seca ($0,71 \mu\text{g.L}^{-1}$) foi aproximadamente 3,5 vezes mais elevado que na estação chuvosa ($0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$). Tanto no período seco quanto no chuvoso, o isômero α foi detectado em concentrações mais elevadas que o β . Em maio, a concentração de α -endossulfam ($0,14 \mu\text{g.L}^{-1}$) é aproximadamente duas vezes mais elevada que a de β -endossulfam ($0,06 \mu\text{g.L}^{-1}$), porém no período seco a diferença de concentração entre os isômeros diminuiu (α -endossulfam em torno de $0,38 \mu\text{g.L}^{-1}$ e β -endossulfam $0,33 \mu\text{g.L}^{-1}$). Comparando os teores dos isômeros de endossulfam nos dois períodos de amostragem, nota-se que no período seco as concentrações de α -endossulfam são aproximadamente 2,5 vezes mais elevadas que as obtidas em maio, porém

diferença maior é observada nas concentrações de β -endossulfam, que têm seus valores aumentados cerca de 5,5 vezes no período seco.

Tabela 17 – Resultados das análises de água para os compostos endossulfam, DDT e heptacloro ($\mu\text{g.L}^{-1}$) nos meses de maio, agosto e setembro de 2004 e janeiro de 2005, detectados apenas nos poços P2, P5 e P6.

Mês	Poço P2				Poço P5	Poço P6
	α -end.	β -end.	End. _{total}	pp'-DDT	Heptacloro	Heptacloro
Maio	0,14	0,06	0,20	ND	NA	NA
Ago.	0,39	0,34	0,73	ND	0,10	NA
Set.	0,37	0,33	0,70	ND	0,12	NA
Jan.	0,15	0,03	0,18	0,063	0,05	0,009

NA – não amostrado, ND – não detectado

O resultado de endossulfam total obtido em janeiro/2005 (início do período chuvoso) é similar ao de maio/2004 (final do período chuvoso), porém o teor de β -endossulfam está reduzido pela metade. De acordo com Guerin (2001) o isômero α é mais volátil que o β , que pode ser quimicamente mais lábil que o α . Em estudos prévios, tem-se observado que o isômero beta também desaparece mais rapidamente que o alfa. A meia-vida dos isômeros α e β em água do mar (pH 8) é de 4,9 e 2,2 dias, respectivamente, e em água de lago a meia-vida do α -endossulfam é de 34 dias a pH 7 e 105 a pH 5,5 (Guerin 2001).

Os teores são consideravelmente mais elevados que os recomendados pela Resolução N°20 do CONAMA para águas classe I ($0,056 \mu\text{g.L}^{-1}$) e de países como Nova Zelândia ($0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$) e Canadá ($0,05 \mu\text{g.L}^{-1}$), para água de consumo humano, porém muito inferiores ao valor máximo permitido pela portaria 518 do Ministério da Saúde ($20 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Apesar de estarem acima dos padrões de potabilidade para água de consumo humano, os teores podem ser considerados baixos, se comparados aos detectados em poços pouco profundos (teores de endossulfam variando entre 1,5 e $2,8 \mu\text{g.L}^{-1}$) em áreas de intensa produção de algodão no Paquistão, onde se utilizam agrotóxicos (Tariq *et al.* 2004).

Nota-se que a variação sazonal está influenciando diretamente o comportamento dos dois isômeros, já que os teores aumentam no período seco e diminuem consideravelmente no chuvoso.

Engelhardt & Sarmiento (2004) realizaram um estudo objetivando avaliar a qualidade das águas da microbacia Goldner, localizada no município de Colatina – ES. Nessa área ocorre uso intenso de endossulfam para controle de pragas agrícolas. Os autores detectaram níveis de endossulfam de até $3,24 \mu\text{g.L}^{-1}$, que diminuíram significativamente após sucessivos eventos de chuva ($<0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Fillizola *et al.* (2002) estudando níveis de ocorrência de pesticidas (inclusive endossulfam) em águas superficiais e subterrâneas na região de Guaraíra-SP, verificaram que na área estudada não houve contaminação da água captada por poços rasos (1 - 3m), pouco profundos (8 – 50m) e profundos ($> 100\text{m}$), porém ocasionalmente as águas superficiais foram contaminadas. A não contaminação das águas subterrâneas, segundo os autores, deve-se principalmente às características dos latossolos, como grande espessura e textura argilosa. Nas águas superficiais, resíduos de pesticidas foram detectados em um único período, devido à lavagem de tanques e embalagens de agrotóxicos nos córregos, em ocasiões de falta de energia elétrica. Nessa área a maior precipitação (dezembro) não atinge 200 mm. Já na área do presente estudo, no período chuvoso a precipitação média mensal é de no mínimo 300 mm (Fig. 4). Dessa forma, as altas taxas de precipitação da região podem estar contribuindo para a lixiviação dos organoclorados e a conseqüente contaminação das águas subterrâneas.

De acordo com o resultado do índice GUS (Tab. 18), o endossulfam é classificado como não contaminante em potencial para a água subterrânea, já que teoricamente não sofre lixiviação (índice $< 1,8$). Porém foi detectado no poço P2, nos quatro meses de amostragem. Essa incoerência entre o índice GUS e o resultado das análises químicas pode estar relacionada ao fato das características usadas no cálculo do índice (Koc e DT50) terem sido compiladas de trabalhos realizados em regiões com clima e solos bem diferentes dos locais. No Brasil, há carência de estudos que estabeleçam o comportamento desses pesticidas no ambiente, principalmente na região amazônica.

A presença de endossulfam apenas no poço P2 pode estar relacionada ao fato do mesmo ter sido construído em um local onde freqüentemente embalagens plásticas eram enterradas, porém o monitoramento de um maior número de poços é necessário para que a contaminação

seja considerada local. Outra possibilidade seria a infiltração de água superficial contaminada pelo produto, uma vez que informações obtidas no local indicam que a água utilizada para a lavagem dos tanques e recipientes, utilizados na fabricação dos imunizantes, era lançada no terreno.

Tabela 18 – Resultado do cálculo do índice GUS para os compostos endossulfam, DDT e heptacloro. K_{oc} – coeficiente de sorção à matéria orgânica no solo; DT_{50} – tempo de meia-vida do produto no solo.

Composto	K_{oc}	$DT_{50 \text{ solo}}$ (dias)	GUS
α -endossulfam	12400*	34**	-0,14
β -endossulfam	12400*	95**	-0,18
Heptacloro	2400 [§]	121**	1,29
p,p' DDT	479500 ^{§§}	-	<0
p,p' DDD	130600 ^{§§}	-	<0
p,p' DDE	26300 ^{§§}	-	<0

*Yalkowsky *et al* (1982) ⁵ *apud* Diaz Diaz *et al* (1995)

**Diaz Diaz *et al* (1995)

§Rao *et al* (1985)

§§Ding & Wu (1995)

6.4.2.2 – Ocorrência de DDT

O isômero pp'-DDT foi detectado no poço P2 (0,063 $\mu\text{g/L}$) apenas na última campanha de amostragem, em concentração inferior ao limite de potabilidade estabelecido pela Portaria 518 (2 $\mu\text{g/L}$) e Organização Mundial de Saúde (2 $\mu\text{g/L}$), mas superior ao da Resolução N° 357 do CONAMA (0,002 $\mu\text{g/L}$) e de valores limites estabelecido para Austrália e Nova Zelândia (0,006 $\mu\text{g/L}$).

Um estudo realizado em várias regiões de Bangladesh, em locais próximos e distantes de áreas que ainda utilizam DDT para o controle de pragas, detectou teores de pp' DDT variando entre 0,027 e 1,204 $\mu\text{g/L}$ em águas subterrâneas (Martin *et al.* 1998). Observa-se que no presente estudo o teor detectado está dentro desse intervalo, porém no Brasil o uso de DDT, mesmo em campanhas de saúde pública, está proibido desde 1997 (Ferreira *et al* 2004). Sua detecção na área de estudo pode estar relacionada a uso clandestino, porém sabe-se que essa substância é extremamente persistente e já foi encontrada nos mais remotos lugares da terra, como em altitudes elevadas dos Andes Chilenos e em regiões polares (D'Amato *et al* 2002).

Vieira⁶ *apud* D'Amato *et al* 2002 detectaram a presença de DDT no solo de uma propriedade em Jacarepaguá – RJ, nove anos após a última aplicação.

Para o cálculo do índice GUS, não se encontrou na literatura valores referentes ao tempo de meia vida do DDT no solo. Porém verifica-se que o mesmo pode ser classificado como não contaminante de águas subterrâneas, devido aos altos valores do log K_{co} (>4), que conferem sinal negativo ao resultado (Tab. 15). De acordo com Cohen *at al*⁷. *apud* Dores & DeLamonica-Freire (2001) compostos classificados como improváveis de sofrer lixiviação seguramente podem ser considerados como não contaminantes de águas subterrâneas. Entretanto, assim como o endossulfam, o DDT também foi detectado na água subterrânea da área estudada.

6.4.2.3 – Ocorrência de Heptacloro

Quanto ao heptacloro, os teores detectados no poço P5 no período seco foram em média 0,11 µg/L. Na amostragem de janeiro, as concentrações diminuíram praticamente pela metade (0,05 µg/L). No poço P6, amostrado apenas em janeiro, a concentração de heptacloro foi de 0,009 µg/L. No período seco, as concentrações no poço P5 são quase quatro vezes superiores ao valor máximo permitido pela portaria 518 (0,03 µg/L) e 11 vezes em relação ao recomendado pela Resolução N°20 do CONAMA (0,01 µg/L). No período chuvoso o teor de heptacloro, apesar da diminuição, ainda é superior aos limites estabelecidos pelo CONAMA e Ministério da Saúde. Já no poço P6, a concentração é muito inferior aos limites de potabilidade da resolução N° 357 e Portaria 518.

Observa-se que no período seco os teores de heptacloro estão dentro da faixa detectada por Martin *et al.* (1998) em águas subterrâneas (0,025 e 0,789 µg/L), em várias regiões de Bangladesh onde se utilizam pesticidas em larga escala.

Para esse composto, o índice GUS também foi inferior a 1,8 (Tab. 15). Provavelmente devido aos mesmos motivos explicados para o endossulfam, essa substância foi detectada na água subterrânea, mesmo sendo classificada como não contaminante em potencial.

⁵ YALKOWSKY, S. H.; VOLVARI, S. C.; MACKAY, D. 1982. Estimation of the aqueous solubility of some aromatic compounds. *Residue Rev.*, 85: 43-56.

⁶ VIEIRA, E. D. R. 2000. Universidade Federal do Rio de Janeiro. (Dissertação de Mestrado)

⁷ COHEN, S. Z.; WAUCHOPE, R. D.; KLEIN, A. W.; EADSPORTH, C. V.; GRANEY, R. 1995. *Pure Appl. Chem.* 67: 2109.

Assim como o endossulfam, nota-se que as concentrações de heptacloro também estão sendo influenciadas pela sazonalidade, com os teores aumentando no período seco e diminuindo no chuvoso.

O heptacloro detectado nos poços P5 e P6, provavelmente provém da parte ativa da fábrica de imunizantes, que continua fabricando esses produtos, apesar de ter reduzido sua produção.

7 – CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos no presente trabalho verificou-se que água do aquífero livre e o solo da parte desativada da fábrica de imunizantes para madeira, bem como o sítio vizinho à pequena parte ativa da mesma, estão contaminados por endossulfam, heptacloro e DDT.

Na área desativada, onde funciona atualmente uma fábrica de água sanitária, endossulfam e DDT foram detectados apenas em um dos quatro poços de monitoramento. O endossulfam está presente em concentrações superiores às permitidas pela Resolução N° 357 do CONAMA e de países como Nova Zelândia e Canadá, porém muito inferiores à estabelecida pela Portaria 518, do Ministério da Saúde. O DDT foi detectado apenas na última campanha de amostragem (janeiro/2005), em concentração inferior ao limite de potabilidade estabelecido pela Portaria 518 e Organização Mundial de Saúde, e superior ao da Resolução N° 357 do CONAMA, e de países como Austrália e Nova Zelândia. O heptacloro foi detectado nos dois poços de monitoramento do sítio. Em um dos poços, está presente em concentração muito superior aos padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria 518 e Resolução N° 357.

A presença de endossulfam apenas em um dos poços da área desativada pode estar relacionada ao fato do mesmo ter sido construído em um local onde freqüentemente embalagens plásticas eram enterradas. Porém é necessário que outros poços na área em torno da fábrica sejam monitorados, para que a contaminação seja realmente considerada local. Outra possibilidade seria a infiltração de águas superficiais contaminadas, já que, de acordo com informações locais, a água utilizada para a lavagem dos tanques e recipientes, usados na fabricação dos imunizantes, era lançada no terreno.

No poço usado para abastecimento da fábrica de água sanitária não foram detectados resíduos de endossulfam, DDT ou heptacloro, durante a realização do trabalho.

O heptacloro detectado em grandes concentrações no poço do sítio, provavelmente é oriundo de uma parte ativa da fábrica de imunizantes, que continua fabricando esses produtos, apesar de ter reduzido sua produção. Como esse poço é usado para abastecimento, recomenda-se que em estudos futuros sejam realizados exames para heptacloro nos usuários dessa água. Sugeriu-se aos mesmos que deixassem de utilizar a água para consumo.

Os teores de endossulfam, DDT e heptacloro são influenciados pela sazonalidade local, aumentando no período seco e diminuindo no chuvoso.

Os três compostos detectados na água subterrânea têm índice GUS inferior a 1,8 (não sofrem lixiviação), porém estão presentes em concentrações superiores à permitida para água de consumo humano. Essa incoerência entre o índice GUS e o resultado das análises químicas pode estar relacionada ao fato das características usadas no cálculo do índice (Koc e DT_{50}) terem sido compiladas de trabalhos realizados em regiões com clima e solos bem diferentes dos locais, devido à carência de estudos no Brasil, que estabeleçam o comportamento desses pesticidas no ambiente, principalmente na região amazônica.

Detectaram-se no solo os compostos endossulfam e DDT, tanto na parte desativada da fábrica quanto no sítio. Essas substâncias estão presentes em concentrações inferiores ao valor de intervenção estabelecido pela CETESB, no Estado de São Paulo e pela legislação canadense.

Na área de estudo, a pequena espessura da zona não-saturada (6 - 1m), bem como suas características físico-químicas e sedimentológicas (pH 4,6 a 5,1, baixa capacidade de troca de cátions - 5,3 meq/100g e baixos teores de matéria orgânica - 1,2-0,03 %), não oferecem uma barreira eficaz à entrada de poluentes no aquífero livre. Apesar dos teores de DDT e endossulfam estarem diminuindo com a profundidade, essas substâncias não se degradam na zona insaturada, visto que foram detectadas também na água subterrânea.

Recomenda-se que em estudos futuros realizem-se análises para esses compostos em uma profundidade superior a 1 m, para verificar se essa tendência de diminuição com a profundidade continua.

Quanto aos demais parâmetros físico-químicos, verifica-se que os valores e concentrações são relativamente mais elevados que os tidos como padrão, para as águas do Aquífero Barreiras na região de Belém. Essa alteração das características físico-químicas das águas subterrâneas na área de estudo se deve provavelmente à influência de fatores antrópicos, já que a mesma está inserida em uma área de ocupação desordenada, com condições precárias de saneamento. Além disso, a atual atividade desenvolvida na área (produção de água sanitária) pode estar colaborando para os altos teores de cloreto e sódio. Os valores de pH, CE e nitrato são próximos dos máximos encontrados em áreas com influência de resíduos domésticos na área do Igarapé Mata Fome (Belém-PA), porém ainda são muito inferiores àqueles obtidos em área contaminada por sistema de saneamento *in situ* nos bairros centrais da cidade. Recomenda-se que poços fora da área de estudo sejam monitorados, para avaliar com mais precisão a origem dessa alteração na qualidade da água freática.

A produção dos imunizantes para madeira na área de estudo tem considerável potencial de contaminação ambiental, devido à elevada toxicidade e persistência das substâncias envolvidas em sua fabricação. Como o fluxo da água subterrânea está na direção das residências, a população vizinha à área, que consome água captada do aquífero livre, pode estar exposta aos organoclorados manipulados na fábrica. Recomenda-se que em estudos subseqüentes a água e o solo dessa área residencial sejam monitorados e que alguns produtos de degradação, como o sulfato de endossulfam e endossulfam diol, sejam analisados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEXANDRE, G. A. L. 1995. *Contribuição ao estudo do comportamento geoquímico do As, Cu, Pb e Zn, originários de pesticidas agrícolas, nas zonas não saturada em área urbana e agrícola do município de Louveira (SP)*. São Paulo. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociência. (Tese de Doutorado)
- ALEXANDRE, G. A. L. 1996. Retenção de cobre e chumbo, originados de pesticidas, na zona não saturada de área agrícola da região de Louveira (SP). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA, 9., Salvador. *Anais... ABAS*, p.234-237.
- ALY, O. & BADAWEY, M. 1984. Organochlorine residues in fish from the river Nile, Egypt. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 33:246-256.
- ANJOS, G. C.; SOUZA, E. L.; LOPES, E. C. S.; CABRAL, N. M. T. 2002. Avaliação preliminar da origem de amônio em poços rasos na área em torno do cemitério Santa Izabel, bairro do Guamá, Belém-PA. In: JORNADA DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA DA UFPA, 5., Belém. *Anais... UFPA*, p. 46.
- ANVISA. 2004. Disponível em: <<http://www4.anvisa.gov.br/agrosia/asp/default.asp>> Acesso em: 26 set. 2004.
- ARAÚJO, P.P. 2001. *Variações Sazonais dos Compostos Nitrogenados, em Aquíferos na Zona Urbana de Santa Izabel do Pará, Nordeste do Estado do Pará*. Belém. Centro de Geociências. Universidade Federal do Pará. 113p. (Dissertação de Mestrado)
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1993. *Toxicological Profile for heptachlor and heptachlor epoxide*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts12.html>>. Acesso em: 12 jun 2004.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2000. *Toxicological Profile for endosulfan*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts41.html>>. Acesso em: 12 jun 2004.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2002. *Toxicological Profile for DDT/DDE/DDD*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public

- Health Service. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts35.html>>. Acesso em: 12 jun 2004.
- AWASTHI, N.; MANICKAM, N.; KUMAR, A. 1997. Biodegradation of endosulfan by bacterial coculture. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 59: 928-934.
- AYAS, Z.; BARLAS, N. E.; KOLANKAYA, D. 1997. Determination of organochlorine pesticide residues in various environments and organisms in Göksu Delta, Turkey. *Aquatic Toxicology*, 39: 171 – 181.
- BIDLAN, R. & MANONMANI, H. K. 2002. Aerobic degradation of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) by *Serratia marcescens* DT-1P. *Process Biochemistry*, 38: 49-56.
- CABRAL, N. M. T. 2004. *Impacto da Urbanização na Qualidade das Águas Subterrâneas nos Bairros do Reduto, Nazaré e Umarizal – Belém/PA*. Belém. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 278p. (Tese de Doutorado)
- CASTRO, V. L. & PALERMO NETO, J. 1987. Contaminação ambiental por inseticidas organoclorados. *Ciência e Cultura*. 39 (5/6): 465-470.
- CETESB. 1999. *Procedimentos de amostragem de solo. Manual de gerenciamento de áreas contaminadas*. São Paulo, CETESB. 1-44p. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/areas_contaminadas/anexos/download/6300pdf>. Acesso em: 21 dez 2004.
- CETESB. 2001. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo*. São Paulo, CETESB. 247p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/solo-geral.asp>>. Acesso em: 26 jan 2005.
- CORONA-CRUZ, A.; GOLD-BOUCHOT, G.; GUTIERREZ-ROJAS, M.; MONROY-HERMOSILLO, O.; FAVELA, E. 1999. Anaerobic-aerobic biodegradation of DDT (dichlorodiphenyl trichloroethane) in soils. *Bull. Contam. Toxicol.* 63: 219-225.
- CORTEZ, C.M.B.; TAGLIARINI, E.M.; TANCREDI, A.C.F.N.S. 2000. Utilização de águas minerais dos aquíferos do Grupo Barreiras na região metropolitana de Belém. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUTERRÂNEAS, 11., Fortaleza. CD-ROM... ABAS.

- CUNHA, Rodrigo C. de A. 1997. *Avaliação de riscos em áreas contaminadas por fontes industriais desativadas: estudo de caso*. São Paulo. Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências. 152 p. (Tese de Doutorado).
- D'AMATO, C.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. 2002. DDT (Dicloro difenil tricloroetano): Toxicidade e Contaminação Ambiental: Uma Revisão. *Química Nova*. 25 (6): 995-1002.
- DIAZ DIAZ, R.; GAGGI, C.; SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ, J. C.; BACCI, E. 1995. The role of soil and active ingredients in degradation of pesticides: a preliminary assessment. *Chemosphere*, 30 (12): 2375-2386.
- DING, J. Y. & WU, S. C. 1995. Partition coefficients of organochlorine pesticides on soil and on the dissolved organic matter in water. *Chemosphere*. 30 (12): 2259-2266 .
- DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRA, E. M. 2001. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – análise preliminar. *Quim. Nova*. 24, (1): 27-36.
- EMBRAPA. 1997. *Centro nacional de pesquisa de solos (Rio de Janeiro - RJ). Manual de métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro. EMBRAPA – SPI. 212p.
- ENGELHARDT, G. T. & SARMENTO, R. 2003. *Comportamento ambiental do Thiodan CE (endosulfan) usado no controle químico da broca do fruto cafeeiro*. Disponível em: <<http://www.seculodiario.com.br/arquivo/2004/marco/23>>. Acesso em: 23 mar 2005.
- EPA. 1980 (a). *Ambient Water Quality Criteria for Endosulfan*. Office of Water Regulations and Standards Criteria and Standards Division Washington. 134p. Disponível em <www.epa.gov/ost/pc/ambientwqc/endosulfan80.pdf>. Acesso em: 23 jun 2004
- EPA. 1980 (b). *Ambient Water Quality Criteria for Heptachlor*. Office of Water Regulations and Standards Criteria and Standards Division Washington. 114p. Disponível em <<http://www.epa.gov/ost/pc/ambientwqc/heptachlor80.pdf>>. Acesso em: 23 jun 2004
- EPA. 1980 (c). *Ambient Water Quality Criteria for DDT*. Office of Water Regulations and Standards Criteria and Standards Division Washington. 114p. Disponível em <<http://www.epa.gov/ost/pc/ambientwqc/ddt80.pdf>>. Acesso em: 26 jun 2004.
- EPA. 1992. *Registration Eligibility Document Heptachlor (RED). List A. Case 0175*. Office of Pesticide Programs Special Review and Registration Division Washington. 82p. Disponível em <http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDS/old_reds/heptachlor.pdf>. Acesso em: 26 jun 2004.

- FARIAS, E.S; NASCIMENTO, F.S; FERREIRA, M.A.A. 1992. *Estágio de Campo III: Relatório Final. Área Belém - Outeiro*. Belém, Centro de Geociências. UFPA. 247p.
- FEITOSA F. A. C. & MANUEL FILHO, J. 1997. *Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações*. Fortaleza, CPRM, UFPE, LABHID. 398p.
- FERRACINI, V.; PESSOA, M.C.Y.P.; SILVA, A. S.; SPADOTTO, C. A. 2001. Análise de risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais da região de Petrolina (PE) e Juazeiro (BA). *Pesticidas: R. Ecotoxicol. E Meio Ambiente*, 11: 1-16.
- FERREIRA, C. P.; XAVIER DE-OLIVEIRA, A. C. A.; KOIFMAM, S.; NUNES, F. P.; KOTAKE, E. T.; FERREIRA, R. N.; PAUMGARTTEN, F. Jr. 2004. *Exposição ocupacional ao DDT em atividades de controle da malária na região amazônica*. Apresentação ppt. Laboratório de Toxicologia Ambiental, Departamento de Ciências Biológicas, Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Aruoca, Fundação Oswaldo Cruz. Disponível em: <<http://chagas.redefiocruz.fiocruz.br/~ensp/biblioteca/dados/Belem2004p.ppt#558,1,Slide 1>>. Acesso em: 23 fev 2005.
- FETTER, C. W. 1994. *Applied Hydrogeology*. 3ed. New Jersey, Prentice Hall, Upper Saddle River, 592p.
- FILLIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, C. J. A. 2002. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaraira. *Pesq. Agrop. Bras.* 37 (5): 659-667.
- FILIZOLA, H. F.; GOMES, M. A. F.; SOUZA, M. D. 2004. *Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental*. São Paulo, Embrapa. (no prelo).
- FOLK, R. L. 1974. *Petrology of Sedimentary Rocks*. Austin, Texas. Hemphill Publishing Company,. 28-29p.
- FOLK, R. L. & WARDS, W. C. 1957. Brazos river bar: A study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sed. Petrol.*, 27: 3-27.
- FREEZE, R. A. & CHERRY, J. A. 1979. *Groundwater*. New Jersey, Prentice-Hall. 604p.
- GASPAR, M. T. P. 2001. *Avaliação dos impactos da ocupação urbana sobre as águas da bacia hidrográfica do igarapé Mata Fome, Belém- Pará*. Belém. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 116p. (Dissertação de mestrado)

- GHADIRI, H. & ROSE, C. W. 2001. Degradation of endosulfan in a clay soil from cotton farms of western Queensland. *J Environ Manage.* 62 (2): 155-169.
- GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTE, V. L. 2001. Ocorrência do herbicida tebuthiuron na água subterrânea da microbacia do córrego Espreado, Ribeirão Preto-SP. *Pesticidas: R. Ecotoxicol. E Meio Ambiente.* 11: 65-76.
- GOULART, A. T. 1982. *Intemperismo químico de rochas graníticas na zona bragantina, nordeste do Pará.* Belém. Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências. 47p. (Dissertação de Mestrado)
- GUERIN, T. F. 2001. Abiological loss of endosulfan and related chlorinated organic compounds from aqueous systems in the presence and absence of oxygen. *Environmental Pollution.* 115: 219-230.
- HARNER, T.; WIDEMAN, J. L.; JANTUNEN, L. M. M.; BIDLEMAN, T. F.; PARKHURST, W. J. 1999. Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils. *Environmental Pollution.* 106: 323-332.
- HEATH, R. C. 1983. *Hidrogeologia de água subterrânea.* North Carolina: Geological Survey Water-Supply Paper. 84p.
- INMET. 2005. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br>> Acessado em: 28 jan 2005.
- JORBA, A. f. & ROCHA, G. A. 1982. *Manual de operação e manutenção de poços.* São Paulo. Departamento de Águas e Energia Elétrica. 91p.
- KIM, J-H. & SMITH, A. 2001. Distribution of organochlorine pesticides in soils from South Korea. *Chemosphere.* 43: 137 – 140.
- KIM, Y.-K.; KIM, S.-H.; CHOI, S.-C. 2001. Kinetics of endosulfan degradation by *Phanerochaete chrysosporium*. *Biotechnol. Lett.* 23, 163-166.
- KOBAYASHI, T.; SHIMIZU, Y.; URANO, K. 2004. Analysis of adsorption equilibrium of volatile chlorinated organic compounds to dry soil. *J. of Hazardous Materials.* B108: 69-75.
- KUMARI, B.; SINGH, R.; MADAN, V. K.; KUMAR, R.; KATHPAL, T. S. 1996. DDT and HCH compounds in soils, ponds and drinking water of Haryana, India. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57: 787 – 793.
- LAABS, V.; AMELUNG, A.; PINTO, A.; ZECH, W. 2002. Fate of pesticide in tropical soils of Brazil under field conditions. *J. Environm. Qual.* 31: 256 – 268.

- LEE, S.-E.; KIM, J.-S.; KENNED, I. R.; PARK, J.-W.; KWON, G.-S.; KOH, S.-C.; KIM, J.-E. 2003. Biotransformation of an Organochlorine Insecticide, Endosulfan, by *Anabaena* Species. *J. Agric. Food Chem.* 51: 1336-1340.
- LIMA, L. M. 2003. *Avaliação experimental da mobilidade do dimetoato na zona não saturada, em áreas de agricultura intensiva na bacia hidrográfica do Igarapé Cumaru, município de Igarapé – Açu (PA)*. Belém. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 81p. (Dissertação de Mestrado)
- MALAVOLTA, E.; REICHARDT, K.; BITTENCOURT, V. C. 1976. Noções gerais sobre solo. In: MALAVOLTA, E. (ed.). *Manual de química agrícola: nutrição de plantas e fertilidade do solo*. São Paulo, Editora Agrônômica CERES. 280p. p. 121-157.
- MARSHALL, I. & RUTHERFORD, S. 2003. Health Investigation Level for Endosulfan in Soil. In: National Workshop on the Assessment of Site Contamination, 5., local. National Environment Protection Council (NEPC). Disponível em: <http://www.ephc.gov.au/pdf/cs/workshopdocs/15_Pest_Marshall_Endosulfan.pdf>. Acesso em: 03 maio 2004.
- MATIN, M. A.; MALEK, M.A.; AMIN, M. R.; RAHMAN, S.; KHATOON, J. RAHMAN, M.; AMINUDDIN, M.; MIAN, A. J. 1998. Organochlorine insecticide residues in surface and underground water from different regions of Bangladesh. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 69: 11-15.
- MELLO, F. A. F.; SOBRINHO, M. O. C. B.; ARZOLLA, S.; SILVEIRA, R. I.; COBRA NETTO, A.; KIEHL, J. C. 1984. *Fertilidade do solo*. 2 ed. Piracicaba, Nobel. 400p.
- MONIZ, A. C. 1975. Composição química e estrutura dos minerais de argila. In: MONIZ, A. C. (ed.). *Elementos de pedologia*. Rio de Janeiro. Livros técnicos e científicos editora S.A. 459p. p41.
- NASCIMENTO, C. C. 1995. *Clima e Morfologia Urbana de Belém*. Belém. Universidade Federal do Pará, Núcleo de Meio Ambiente, Centro Tecnológico. 85p. (Dissertação de Mestrado)
- OLIVEIRA, A. M. & CORRÊA FILHO, D. 1996. *Ensaio de permeabilidade em solos: orientações para sua execução no campo*. 3 ed. Associação Brasileira de Geologia de Engenharia. 35p. (Boletim 04).

- OLIVEIRA, Josafá Ribeiro. 2004. Caracterização das potencialidades aquíferas da região metropolitana de Belém com proposta técnica para perfuração de poços. *In: UHLY, S. & SOUZA, E. L. (orgs). A questão da água na grande Belém.* Casa de estudos Germânicos, Fundação Heinriche Böll. 247p. 181-203p.
- PERES, T. B.; PAPINI, S.; MARCHETTI, M. LUCHINI, L. C. 2004. Dissipação de endossulfan em amostras de dois tipos de solos brasileiros tratadas em laboratório. *Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente.* 14 (jan./dez): 11-18.
- PINHEIRO, F. G. R. 2001. *Avaliação dos Riscos de contaminação dos Aquíferos Livres da Bacia do Tucunduba/Belém (PA).* Belém. Universidade Federal do Pará. Belém. Centro de Geociências. 55p. (Trabalho de Conclusão de Curso).
- PIRATOBA MORALES, G. 2002. *Avaliação Ambiental dos Recursos, Solos e Sedimentos na Área de Abrangência do Depósito de Resíduos Sólidos do Aurá.* Belém. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 240p. (Tese de Doutorado).
- O QUE é preservação de madeira? Disponível em <[http:// www.abpm.com.br/ oqepm.htm](http://www.abpm.com.br/oqepm.htm)>. Acesso em: 17 jul 2003.
- RAIJ, B. V. 1981. *Avaliação da fertilidade do solo.* Piracicaba. Instituto da Potassa e Fosfato. Instituto internacional da Potassa. 80-81p.
- RAO. P.S.C.; HORNSBY, A.G.; JESSUP, R.E.; 1985. Indices for Ranking the Potential for Pesticide Contamination of Groundwater. Reprinted from Soil and Crop Science Society of Florida Proceedings, Volume 44. 1-11p.
- RICE, C. P.; NOCHETTO, C. B.; ZARA, P. 2002. Volatilization of trifluralin, atrazina, metochlor, chlorpyrifos, α -endossulfan, and β -endossulfan from freshly tilled soil. *J. Agric. Food Chem,* 50: 4009-4017.
- RIPARDO, H. S. S. 2000. *Estudo da dispersão de metais pesados em áreas de aterro sanitário.* Belém. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 111p. (Dissertação de Mestrado).
- ROSSETTI, D. F. 2001. Late cenozoic sedimentary evolution in northeastern Pará, Brazil, within the context of sea level changes. *Journal of south American Earth Sciences,* 14: 77-89.

- ROSSETTI, D. F.; TRUCKENBRODT, W.; GÓES, A. M. 1989. Estudo paleoambiental e estratigráfico dos sedimentos Barreiras e Pós-Barreiras na região bragantina, nordeste do Pará. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências da Terra*. 1 (1): 25-74.
- SÁNCHEZ, L. H. 2001. *Desengenharia: O passivo ambiental da desativação de empreendimentos industriais*. São Paulo. Ed.USP. FAPESP. 254p.
- SARDINHA, A. S. 2004. *Avaliação ambiental preliminar em área de produção de defensivos para madeira, com ênfase para solos e água freática*. Belém. Universidade Federal do Pará. Centro Tecnológico. 88p. (Trabalho de conclusão de curso).
- SHETTY, P. K.; MITRA, J.; MURTHY, N. B. K.; NAMITRA, K. K.; SAVITHA, K. N.; RAGHU, K. 2000. Biodegradation of cyclodiene insecticide endosulfan by *Mucor thermohyalospora* MTCC 1384. *Curr. Sci.* 79 (9): 1381-1383.
- SIDDIQUE, T.; OKEKE, B. C.; ARSHAD, M.; FRANKENBERGER Jr, W. T. 2003(a). Enrichment and isolation of endosulfan-degrading microorganism. *J. Environ. Qual.* 32: 47-54.
- SIDDIQUE, T.; OKEKE, B. C.; ARSHAD, M.; FRANKENBERGER Jr., W. T. 2003(b). Biodegradation Kinetics of Endosulfan by *Fusarium ventricosum* and a *Pandoraea* Species. *J. Agric. Food Chem.* 51: 8015-8019.
- SOUZA, E. L. & ANJOS, G. C. 2004. Contaminação das águas subterrâneas: Uma visão parcial da situação de Belém e dos problemas decorrentes. In: UHLY, S. & SOUZA, E. L. (orgs). *A questão da água na grande Belém*. Casa de estudos Germânicos, Fundação Heinriche Böll. 151 – 180p.
- SUGUIO, K. 1973. *Introdução à sedimentologia*. São Paulo, Edgard Blücher Ltda. p45-47.
- TARIQ, M. I.; AFZAL, S.; HUSSAIN, I. 2004. Pesticides in shallow groundwater of Bahawalnagar, Muzafargarh, D.G. Khan and Rajan Pur districts of Punjab, Pakistan. *Environment International*. 30: 471-479.
- URANO, K. & MURATA, C. 1985. Adsorption of principal chlorinated organic compounds on soil. *Chemosphere* 14 (3/4): 293-299.
- WUTKE, A. C. & CAMARGO, O. A. 1972. Adsorção e troca iônica. In: MONIZ, A. C. (Ed.) *Elementos de pedologia*. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo. 125-148p.