

**UNIVERSIDADE PRESIDENTE ANTÔNIO CARLOS
INSTITUTO DE ESTUDOS TECNOLÓGICOS E
SEQUENCIAIS DE JUIZ DE FORA**

PAULO ROBERTO SALES ROCHA

DIOXINAS E FURANOS

Professor Orientador: MSc; **FLAVIA MEDINA CURY**

JUIZ DE FORA

2012

PAULO ROBERTO SALES ROCHA

DIOXINAS E FURANOS

Monografia apresentada como conclusão
do curso de Gestão Ambiental da
UNIVERSIDADE PRESIDENTE
ANTONIO CARLOS - UNIPAC, sob
orientação da Prof.^a. MSc: FLAVIA
MEDINA CURY

JUIZ DE FORA

2012

Dedico este trabalho primeiramente a Deus e a todos meus familiares pela paciência com minhas horas de ausência na convivência em família.

AGRADECIMENTOS

À Votorantim Metais, pelo interesse em propiciar recursos para realização de pesquisas como também disponibilizar todo material existente como fonte de pesquisa.

"O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria se aprende é com a vida e com os humildes".

RESUMO

Dioxinas e Furanos estão cada vez mais em evidencia, seus estudos ainda merecem maior aprofundamento, as bases de consultas ainda são pequenas uma vez que os estudos sobre onde são geradas, formas de contato, possível contaminação de solo, ar, água e conseqüentemente os seres vivos ainda são de pouca divulgação e conhecimento das pessoas envolvidas.

Tem muito a ser discutido e estudado sobre o tema.

Dentre os materiais utilizados para o desenvolvimento desse trabalho estão informativos técnicos estudos médicos, sobre os efeitos, tipos de Dioxinas e Furanos existentes, quais substancias desse grupo são considerados perigosos pelos estudos recentes.

O principal material pesquisado e uma publicação da ONU dentro da divisão do PNUMA (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente).

As primeiras informações sobre Dioxinas e Furanos tratavam-se apenas da presença destes em nossos churrascos quando da queima do carvão e das extremidades da carne que se queimam com mais facilidade.

Mas em processos industriais pode-se verificar a geração de Dioxinas e Furanos que podem causar preocupação, já que apesar de existir sistemas de filtragem e neutralização das mesmas, os seus reais riscos, devem ser avaliados, controlados e se possível eliminados.

Essa monografia é uma revisão bibliográfica dentro do que foi possível se pesquisar. Os principais materiais de pesquisa conseguidos até o momento estão catalogados com o autor.

PALAVRAS-CHAVE: contaminação; formação; neutralização.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmulas da estrutura química de algumas variações dos PCDDs. .	20
Figura 2: Principais fontes de emissão de dioxinas no mundo.....	22
Figura 3: O método de amostragem por sistema de amostragem do filtro condensador variante com adsorvente sólido a montante do condensador.....	35
Figura 4: Principais categorias de fontes e locais de ocorrência/liberação - Inventário Nacional de Emissões de Dioxinas e Furanos – Brasil 2011.....	37
Figura 5: Localização de empresas de incineração de resíduos industriais no Brasil, segundo local da instalação	38

Abreviaturas e Siglas

C	Graus Celsius
CDD	combustíveis derivados de resíduos
CDSM	Comitê sobre os Desafios da Sociedade Moderna.
CEC	Comissão para a Cooperação Econômica
ECVM	Conselho Europeu dos Fabricantes de Vinil
Cl	Elemento cloro
CEC	Comissão para a Cooperação Econômica
CNP	Éter 2,4,6-trichlorophenyl-4'-nitrofenil POP COP
D	estágio de branqueamento com dióxido de cloro com uma solução aquosa de dióxido de cloro (ClO ₂) (papel e celulose)
DCB	Diclorobenzeno
DCE	1,2-dicloroetano
E	Etapa de branqueamento extração fase de hidróxido de sódio usando (NaOH)
EMEP	Programa de Monitoramento (Monitoring) e Avaliação do Transporte a Longa Distância dos Poluentes Atmosféricos na Europa.
EPA	Environmental Protection Agency (EUA)
EQT	Toxicidade Equivalente
EQT I--	International equivalentes de toxicidade
EQT- N	Equivalentes tóxicos usando o esquema nórdicos
Et at	Do latim, "e outros" FET Fator de Equivalência de Toxicidade
FET	fator de equivalência tóxica
GEF	Global Environment Facility
FMAM	Fundo para O Meio Ambiente Mundial
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
h	Hora (s)
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico
ha	Hectare (s)
FEA	forno elétrico a arco
HBO	forno de oxigênio
IPCS	Programa Internacional de Segurança Química (Organização Mundial da Saúde) (Programa Internacional de Segurança Química)
PCIP	Prevenção Integrada Controle da Poluição União Européia.
ISO	International Organization for Standardization
K	(graus) Kelvin
kPa	quilopascal
L	Litro
LD	Limite de detecção
M	Metro

M3	metro cúbico (normalmente em condições de funcionamento sem normalização, por exemplo, temperatura, pressão e umidade)
MTD	Melhores Técnicas Disponíveis
m.s.	matéria seca
Mg	Magnésio
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
NA	Não se aplica (não é um vetor de libertação relevantes)
Na ₂ S	Sulfeto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Nm ³	normais metros cúbicos de volume padrão de gás
OMS	Organização Mundial da Saúde
OTAN	Organização do Tratado do Atlântico Norte
PCB	Bifenilos policlorados
PCDD	Dibenzeno-para-dioxinas
PCDF	dibenzofuranos policlorados
PCP	pentaclorofenol
PCP-Na	Pentaclorofenato de sódio
PDI	perda de ignição (uma medida do teor de carbono residual)
PES	precipitador eletrostático
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Ambiente
PQTM	Pasta quimio-termo-mecânica
PVC	cloreto de polivinila
RPM	Rotações por minuto,
NSCA	Nomenclatura para a Poluição Atmosférica. SNAP
SI	Sistema Internacional de Unidades
TCB	triclorobenzeno
TLC	Totalmente livre de cloro (branqueamento)
UE	União Européia
UV	Ultravioleta
VCM	cloreto de vinilo monômero
kt	kilotonelada 1.000 t
t	tonelada
kg	kilograma
g	grama
mg	miligrama
µg	micrograma
ng	nanograma
pg	picograma
kJ	Kilojoule
MJ	Megajoule
GJ	Gigajoule
TJ	Terajoule

MW	Megawatt
MWh	Megawatt hora
Pa	Pascal
kPa	kilopascal
gal	Galón
lb	Libra
pol	Polegada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVO.....	15
3	HISTÓRICO	16
3.1	Históricos da Segurança	23
3.2	Acidentes Individuais	25
3.3	Acidentes em Massa.....	25
4	CARACTERÍSTICAS DAS DIÓXINAS E FURANOS.....	28
4.1	Efeitos Tóxicos	28
4.2	Físico-químicas.....	30
4.3	Tóxico farmacológicas	30
4.4	Químicas.....	32
4.5	Métodos de Amostragem	33
4.6	Métodos Analíticos	34
5	PRINCIPAIS FONTES DE GERAÇÃO DE DIOXINAS E FURANOS	36
5.1	Incinações de Resíduos	38
5.2	Incinações de resíduos perigosos	39
5.3	Incinações de resíduos de saúde.....	39
5.4	Incinações de lodos de esgoto.....	40
5.5	Incinações de resíduos de madeira e resíduos de biomassa.....	40
5.6	Incinações de carcaças de animais.....	40
5.7	Produções de Metais Ferrosos	40
5.8	Sinterizações de Minério de Ferro	41
5.9	Produções de Coque	41
5.10	Produções de Ferro e Aço e Fundições.....	41
5.11	Fundições de Ferro.....	42
5.12	Galvanizações a quente (“a fogo”).....	42
5.13	Produções de Metais Não ferrosos	42
5.14	Gerações de Calor e Energia Elétrica.....	43

5.15	Produções de Produtos Minerais	44
5.16	Produções de cimento.....	44
5.17	Produções de cal	44
5.18	Produções de tijolos.....	45
5.19	Produções de vidro	45
5.20	Produções de cerâmica.....	45
5.21	Produções de concreto asfáltico.....	46
5.22	Processamentos de óleo de xisto.....	47
5.23	Transportes.....	47
5.24	Processos de Queima ao Ar Livre	47
5.25	Queima de biomassa	48
5.26	Queima de resíduos e incêndios acidentais	48
5.27	Produções e Uso de Produtos Químicos e Bens de Consumo	49
5.28	Miscelânea.....	49
5.29	Disposições de Efluentes e Aterros	49
5.30	Identificações de Potenciais <i>Hot Spots</i>	49
6	CONCLUSÃO.....	51
7	BIBLIOGRAFIA.....	53

1 INTRODUÇÃO

O termo “Dioxina” é mais comumente usado para uma família de derivados de dioxina, conhecidos como dibenzodioxinas policloradas (PCDDs, do inglês *polychlorinated dibenzodioxins*).

As dioxinas são subprodutos não intencionais de muitos processos industriais nos quais o cloro e produtos químicos dele derivados são produzidos, utilizados e eliminados. As emissões industriais de dioxinas para o meio ambiente podem ser transportadas a longas distâncias por correntes atmosféricas e, de forma menos importante, pelas correntes dos rios e dos mares. Conseqüentemente as dioxinas estão presentes no globo de forma difusa. Estima-se que, mesmo que a produção cesse hoje completamente, os níveis ambientais levarão anos para diminuir. Isto ocorre porque as dioxinas são persistentes, levam anos a séculos para se degradarem e podem ser continuamente recicladas no meio ambiente.

A dioxina mais potente que se conhece é a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD).

A exposição humana às dioxinas provém quase que exclusivamente da ingestão alimentar, especialmente da carne, peixes e laticínios. Exposições extremamente altas de seres humanos às dioxinas que acontecem, por exemplo, após exposição acidental/ocupacional, juntamente com experimentação em animais de laboratório, **mostraram efeitos de toxicidade no desenvolvimento e reprodutiva**, efeitos sobre o sistema imunológico e carcinogenicidade. Mais preocupantes ainda são dados de estudos recentes que mostram que as concentrações das dioxinas encontradas no tecido humano da população de países industrializados já alcançaram ou estão próximos dos níveis nos quais podem ocorrer muitos efeitos sobre a saúde.

A preocupação mundial levou o PNUMA a adotar uma metodologia para ajudar os países em desenvolvimento, melhorar os seus inventários para estimar a liberação PCDD/PCDF e também para orientá-los no processo de melhoria e aperfeiçoamento do controle destes estoques. O objetivo do

instrumental utilizado é orientar aqueles que realizam o inventário de todos os países a respeito das técnicas e etapas de cada estudo, fornecendo exemplos e parâmetros de seleção para classificação.

O instrumental utilizado também destaca as vias pelas quais PCDD/PCDF estão presentes no ambiente, caracterizando, em fim, a ordem de liberação e destes estoques e sua magnitude e de setores como um todo onde isto ocorre.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi estudar a toxicidade e a importância dos efeitos da classe das Dioxinas e Furanos.

Foram selecionados artigos e conceitos, num universo de problemas no contexto da segurança e meio ambiente (empírico no assunto de destaque), que foram estudados por químicos nas últimas quatro décadas.

Dentre os artigos analisados, observa-se que apenas uma pequena porcentagem tratava de estudos na área de meio ambiente e de higiene e os demais assuntos na área da química.

Isso demonstra que no Brasil o assunto pouco evoluiu. Em contrapartida, os químicos brasileiros fizeram todo um estudo no qual se pode ter como base e modelo para qualquer outro país.

Em maio de 2011 mais especificamente nos dias 11 e 12, o autor esteve em Brasília junto com o Ministério do Meio Ambiente e demais órgãos do Governo, e mais dois representantes da ONU através do PNUMA/INEP Sra. Heleidore e Jorge Ocanã.

O autor participou do GTI – Grupo de Trabalho Interdisciplinar, que é um grupo formado por entidades do Governo e aberto a entidades não governamentais como ICZ, que responde pelos associados dos Galvanizadores.

O autor pode fazer parte da equipe que realizou a aprovação do relatório sobre emissões de Dioxinas e Furanos em todos os ramos de atividades no Brasil.

O objetivo deste relatório visa a atender o acordo assinado pelo Brasil e mais 50 países sobre a Convenção de Estocolmo, esta convenção data de 2005.

3 HISTÓRICO

Em todo o mundo há apenas um pequeno número de relatórios de inventário nacional sobre dibenzo-p-dioxinas e dibenzofuranos policlorados (PCDD/PCDF). Uma revisão pela UNEP Substâncias Químicas em 1999 identificou apenas 15 inventários, quase todos preparados em países desenvolvidos da Europa.

A Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes é um tratado juridicamente vinculativo global, exige que as partes para minimizar ou, quando possível, eliminar PCDD/PCDF. Por conseguinte, é necessário quantificar as fontes de POPs intencionalmente produzidos para avaliação, utilizando uma metodologia consistente para que ele possa fazer o acompanhamento ou monitoramento de dioxina entre países. Estoques anteriores de PCDD/PCDF não são satisfatórios para esses fins. A maioria deles estão incompletos, desatualizados, ou a falta de uma estrutura uniforme. Ações que não se dirijam potencialmente importantes fontes de PCDD/PCDF, talvez devido a informações insuficientes nos países, sugerem, erradamente, que essas fontes não são significativas e a necessidade de uma fiscalização eficaz. Além disso, há apenas um endereço de inventários alguns outros lançamentos do que aqueles para o ar. Para ajudar os países a identificar e estimar as fontes de dioxinas e furanos, a PNUMA Substâncias Químicas desenvolveu um “kit de ferramentas padronizadas para identificação e quantificação de Dioxinas e Furanos, de forma complementar, o PNUMA realiza a formação para os países na utilização do Kit, como parte de seu programa de capacitação”.

O "Kit" foi montado utilizando a experiência acumulada de quem foi estudando seus estoques. Foi concebido como uma metodologia simples e padronizada, acompanhado de um banco de dados para inventários nacionais e regionais junto de PCDD/PCDF. Já os fatores de emissão padrão desenvolvidos que estão contidos no kit de ferramentas para ser utilizado por países que não possuem dados sobre PCDD/PCDF medido em suas próprias fontes. No entanto, o conjunto de ferramentas também é aplicável aos países

que têm os seus próprios dados medidos e gostaria de usar seus fatores de emissões próprias.

A realização de inventários deve ser de maneira consistente e eficiente, e a utilização dos recursos tem que ser precisa o suficiente para identificar com segurança as principais fontes e as deficiências da base de dados. O banco de dados dos fatores de emissão e descrição do processo pode ser revisto e melhorado. Novos dados surgem a medida que os novos números poderão se aplicar a melhoria do inventário geral.

Decisão 18/32 do Conselho Administrativo do PNUMA adaptada em Nairóbi maio 1995 está diretamente relacionada com a necessidade de ação internacional para reduzir e eliminar as emissões de POP.

O PNUMA organizou uma série de oficinas de sensibilização regionais para informar os países sobre os POPs e da Convenção de Estocolmo. Uma demanda comum dos participantes destas oficinas foi que iria ajudá-los a avaliar os PCDD e PCDF em seus países e/ou regiões, expressando a preocupação que fez com os possíveis efeitos desses compostos, que surgem como subprodutos indesejáveis número de processos.

Em 1999, o PNUMA Produtos Químicos fez uma revisão dos poucos inventários de PCDD/PCDF existente nos países naquela época. Infelizmente, esses estoques não foram catalogados de forma comparável estatisticamente. Também não havia estabelecido uma lista de fontes de emissões de PCDD/PCDF internacionalmente, hoje com a evolução dos estudos estão sendo descobertas novas fontes de emissões de PCDD/PCDF, como também a intensidade das fontes pode ser alterada com novas informações e mudanças tecnológicas. Vários inventários não são abordados potencialmente importantes como fontes de PCDD/PCDF, devido à informação insuficiente, o que pode levar à conclusões errôneas de que essas fontes não são significativas.

De 1999 a 2000, o PNUMA Substâncias Químicas tem implementado um programa de capacitação e oficinas de formação realizadas para ajudar os países a se prepararem para a convenção sobre poluentes orgânicos persistentes. Em janeiro de 2001, o PNUMA Substancias Químicas no âmbito

da IOMC (Programa Interorganizacional para a Correta Gestão dos Produtos Químicos), circulou um "kit de ferramentas padronizadas para identificação e quantificação de dioxinas e furanos" como um rascunho. O mesmo foi traduzido para o espanhol, francês e russo.

Em junho de 2002, na decisão 06/04 do comitê Intergovernamental de Negociação (INC) da Convenção de Estocolmo, da sexta sessão estabelece que:

- a) O kit de ferramentas padronizadas para identificação e quantificação das dioxinas e furanos do Programa Ambiental das Nações Unidas fornece a base para o desenvolvimento de orientações e intercalar sobre a avaliação das liberações atuais e produtos químicos previstos no anexo C da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes;
- b) Outras notas, que podem ser adequados para atualizar o conjunto de ferramentas e de incluir produtos químicos adicionais, os fatores de emissões, o nível de detalhe e outros elementos para melhorar sua utilidade;
- c) Convida os Governos e outros para assegurar como pode ser atualizado e como expandir o conjunto de ferramentas antes de 31 de dezembro de 2002;
- d) Solicita ao Secretariado para que desenvolva uma versão atualizada e ampliada do Guia, levando em conta as observações e as experiências na aplicação prática do Instrumental utilizado nos países, para a consideração do Comitê Intergovernamental de Negociação na sua próxima sessão.

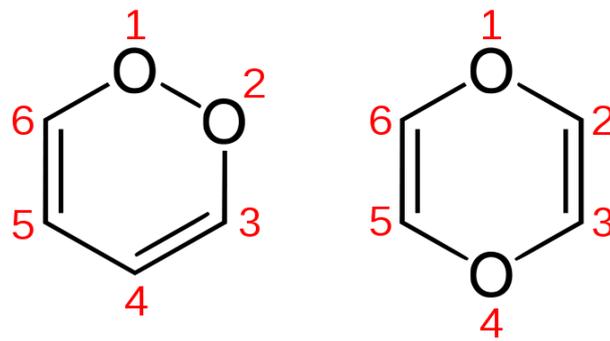
Em julho de 2003, da sétima sessão do comitê Intergovernamental de Negociação "Solicita a elaboração e publicação de uma versão revisada do Guia para apresentação à primeira reunião da Conferência das Partes". Esta segunda edição do Guia leva em conta os comentários e as informações adicionais recebidas de governos e ONGs, bem como as informações prestadas pelos participantes nas oficinas do PNUMA e do encontrado na

literatura. Finalmente, houve uma troca de informações e de harmonização entre o conteúdo do instrumental e as orientações sobre das melhores técnicas disponíveis, como também as melhores práticas ambientais desenvolvidas pelo Grupo de Peritos. Pode-se dizer que as Dioxinas e Furanos, segundo estudiosos nas áreas da toxicologia, meio ambiente, entre outros campos é uma das substâncias de maior deterioração biológica e natural, ultrapassando até a família dos compostos e ou átomos radioativos como, por exemplo: urânio e plutônio.

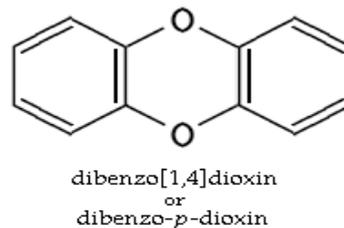
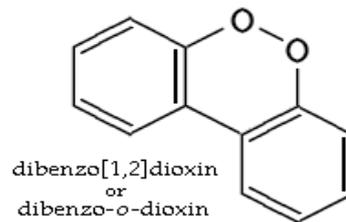
Existem 75 congêneres das dioxinas cloradas e 135 dos furanos clorados, totalizando 210 substâncias. Destas, somente 17 congêneres são atualmente de interesse em relação à toxicidade. A 2,3,7,8-TCDD (tetraclorodibenzo-*para*-dioxina) é considerada como o congênere mais tóxico e serve como referência para fins de cálculo de equivalente toxicológico. Em estudos realizados com animais estes compostos foram precursores de neoplasias, deficiência imunológica, ruptura endócrina incluindo diabetes mellitus, alteração nos níveis de testosterona e de hormônio da tiroide, danos neurológicos incluindo alterações cognitivas e comportamentais em recém-nascidos de mães expostas às PCDDs, danos ao fígado, danos à pele e elevação de lipídios no sangue, o que se constitui em fator de risco para doenças cardiovasculares. Até o momento somente a substância 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*para*-dioxina está listada no grupo 1 do IARC, ou seja, é considerada carcinogênica para humanos, que estão com sua atuação fora do alcance do homem. Elas estão numa grande variedade de produtos industrializados que atendem as necessidades de uma sociedade altamente consumista. Também são subprodutos de processos como: branqueamento do papel, incineração de lixo, queima de PVC (policloreto de vinila) e agrotóxicos.

A formula esquelética e esquema de numeração dibenzo -1,4-dioxina, de substituintes da um composto aparentado dos PCDDs. Abaixo algumas de suas variações.

Figura 1: Fórmulas da estrutura química de algumas variações dos PCDDs.



dioxin isomeres: 1,2-dioxin isomeres 1,4



Neste sentido ocorre causando consequências ambientais e consequentemente atingindo o homem, eliminando sua imunologia, produzindo diversos tipos de câncer e até a teratogenia (capacidade de produzir seres com aspectos monstruosos).

Quando ainda não conhecida, as dioxinas e furanos já alastrava suas atuações: contaminação de operários nos EUA e na Alemanha, nas armas de guerra no Vietnã (servem como ilustrações: agente laranja, com as Dioxinas e Furanos, ocultas nas moléculas de ácido acético), em Seveso, na Itália, 1976(quando a substância foi nomeada), em Baden-Württemberg, na Alemanha. Estes são alguns casos classificados pelos autores como “ultra-venenamento concentrado”.

As Dioxinas e Furanos são lançadas em: rios, mares, solos e no ar e podem abrigar-se por décadas em tecidos adiposos. “São detritos de um

modelo industrial e de consumo que produzem bens, porém ignora o conteúdo e destino do lixo”. Um sistema que, enfim, viabiliza-se na mesma proporção que agride o meio ambiente do qual o ser humano decididamente não pode ser subtraído. Não há meios de combater as Dioxinas e Furanos, mas é possível inibir seus processos de formação, como vem sendo feito em alguns países do Hemisfério Norte.

No mundo os dados utilizados para produzir o gráfico abaixo são provenientes dos inventários, para uso destas informações há as seguintes ressalvas a fazer:

As metodologias nem sempre estão bem claras, podendo haver comparações indevidas nesta tabela, como uso de metodologia EPA ou PNUMA.

Alguns inventários agrupam diversas classes de fontes, enquanto outros as deixam separadas, com é o caso do cigarro, sendo difícil comparar fontes de forma agrupadas.

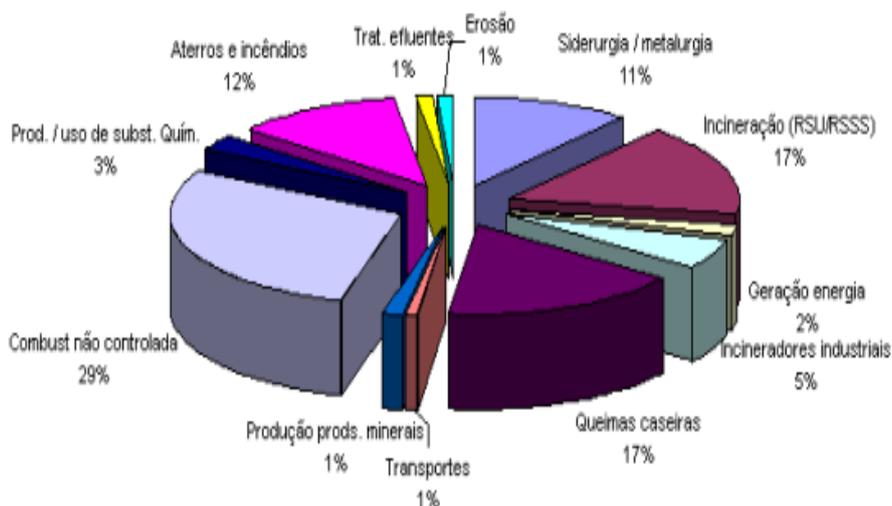
Alguns inventários são baseados em medições, enquanto outros se fundamentam em estimativas feitas de acordo com o kit metodológico do PNUMA, o qual está sendo amplamente questionado.

A Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) exige que as partes reduzam as emissões totais de POPs produzidos não intencionalmente, como as dibenzo-p-dioxinas policloradas e os dibenzofuranos policlorados (PCDD/PCDF) com o objetivo de sua contínua minimização e, onde possível, sua eliminação. Assim, estabelece que as partes devam identificar as suas fontes de PCDD/PCDF e quantificar os seus lançamentos.

O tratado de Estocolmo tem como objetivos, proteger a saúde humana e o meio ambiente dos efeitos danosos dos poluentes orgânicos persistentes. Promover a utilização, a comercialização, o gerenciamento e o descarte de poluentes orgânicos persistentes (POPs) de maneira sustentável e ambientalmente correta.

Figura 2: Principais fontes de emissão de dioxinas no mundo.

Principais fontes de emissão de dioxinas no mundo
(dados de inventários entre 1995 e 2005)



Dados obtidos dos inventários nacionais mais recentes disponíveis na internet dos seguintes países: Alemanha; Uruguai; Chile; Argentina; Irlanda; Japão; México; Paraguai; EUA; Austrália; Dinamarca

Fonte: <http://dioxinas.upan.org.br/>

As principais características dos POPs: substâncias químicas de alta persistência, são capazes de serem transportados por longas distâncias, são capazes de se acumularem em tecidos gordurosos dos organismos vivos, são tóxicos para o homem e para os animais. Circulam globalmente e podem causar danos nos diversos ambientes por onde passam.

As principais medidas de controle a serem implementadas pelos países em relação aos POPs: na produção, importação, exportação, disposição, emissões e uso.

Os Artigos da Convenção de Estocolmo são no total de 30 artigos os principais estabelecem, (Artigo 3º) Medidas para reduzir ou eliminar as emissões oriundas da produção e uso intencionais, (Artigo 4º) Registro de exceções específicas, (Artigo 5º) Medidas para reduzir ou eliminar as emissões oriundas da produção não intencional, (Artigo 6º) Medidas para reduzir ou eliminar as emissões oriundas de estoques e resíduos, (Artigo 7º) Planos de implementação.

3.1 Históricos da Segurança

A segurança é mais antiga do que vem sendo citada. Logo, uma revisão dos documentos históricos relacionados com o assunto permite observar muitas referências aos riscos. Encontraram-se depoimentos que datam quatro séculos Antes de Cristo (A. C.) como envenenamentos advindos do manuseio dos compostos de enxofre e zinco.

Em 1697, sob autoria de Paracelso, surgiu a primeira monografia sobre os tipos de contaminação que o homem sofreu. Em seu estudo Paracelso destacou os principais sintomas de doenças ligadas a exposição e intoxicação por mercúrio.

Entre 1760 e 1830, ocorreu na Inglaterra a Revolução Industrial, marco inicial da industrialização moderna, que teve sua origem com aparecimento da primeira máquina de fiar. Com isto, apontou-se o começo da história da sociedade de consumo que não se responsabilizava pelos prejuízos causados à Natureza e nem a ela própria.

Até o aparecimento das máquinas de fiar e tecelagem, o artesão fora dono dos seus meios de produção. Com a dificuldade econômica atingida pela classe, vieram se empregar nas fábricas pioneiras que surgiram e hoje são rotuladas como poluidoras. O trabalho era executado sem proteção, em ambientes fechados, com pouca ventilação, com ruído atingindo níveis altos e a inexistência de limites de horas de trabalho. Esses fatores contribuíram para elevados números de acidentes e moléstias.

Nas últimas décadas, as indústrias químicas e de processos vêm apresentando perigos inerentes as suas atividades. São alguns casos como: a utilização de produtos inflamáveis, explosivos, corrosivos e tóxicos que, eventualmente, podem provocar explosões, incêndios e dispersões tóxicas com graves consequências. Tais situações notabilizam-se pela repercussão a nível mundial. Nas duas últimas décadas, graças aos meios de comunicação, ganharam notoriedade pública, estimulando às empresas para tratarem de maneira objetiva a periculosidade e insalubridade nas instalações.

Como se observa a segurança é amplo, logo, resolveu-se citar uma situação atual, onde se discute os diversos preâmbulos em questão.

Adotou-se como ponto de partida a Dioxina. Tabelaram-se os principais acidentes com esta classe de compostos.

A Convenção de Estocolmo de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) foi adotada e assinada em 23 de maio de 2001 em Estocolmo, na Suécia, por 92 países e a Comunidade Europeia. Atualmente leva a assinatura de 151 países, entre eles o Brasil.

Dentro da Convenção de Estocolmo as dioxinas e os furanos (PCDD/PCDF) estão considerados na Produção não-Intencional, juntamente com as bifenilas policloradas com o hexaclorobenzeno (HCB), (PCB), e o pentaclorobenzeno, incluído recentemente na Convenção.

O Brasil aderiu formalmente a este acordo internacional em 7 de maio de 2004, quando o Senado Federal promulgou o Decreto Legislativo nº 204, que aprova o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes POPs. Está estabelecido no seu artigo 5º que “cada País signatário deverá adotar as medidas para reduzir as liberações totais derivadas de fontes antropogênicas de cada uma das substâncias químicas com a finalidade de sua contínua minimização e, onde viável, de sua eliminação definitiva”, conforme determinado pela Convenção. Essas medidas fazem parte do Plano de Implementação Nacional (NIP), que está sendo desenvolvido pelo Ministério do Meio Ambiente, de acordo com o Artigo 7º da Convenção, e tem como uma de suas atividades a elaboração do inventário nacional de POPs produzidos não intencionalmente, objeto deste trabalho, e uma das etapas mais importantes para o estabelecimento do NIP.

Para auxiliar no desenvolvimento do inventário o PNUMA (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente) disponibiliza o documento *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*, preparado pela PNUMA Chemicals, Genebra, Suíça. Foi utilizada, neste inventário brasileiro, a última versão do documento (2ª edição, Fevereiro de 2005), que denominaremos daqui em diante “Toolkit 2005”, observando-se as alterações recentes (dezembro de 2010), conforme decisão

do MMA, alterações essas, que foram propostas pelo Grupo de *Experts* da PNUMA encarregados da contínua revisão e atualização do Toolkit, e que foram discutidas na COP5 em abril de 2011.

3.2 Acidentes Individuais

Três homens envolvidos na síntese da TCDD desenvolveram cloridria, hiperpigmentação e taxa de colesterol alto por desprezarem as precauções apropriadas. Dois deles desenvolveram além de anorexia, dores de cabeça constantes e fadiga mesmo após dois anos (Oliver, 1975). Esse é o único caso de exposição a TCDD pura.

Uma menina, de seis anos, brincando num Jockey de Missouri, pulverizou-se com um aerodispersóide contaminado por TCDD, agravando limitações e deficiências respiratórias já existentes. Apresentaram-se severas cistites hemorrágicas, e ainda, más disfunção do aparelho gastro-intestinal. Amostras retiradas do solo deste lugar continham 31,8 a 33 ppm de TCDD.(Beale et al, 1977)

3.3 Acidentes em Massa

Uma plantação produziu triclorofenol em Seveso, na Itália, quando repentinamente foi superaquecida em 10 de julho de 1976, criou-se uma nuvem de TCDD contendo 650 a 1700 gramas (35000 ppt) da substância. O nível mais alto encontrado em amostra de solos foi de 584 ppb. As consequências foram que os adultos e as crianças expostos ao aerodispersóide sentiram enjoos vermelhidão cutânea e inchações. Dois recentes episódios de “Yusho”(doença do óleo) envolveram óleo de arroz contaminado na prefeitura de Fukuoka, Japão, em 1968 e Yu-Cheng, Taiwan, em 1979. Os contaminantes eram Dioxinas e Furanos e/ou derivados incluindo clorobenzofenóis, clorodibenzofuranos e polifenil TCDD, formada pelo aquecimento dos clorobenzofenóis. Efeitos tóxicos mostraram-se divididos primeiramente para dibenzofuranos policlorados. Pelo menos 1788 pessoas

adoeceram na “Yusho”. Características incluindo a cloridria tiveram ampliação de hiperpigmentação, elevada taxa de soro triglicéridico, decréscimo da velocidade de condução das mensagens aos nervos sensoriais, excesso de produção de mucosa e bronquites crônicas.

Uma falha no sistema elétrico num prédio industrial em Binghamton, Nova York, causou o superaquecimento de um transformador, e com isto ocorreu a liberação 180 a 200 galões de um fluido do transformador composto de Aroflor® 1254 e tri-e tetracloridrato benzênico. O prédio inteiro foi contaminado e algumas centenas de trabalhadores foram expostas durante as operações de descontaminação. Amostras de fuligens contendo aproximadamente 5% de clorobenzofenóis, 2,2 ppm de PCDF's, 20 ppm de PCDD's e 50 ppm de bifenil clorados (Haye & Laws, 1991). Sinais e sintomas em indivíduos afetados, incluindo transientes: elevação da atividade enzimática e do grau de soro triglicéridico como também a taxa de colesterol. Nesse caso não se detectaram casos de cloridria.

Em 1947, trabalhadores se contaminaram com TCDD durante a produção de 2,4,5-triclorofenol no Oeste da Virgínia. Em várias vítimas apresentou-se presença da cloridria por um período de 30 anos, mas não encontraram outros sintomas de efeitos sistêmicos incluindo-se no total de mortos ou na mortalidade, doenças malignas ou cardiovasculares. Veteranos do Vietnã envolvidos na operação “Ranch Hand” foram expostos a elevados níveis de Dioxinas e Furanos na forma de um aerodispersóide denominado “Agente Laranja” de alta toxicidade, que era pulverizado durante as operações de 1962 e 1971. Possíveis resíduos afetaram efetivamente à saúde dos veteranos e a polêmica continua sendo uma controvérsia foi feitas associações significantes com relação aos contaminados pela dioxina como também encontradas, em 1987, outros com diabetes e percentual de gordura no corpo, elevado grau do colesterol e alta densidade de lipoproteínas (HDL).

Cresceu o número de crianças nascidas (filhos) de veteranos americanos no Vietnã com defeitos do sistema nervoso, mas esses dados são baseados em números escassos. Cresceram os índices de perda fetal antes de vinte

semanas, e em grupo de oitocentos e trinta e duas famílias veteranas vietnamitas.

4 CARACTERÍSTICAS DAS DIÓXINAS E FURANOS

4.1 Efeitos Tóxicos

O manejo de produtos químicos resulta em vários efeitos à saúde. Sendo necessário cumprimento de medidas gerais de precaução e atenção em relação ao manuseio. Todo pessoal envolvido tem que receber instruções e equipamentos adequados para realizar suas tarefas.

Dependendo do tipo de dano causado à saúde, podem-se distinguir os seguintes grupos de risco:

- a) Produtos Geradores de Câncer-Cancerígenos: o risco, peculiar dos produtos cancerígenos, geralmente vem do transcorrer do tempo de latência prolongada entre a exposição e a aparição de um sintoma visível, de tal forma que, por menor que seja, deixa-se reconhecer a relação entre a causa e o efeito. Estas substâncias podem produzir nas pessoas (e em cobaias) a aparição de tumores malignos ou de leucemia. Entre o tempo de incidência e aparição da sintomatologia podem-se passar anos.
- b) Produtos que Prejudicam o Desenvolvimento Embrionário-Teratogênicos: As ações destas substâncias podem levar a má formação embrionária. Se durante a gravidez houver possibilidade de efeitos desta natureza serão necessárias precauções no uso de produtos químicos, sob pena das consequências serem diretamente repercutidas nas futuras gerações.
- c) Produtos que causam troca Genética Hereditário-Mutagênicos; estas substâncias têm propriedades que provocam câmbios do conteúdo da informação genética (mutações). Estas variações podem ser tanto em nível dos genes como também dos cromossomos. As mutações desta natureza prejudicam na formação das gerações sucessoras, eventualmente, nas primeiras, depois nas tardias. Neste contexto mostra-se também o risco de se

ocasionar câncer nos brônquios, por inalação do fumo, assim como em não fumantes, por inalarem a fumaça dos cigarros.

Os diversos agentes químicos que podem poluir um local e entrar em contato com organismo, podem apresentar ação localizada ao serem distribuídos nos diferentes órgãos e tecidos, levados pelos fluidos internos (sangue, por exemplo) produzindo ação generalizada.

As vias de ingresso no organismo podem ser:

- a) Inalação,
- b) absorção cutânea,
- c) ingestão.

Para que agentes químicos causem danos à saúde, é necessário que se encontrem acima da concentração que o organismo tolera. Com tempo e intensidade de exposição, sua atuação passa a ser considerada nociva ao ser humano. É importante que se faça uma avaliação quantitativa do agente e do tempo real de exposição do indivíduo.

O conceito de Limite de Tolerância está ligado àquelas concentrações dos agentes químicos ou intensidades dos agentes físicos presentes no ambiente, sob os quais os contaminados ficam expostos durante toda sua vida, sem sofrer efeitos adversos à saúde. Seu objetivo é garantir a proteção da saúde principalmente a ocupacional, onde seu caráter não é absoluto, dependendo dos conhecimentos em dado momento.

Estes dados são baseados na melhor informação disponível proveniente da experiência industrial e de estudos experimentais com animais. Podem sofrer alterações com o tempo, dependendo se os dados não estiverem satisfatórios dentro do seu alvo. Normalmente são utilizados em análise de riscos industriais, podendo também ser aplicados em outras áreas.

No Brasil, até o ano de 1978, tinham-se tabelas de Limite de Tolerância para substâncias químicas. A portaria 491, de 16 de setembro de 1965, legislação vigente até 1978, determinava os trabalhos insalubres, baseando – se apenas no aspecto qualitativo do agente.

O conceito e o cálculo do Limite de Tolerância variam para cada país e isso ocorre pelas diversas variações nos aspectos social, econômico, humano, ambiental e até geográfico.

Os Limites de Tolerância do Brasil são semelhantes ao dos Estados Unidos da América (EUA), apresentando algumas variações, lembrando que isto se torna constante para outros países.

4.2 Físico-químicas

Esses compostos existem nas formas de agulhas ou de cristais incolor a branco. Tem como características principais:

Peso Molecular: 321,96

Formula molecular $C_4H_4O_2$

Ponto de fusão 303° C

Insolúvel em água

Solubilidade 3,317 ppb

Mais solúvel em solventes polares 0,037%

Pressão de vapor $1,5 \times 10^9$

Temperatura de decomposição 700° C

Classificação UE Tóxico

4.3 Tóxico farmacológicas

Os mecanismos de ação são claros. TCDD (tetraclorodibenzo-p-dioxina) é o isômero mais potente, acompanhado pelo dibenzofuranos, hexaclorobifenóis, e tetrabromonaftalenos.

Dioxinas e Furanos tóxicas e compostos derivados consistem em dois ou mais anéis aromáticos numa configuração planar, com quatro halogênios laterais arranjados numa caixa retangular de 3×10 , algum cloreto adicional pode estar presente e com isso a toxicidade tende a decrescer proporcionalmente ao aumento da densidade molecular que interfere na ligação com o anel receptor.

A TCDD liga-se ao DNA (nicotinamina adenina nucleotídeo), acceptor intermediário dos hidrogênios no final do ciclo da respiração celular, e o resultado dessa ligação complexa-se com DNA (ácido disoxirribonucléico), que é responsável pelo armazenamento do código genético. Isso é feito pelo NAD atuando como o complexante em conjunto com outra substância: o RNAt (ácido ribonucléico transportador) que leva o código genético para o núcleo celular e o transcodifica formando o RNAm (ácido ribonucléico mensageiro) , que se duplica, ou seja, constrói uma fita dupla constituída pelos nucleotídeos correspondentes a ele, enfim o DNA.

O DNA existe na forma polimórfica (gens alelos múltiplos). Essas sugestões são específicas a cada dioxina identificada, que pode não vir a ser diretamente a TCDD. Essa hipótese vem sendo testada em diferentes cobaias, cuja suscetibilidade da TCDD difere paralelamente a afinidade com DNA.

Citocromos induzidos por TCDD são envolvidos no metabolismo e na ativação de algumas substâncias genotóxicas e carcinogênicos (onde o grau da possibilidade da formação de câncer é grande). A indutibilidade dos citocromos P450 1 AL é geneticamente controlada e polimórfica. É individual e em quem tiver maior indução cresce o risco de câncer no pulmão.

Os vários genes produzidos e induzidos pela TCDD podem produzir efeitos secundários, ou seja, a troca de taxas hormonais em torno do chumbo para outras substituições fisiológicas.

A dioxina pode produzir cloridria – doença causada pela deficiência de suco gástrico (supostamente causada pelo consumo de íons cloreto para cloração dos anéis aromáticos das estruturas alojadas nas células das paredes estomacais) é associada a patologia dérmica. Determinada pela hiperqueratinização da epiderme, por dentro do enlace da diferenciação terminal das células da epiderme basal. A regulação do processo pelo menos em parte é de responsabilidade do DNA.

Fadiga oxidativa pode ser uma importante manifestação de intoxicações pela TCDD.

TCDD pode ser induzida pela formação de superóxidos em células que são levadas do peritônio (principalmente por macrofagia). Essa indução é parcialmente dependente do complexo DNA-TCDD.

As Dioxinas e Furanos aparecem em inibição dependente de selênio dos rins, mas não a independente, com peróxido glutâmico, em camundongos. A dieta a base de selênio parece ser parcialmente provida dos efeitos tóxicos das Dioxinas e Furanos nessa espécie.

4.4 Químicas

As PCDD (policlorodibenzo-p-dioxina) e os PCDF (policlorodibenzo-p-furanos), ou simplesmente “Dioxinas e Furanos” respectivamente, são duas séries de compostos com ligações tricíclicas aromatzadas, involuntariamente sintetizadas de forma plana, com características físicas, biológicas, químicas e ultratóxicas semelhantes. Os átomos de cloro se ligam nestes compostos criando possibilidade de grande número de isômeros, setenta e cinco para dioxina e cento e trinta e cinco para os furanos. Estes isômeros, também chamados de congênitos, são compostos derivados de uma mesma classe química, possuindo fórmula igual, porém com átomos em posições diferentes. Por exemplo, o grupo homólogo do TCDD tem vinte e dois isômeros, a posição do átomo de cloro (Cl) na molécula da sua especificidade.

A diferença entre Dioxinas e Furanos, como é demonstrado, é que a primeira, de moléculas fixas, apresenta dois oxigênios, contra um dos furanos. Estes, devido a sua estrutura têm mais possibilidade de giro, permitindo maior número de isômeros. Em linhas gerais, pode-se dizer que as Dioxinas e Furanos têm maior toxicidade.

Um exemplo prático de como se forma uma dioxina pode ser demonstrado na formação de uma molécula de triclorofenol. No início da síntese, ela é uma reação de fenol com cloro extraído através da eletricidade, da água do mar, duas moléculas reagem liberando ácido clorídrico, enquanto os anéis benzênicos se condensam formando as Dioxinas e Furanos.

4.5 Métodos de Amostragem

No Brasil, atualmente, só existem 4 Laboratórios que realizam análises químicas de dioxinas e furanos. Os métodos que podem ser aplicados são:

- a) Método USEPA 8290.
- b) Amostragem a dioxinas e furanos segundo a EN 1948 (1996), podendo escolher entre três sistemas de amostragem diferentes: o método do filtro condensador, o método de diluição e o método da sonda arrefecida.

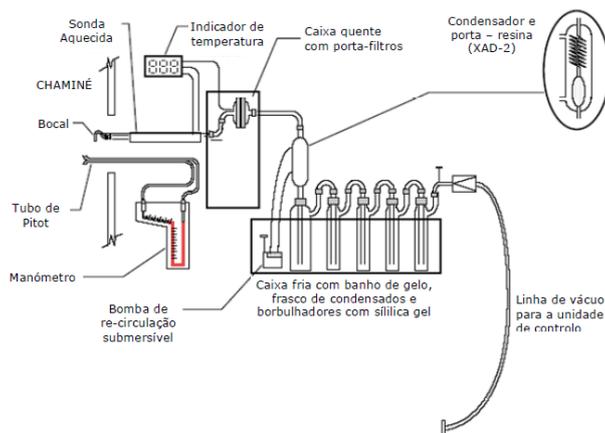
4.6 Métodos Analíticos

Conforme o método USEPA 8290, a preparação das amostras deve ser feita em pelo menos grupos de 4 amostras que constituíram de três amostras e um branco de campo. Antes da coleta de amostras, os filtros e cartuchos de PUF devem ser tratados e “spiked” com 4 ng de C₆-1,2,3,7,8,9-HxCDD (surrogate de campo). Após a coleta as três amostras e o branco de campo devem ser colocados nos recipientes originais, embrulhados em folha de papel alumínio e enviados ao laboratório de análise em caixa térmica com gelo seco.

No laboratório onde deve ser processada a análise, antes da extração deve ser adicionada uma mistura de padrões de recuperação de PCDDs/PCDFs marcados isotopicamente com C₆, que devem ser utilizados como padrão interno. A extração deve ser feita em conjunto em extrator soxhlet com diclorometano por 16 horas. O extrato obtido deve ser concentrado, em concentrador turbo-vap, diluído com 1 ml de hexano e deve ser feito o clean-up em coluna cromatográfica preparativa de ácido sulfúrico e sílica gel, utilizando hexano como eluente. A fração orgânica deve ser levada à secura e imediatamente antes das análises deve ser adicionado C₆-1,2,3,4-TCDD e 15 µl de nonano.

A análise deve seguir também o método USEPA 8290, por HRGC/HRMS, com uso de cromatografo a gás HP-6890 acoplado a um espectrômetro de massa VG Autospec Ultima, utilizando coluna cromatográfica DB-5 (5% fenil metil silicone) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. As amostras devem ser injetadas com auxílio de um injetor automático HP7673.

Figura 3: O método de amostragem por sistema de amostragem do filtro condensador variante com adsorvente sólido a montante do condensador.



Fonte: <http://repositorio.Ineg.pt/bitstream/10400.9/418/1>

A corrente gasosa entra no conjunto de amostragem através de uma sonda de vidro eletricamente aquecida. Esta, por sua vez, é ligada à caixa quente também eletricamente aquecida na qual se encontra um porta filtros onde é colocado um filtro de quartzo dopado com 13C12 - 1,2,3,7,8 - PeCDF + 13C12 1,2,3,7,8,9 - HxCDF + 13C12 - 1,2,3,4,7,8 - HpCDF. A temperatura do gás na sonda, assim como a temperatura de filtração, é regulada para um valor entre o ponto de orvalho do gás e 120 °C. Em seguida, a corrente gasosa passa da caixa quente para um condensador de serpentina arrefecido a água, de maneira a controlar a temperatura do gás à saída do condensador para uma temperatura < 20 °C, e para uma unidade de adsorção (cartucho cheio de resina XAD-2). O condensado e o gás passam através da resina para um frasco de fundo redondo no qual o condensado é recolhido. Após o frasco de condensados, o gás é conduzido através de um dispositivo de secagem com sílica gel para uma bomba, um contador de gás seco e um orifício calibrado para medição do caudal.

5 PRINCIPAIS FONTES DE GERAÇÃO DE DIOXINAS E FURANOS

A aplicação da metodologia de cálculos resultou na liberação de 3.214 g TEQ de dioxinas e furanos no Brasil, distribuídas por categoria de fonte e meio de lançamento.

Dentre os principais geradores de dioxinas e furanos estão ao diversos incineradores, usinas siderúrgicas, indústrias com queima de combustíveis para geração de energia, entre outras.

A maior participação foi do meio ar com 41,7% do total liberado em 2008. Em seguida está a liberação nos resíduos, com 30,2%, e em terceiro lugar a liberação no produto, com 21%. Estas três categorias respondem por 93,3% do total liberado.

Emissões para o ar

Em todas as classes a emissão é mais significativa para o ar, devido em muitos dos casos as Dioxinas e Furanos estarem relacionadas com a presença e agregados a emissões atmosféricas em forma de gás.

Emissões para a água

Não se espera em todas as fontes de lançamento que os mesmos atinjam à água. Somente nos casos que envolvem água de lavadores de gás.

Emissões para o solo

Nenhuma informação está disponível nos níveis de PCDD / PCDF que permita uma estimativa de emissões para o solo.

Lançamento no lixo

Nenhuma informação está disponível nos níveis de PCDD / PCDF que permita uma estimativa de emissões para o solo.

A maior participação por categoria de fontes:

- Em primeiro lugar metais ferrosos e nãoferrosos, com 41,3%,
- Em segundo lugar produtos químicos e bens de consumo,
- Em terceiro lugar a Queima a céu aberto, com 15,6%.

No meio ar a predominância foi:

- Em primeiro lugar Produção de Metais Ferros e Não ferrosos, com 46,5%,
- Em segundo lugar a Queima a céu aberto, com 31,5%.
- Em terceiro lugar a Incineração de resíduos, com 15,5%.

Figura 4: Principais categorias de fontes e locais de ocorrência/liberação - Inventário Nacional de Emissões de Dioxinas e Furanos – Brasil 2011.

No.	Categoria de Fonte Principal	Ar	Água	Solo	Produto	Resíduo
1	Incineração de resíduos	X				X
2	Produção de metais ferrosos e não-ferrosos	X				X
3	Geração de calor e energia	X		X		X
4	Produção de produtos minerais não-metálicos	X				X
5	Transporte	X				X
6	Queima a céu aberto	X	X	X		X
7	Produção e uso de produtos químicos e bens de consumo	X	X		X	X
8	Miscelânea	X	X	X	X	X
9	Disposição/Aterros	X	X	X		X
10	Identificação de <i>hot-spots</i> potenciais	Registro somente para ser seguido para possível avaliação de sítios específicos				

Fonte: MMA- Inventário Nacional de Emissões de Dioxinas e Furanos – Brasil 2011

Figura 5: Localização de empresas de incineração de resíduos industriais no Brasil, segundo local da instalação



Fonte: ABRELPE (2009)

5.1 Incinerações de Resíduos

Esta atividade abrange somente os casos de incineração em equipamentos específicos para incineração ou cremação. A principal fonte de informação nesta subcategoria é a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB) do IBGE (2010). Outra fonte importante é a pesquisa da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – ABRELPE, em seu documento “Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2008” (ABRELPE 2009). Segundo o PNSB, a quantidade de resíduos domiciliares e públicos coletados no Brasil, em 2008 foi de 183.488t/dia.

Existiam 34 unidades de incineração de resíduos sólidos urbanos e a quantidade incinerada foi de 1.377 t/dia, a maior parte (94,7%) em municípios

de até 50.000 habitantes, conforme PNSB 2008, que resultaria no total de 502.565 t de lixo incinerado.

No entanto, segundo pesquisa da ABRELPE, em 2008 a geração de resíduos domésticos e comerciais chegou a 169.658 t/dia, sendo que 87,94% foram coletados, ou seja, 149.199 t/dia. Não há registro de uso da incineração para resíduos sólidos urbanos.

A classificação, segundo tecnologia de incineração e tipo de sistema de controle da poluição do ar, depende de informações das prefeituras ou concessionários de serviços de limpeza pública e de órgãos estaduais de meio ambiente não disponível até o momento.

5.2 Incinerações de resíduos perigosos

Em 2008 tem-se a informação de que nove empresas realizavam a incineração de resíduos industriais perigosos no Brasil, sendo quatro localizadas no Estado de São Paulo, três no Estado do Rio de Janeiro, uma na Bahia, uma em Alagoas. A relação dos incineradores comerciais operando atualmente no Brasil tem capacidade total de 80.600 t/ano mais 300 kg/h de incineração com tecnologia de plasma. Para fins do cálculo de emissões, na ausência de informação específica, poderá ser considerado um valor próximo à capacidade máxima dos equipamentos de incineração, por exemplo, 80% ou 90%, pois se sabe que este tipo de atividade tem grande procura no Brasil. À incineração com plasma não será considerada, pois não há Fator de Emissão/liberação no Toolkit 2005 para este tipo de tecnologia.

5.3 Incinerações de resíduos de saúde

Com relação aos Resíduos de Serviços de Saúde (RSS), segundo a ANVISA, uma fração inferior a 2% dos resíduos residenciais e comerciais geradas diariamente é composta por RSS. Destes, apenas 10 a 25% necessitam de cuidados especiais. A implantação de processos de segregação dos diferentes tipos de resíduos em sua fonte e no momento de sua geração

tem conduzido à minimização de resíduos, em especial àqueles que requerem um tratamento prévio à disposição final, situação essa definida nas Resoluções RDC ANVISA nº 306/04 e CONAMA no 358/05 que dispõem, respectivamente, sobre o gerenciamento interno e externo dos RSS.

5.4 Incinerações de lodos de esgoto

Segundo o PNSB 2008 do IBGE, existiam 1513 municípios com sistema de tratamento de esgoto. A incineração de lodo era praticada por 19 municípios (5 no Ceará, 1 no ES, 1 em MG, 1 em PE, 1 no PI, 8 no RGN e 2 em SP. Apesar dessa informação, não há dados quanto à quantidade de lodo incinerada

5.5 Incinerações de resíduos de madeira e resíduos de biomassa

Não se tem no momento informação sobre essa prática. Ao que tudo indica, no Brasil a incineração de madeira e resíduos de madeira ocorreria somente para uma finalidade ou aplicação específica, como cozimento de alimentos e aquecimento em geral e seria queima ao ar livre e não incineração.

5.6 Incinerações de carcaças de animais

Os animais que são mortos nos Centro de Controle de Zoonoses recebem o mesmo tratamento dado ao material biológico proveniente dos hospitais, conforme recomendação da Vigilância Sanitária. Assim, os incineradores de resíduos hospitalares passaram a incinerar animais que passam por eutanásia.

5.7 Produções de Metais Ferrosos

Segundo o Instituto Brasileiro de Siderurgia – IBS, a siderurgia adota a seguinte classificação “As integradas operam as três fases básicas de redução, refino e laminação; as semi-integradas realizam o refino e a laminação, e as

não integradas apenas uma fase do processo, de redução ou laminação. No primeiro caso das siderúrgicas não integradas estão os produtores de ferro gusa, os chamados guseiros, que têm como característica comum o emprego de carvão vegetal em alto fornos para redução do minério. No segundo, estão os relaminadores, geralmente de placas e tarugos, adquiridos de usinas integradas ou semi-integradas e os que relaminam material sucata. No mercado produtor operam ainda unidades de pequeno porte que se dedicam exclusivamente a produzir aço para fundições”.

5.8 Sinterizações de Minério de Ferro

A produção de sinter se realiza nas mesmas plantas da indústria siderúrgica, fazendo parte da linha de produção de siderúrgicas integradas, que são 12 no Brasil (Instituto Aço Brasil). Entre as maiores siderúrgicas integradas, pode-se destacar: Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais S. A. (USIMINAS), Companhia Siderúrgica Paulista (COSIPA), Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST), a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) e Aço Minas Gerais S.A. (AÇOMINAS).

5.9 Produções de Coque

O carvão mineral é um dos insumos empregados na fabricação de aço em usinas siderúrgicas integradas. Para o uso siderúrgico o carvão pode ser submetido a uma etapa de beneficiamento prévia ao alto-fornos, a coqueificação. Segundo o Balanço Energético Nacional, ano base 2008 (EPE 2009) foram produzidas 8.286.000 t de coque de carvão mineral. A divisão segundo as classes do Toolkit depende de informações das empresas.

5.10 Produções de Ferro e Aço e Fundições

Aqui devem ser incluídos tanto os fornos de usinas integradas como não integradas e as aciarias. Nas usinas integradas o ferro gusa é produzido nos

altos-fornos (classe 4, produção de 23,601 milhões de toneladas em 2008 nas integradas). Não há classe especificada para altos-fornos sem SCP ar, que deve ser a condição da maioria dos altos-fornos utilizados nas guseiras, além do que estas usam predominantemente carvão vegetal, combustível mais limpo que o carvão mineral ou coque.

5.11 Fundições de Ferro

A produção de ferro fundido (cinzento, branco, maleável ou nodular) se dá em fornos tipo cubilô ou cadinhos elétricos ou a óleo. No caso do forno cubilô, a matéria prima é o ferro-gusa, sucata de aço, calcário, ferro-silício, ferromangânês e coque ou carvão vegetal. A grande maioria das empresas neste setor é pequena ou média.

5.12 Galvanizações a quente (“a fogo”)

Esta atividade, também conhecida por zincagem por imersão a quente, é realizada no Brasil em unidades independentes, dedicadas a essa atividade, e em unidades produtoras de produtos de aço (trefilados, chapas), como as siderúrgicas e aciarias. São galvanizadas, entre outros, tubulações, estruturas metálicas, material ferroso utilizado na eletrificação, indústria automobilística, construção civil, material ferroviário, parafusos, porcas, arruelas e ferragens em geral.

5.13 Produções de Metais Não ferrosos

Estas fontes são de especial interesse num programa de redução da formação de dioxinas e furano, por se constituírem em processo térmico e por processarem metais que têm sido considerados catalisadores que aumentam a formação de dioxinas e furanos, além de trabalharem em muitos casos com sucata contaminada por óleos, graxas e material plástico que podem conter cloro. Isto pode ser constatado ao se observar a grande magnitude dos Fatores

de Emissão constantes do Toolkit 2005 para o processamento térmico de metais não-ferrosos. Por exemplo, a fusão secundária de zinco apresenta Fator de Emissão para o ar que pode chegar a 1.000 µg TEQ/t, zinco secundário 1000 µg TEQ/t, alumínio 100 µg TEQ/t e chumbo 80 µg TEQ/t. Todos esses valores estão relacionados as piores condições da matéria prima e fornos sem sistema de controle de poluição do ar. Ainda neste grupo, a queima ao ar livre de cabos de cobre tem fator de 12.000 µg TEQ/t. Na maioria dos casos acima dispomos de dados de produção, contudo não estão disponíveis informações para o correto enquadramento nas classes específicas.

5.14 Gerações de Calor e Energia Elétrica

Segundo o Toolkit 2005, nesta categoria deve-se considerar a queima de combustíveis para a geração de energia e/ou aquecimento, que inclui termelétricas, queima em fornos industriais e caldeiras, e instalações para prover energia para aquecimento de espaços, que utilizem combustíveis fósseis (incluindo a co-combustão de até 1/3 de resíduos), biogás, inclusive de aterros, e aqueles somente a biomassa. São especificadas cinco subcategorias.

a - refere-se a combustíveis fósseis utilizados em usinas termelétricas (carvão mineral, óleo combustível, gás natural ou GLP, óleo de xisto e co combustão de resíduos).

b - as termelétricas que utilizam biomassa (madeira e outras biomassas).

c - combustão de biogás inclusive em aterros de resíduos sólidos.

d - destina-se aos casos de aquecimento e cozimento com biomassa.

e - os casos de aquecimento e cozimento com combustíveis fósseis (carvão mineral, óleo e gás natural ou GLP).

5.15 Produções de Produtos Minerais

Em termos de Toolkit a produção de cimento, cal, tijolos, vidro, cerâmica, concreto asfáltico e óleo de xisto. Atualmente, na refinaria de São Mateus do Sul (Six), no Paraná, a única do país, a Petrobrás produz 16 mil t/mês. Nos últimos quatro anos, a estatal aumentou a oferta em 35% e acredita-se que é possível produzir mais, com a introdução de melhorias no processo industrial.

5.16 Produções de cimento

Histórico: Após uma fase pioneira, iniciada no final do século XIX, o cimento começou a ser produzido no Brasil em escala industrial a partir de 1926. Na década de 70, a produção cresceu intensamente, com uma elevação do patamar de 9,8 milhões de toneladas por ano para 27,2 milhões de toneladas no início dos anos 80, período em que a recessão da economia nacional provocou queda no consumo. Ao longo dos anos 90 houve uma retomada no crescimento do consumo, que provocou grande aumento de produção. A produtividade desenvolvida na época da estagnação foi extremamente eficaz para a obtenção dos resultados nessa fase. O ano de 1999 foi excepcional, alcançando 40,2 milhões de toneladas de cimento.

5.17 Produções de cal

A cal virgem é obtida pelo processo de calcinação das rochas carbonatadas cálcicas e cálcio-magnesianas. É também chamada de cal viva e cal ordinária. O termo cal virgem é o consagrado, na literatura brasileira e nas normas da ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (2008), para designar o produto composto predominantemente por óxido de cálcio ou por óxido de cálcio e óxido de magnésio, resultantes da calcinação, à temperatura de 900 a 1200°C, de calcários, calcários magnesianos e dolomitos. É classificada, conforme o óxido predominante, em: Cal Virgem Cálcica (Com óxido de cálcio entre 100% e 90% do óxido total presente); Cal Virgem Magnésiana (Com teores intermediários de óxido de cálcio, entre 90% e

65% do óxido total presente); e Cal Virgem Dolomítica (Com óxido de cálcio entre 65% e 58% do óxido total presente). No Brasil existem mais de 200 produtores distribuídos pelo país.

5.18 Produções de tijolos

Devem ser considerados a produção de tijolos e outros produtos de cerâmica vermelha (telhas e tubos). A matéria prima fundamental para o processo de fabricação de tijolos, telhas e tubos é a argila, telhas, revestimentos, lajotas, blocos estruturais (tijolos), elementos vazados, manilhas, vasos e outros.

5.19 Produções de vidro

Este setor inclui vidros para embalagem, vidros domésticos, vidros técnicos e vidros planos. Os componentes do vidro são basicamente a sílica (72%), sódio (14%), cálcio (9%), alumina (4%), magnésio (0,7%) e potássio (0,3%). As principais matérias primas são areia (sílica), calcário, barrilha e feldspato e sucata de vidro, que ajuda na fusão do material. O processo de produção basicamente constitui-se de seleção da matéria prima, moagem da sucata e mistura da areia com as demais matérias primas, fusão a cerca de 1600°C, conformação, recozimento e recorte dependendo do tipo de vidro, inspeção e expedição.

5.20 Produções de cerâmica

Está enquadrada a cerâmica de revestimento, basicamente cerâmica vitrificada. Em 2008 foram produzidos 713,4 milhões de m² de cerâmica de revestimento, conforme dados da Associação Nacional de Fabricantes de Cerâmica de Revestimento (ANFACER) (www.anfacer.org.br)

5.21 Produções de concreto asfáltico

Também designado como Concreto Betuminoso Usinado à Quente (CBUQ), o concreto asfáltico é uma mistura constituída de agregado graúdo, agregado miúdo, material de enchimento e o cimento asfáltico como ligante betuminoso, misturados à quente em usina apropriada, espalhada e comprimida à quente.

5.22 Processamentos de óleo de xisto

O Brasil abriga a segunda maior reserva de xisto do mundo, a maior reserva mundial está nos EUA. A Formação Irati, que abrange os estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Mato Grosso do Sul e Goiás, representa uma reserva de 700 milhões de barris de óleo, 9 milhões de toneladas de gás liquefeito (GLP), 25 bilhões de metros cúbicos de gás de xisto e 18 milhões de toneladas de enxofre.

5.23 Transportes

Engloba quatro subcategorias relativas ao tipo de motor que do veículo e o tipo de combustível utilizado. As emissões estão relacionadas predominantemente, a emissão para a atmosfera. A expressiva frota veicular e produção de combustível brasileira tornam a categoria transporte uma importante fonte a ser avaliada com relação à emissão de PCDD/PCDF. Entretanto, deve-se ressaltar que as questões relativas às inovações tecnológicas, tanto nos veículos como nos combustíveis, devem ser consideradas. O fato de não usar chumbo na gasolina reduz significativamente a emissão de PCDD/PCDFs, pois este composto é catalisador de reação de formação dessas substâncias. O Brasil conta, desde 1986, com o Programa de Controle da Poluição por Veículos Automotores, PROCONVE, programa criado pelo CONAMA com o objetivo de reduzir os níveis de emissão de poluentes nos veículos automotores além de incentivar o desenvolvimento tecnológico nacional, tanto na engenharia automotiva, como em métodos e equipamentos para a realização de ensaios e medições de poluentes.

5.24 Processos de Queima ao Ar Livre

De acordo com o Toolkit 2005, os processos de queima ao ar livre considerados nesta categoria são os da queima de resíduos da colheita, de árvores ou arbustos onde não é utilizado incinerador, forno, fogão ou caldeira.

Esta categoria inclui também a queima de resíduos em tambores, ou ao ar livre, bem como os incêndios em aterros ou incêndios acidentais em edifícios, veículos, etc. São processos de combustão em condições não controladas, resultando em combustão pobre devido a misturas heterogêneas de materiais combustíveis com precursores clorados, umidade ou metais cataliticamente ativos.

5.25 Queima de biomassa

Está considerada a queima de resíduos agrícolas no campo (de cereais e de culturas perdidas) impactado e condição de queima pobre; Queima de resíduos agrícolas no campo (de cereais e de culturas perdidas) não impactada e condição de queima pobre; Queima de canaviais; Incêndios florestais; Incêndios de vegetação rasteira. A queima de canaviais foi introduzida recentemente, na reunião de experts no Toolkit, de Dezembro de 2010, retirando-a da classe de queima de resíduos agrícolas em geral. Houve também substancial alteração nos fatores de emissão. Por exemplo, incêndios florestais e incêndios de vegetação rasteira teve seus fatores de emissão para o ar reduzidos em 80% e 90% respectivamente, assim como a liberação no solo foi reduzida em cerca de 96% nos dois casos. A queima de resíduos da agricultura, não impactados, também teve redução substancial no fator de liberação para o solo, reduzindo-o em 99,5%. Essa alteração tem especial significado para o Brasil, impactando sobremaneira o resultado do inventário, pela sua extensão territorial, grande e importante cobertura vegetal – caso da Amazônia em especial – e grande atividade agrícola.

5.26 Queima de resíduos e incêndios acidentais

Nesta subcategoria estão considerados os incêndios em aterros, incêndios domésticos e em fábricas (indústria), queima não controlada de resíduos domésticos (lixões), incêndios de veículos e queima de madeira (de construção/demolição) ao ar livre.

5.27 Produções e Uso de Produtos Químicos e Bens de Consumo

Nesta categoria estão consideradas a produção de celulose e papel, algumas indústrias químicas (clorofenóis, orgânicos halogenados, produção de cloro e processos de oxicloração), refinaria de petróleo (só a queima de gases nos flares), produção textil e refino de couro. As informações foram solicitadas para órgãos, entidades e associações que tratam desses tipos de produção listados.

5.28 Miscelânea

Nesta categoria estão considerados a secagem de biomassa, seja de madeira limpa ou tratada com pentaclorofenol (PCP) ou similar e forragem verde; Os crematórios; defumação de alimentos; resíduos de limpeza/lavagem de tecidos a seco e tabagismo (charutos e cigarros). Os dados de secagem de madeira e outras biomassas são de difícil obtenção, pois é uma atividade muito difusa, não se tendo informação no momento da intensidade em que ela é realizada no país.

5.29 Disposições de Efluentes e Aterros

Nesta categoria estão considerados os aterros de resíduos sólidos, inclusive resíduos perigosos, e geração de chorume nesses aterros; Efluente líquido e lodos de estações de tratamento de esgoto; Disposição de efluentes sem tratamento em águas superficiais; Compostagem de resíduos; Tratamento não-térmico de óleos residuais.

5.30 Identificações de Potenciais *Hot Spots*

É destinada à listagem de locais com potencial de risco de emissão/liberação de PCDD/PCDF, denominados de *hot spots*. São locais

onde há ou houve a produção de clorados orgânicos e cloro, formulação ou aplicação de fenóis clorados, tratamento de madeira com PCP, uso ou armazenamento de transformadores e capacitores contendo PCB (neste caso deve-se estimar a quantidade liberada por vazamentos de equipamentos), locais de disposição de resíduos sólidos, pastosos ou líquidos das categorias anteriores, locais de acidentes relevantes, locais de disposição plástica. Neste último caso a formação de PCDD/PCDF seria natural. Aterros sanitários ou locais de disposição inadequada de lixo existem em grande no país, bem como locais contaminados tem sido detectados e listados pelos órgãos ambientais. A informação sobre equipamentos contendo PCB pode ser obtida do inventário de PCBs no Brasil.

6 CONCLUSÃO

Detectou-se que há um vasto campo para a pesquisa das Dioxinas e Furanos, pois são produzidas de forma indeterminada, tanto no ambiente como nas indústrias ou ainda no próprio organismo das diversas espécies de seres vivos.

Deve-se, principalmente, direcionar o estudo às áreas de bioquímica, toxicofarmacologia e a química orgânica. Tendo-se como sugestões de temas principalmente:

- a) O branqueamento de papel, onde um dos substituintes para os branqueadores clorados é o peróxido de hidrogênio, ou simplesmente não clareá-los, podendo-se desenvolver novos estudos sobre esses substituintes.
- b) A incineração de lixo, que abre espaço para projetos de reciclagem. Preocupando-se na qualificação da natureza do lixo tratado e posteriormente reciclado (se possível).
- c) O estudo de vários compostos da classe, e seus isômeros: os furanos. Esses se convertem a perclorados quando reagem bioquimicamente com, por exemplo, suco gástrico, causando a cloridria (doença de pele).
- d) A ligação de dados experimentais em cobaias de outras espécies com o homem. Em testes bioquímicos que não necessitem de dosagens de TCDD para testá-la no organismo (já se identificou a concentração existente).

Essas são algumas das sugestões que podem ser citadas. Cabem aos profissionais brasileiros da área de pesquisa que tem sido reconhecido mundialmente como versátil em potencial e ter a sensibilidade de usar o leque de informações já existentes, para tentar diminuir a ignorância sobre a temática colocada em discussão.

Apesar de mostrar um primeiro cenário atualizado da liberação de dioxinas e furanos no Brasil, o inventário apresentado neste relatório deve ser

discutido à luz das informações utilizadas e condições assumidas. Houve necessidade de adotar informações e dados estatísticos de origens diversas, muitas delas de boa confiabilidade, mas também outras que precisam ser reavaliadas, assim como a adoção de valores em geral e participações na subdivisão por classes em uma mesma categoria, que precisam ser discutidos.

Existem várias subcategorias para as quais não se tem dados de produção/atividade que permitam estimar com alguma confiabilidade as liberações. Em um caso específico (zincagem a fogo), deixou-se de fazer o cálculo, apesar de se ter o valor da produção, pelo fato de que o Fator de Emissão especificado no Toolkit 2005 ser muito alto, o que levaria a uma participação altíssima nos resultados que julgamos não real na prática.

Como se pode ver, a segurança não só ocupacional mas também do meio ambiente é um assunto bastante vasto, com diversas áreas de um estudo minucioso, que requer dedicação e atenção no que diz respeito a profissionais da química.

Em termos de história, nos últimos quarenta anos, o profissional dessa área desenvolveu toda uma linha de pesquisa, fornecendo dados para especialistas nas áreas: tóxico farmacologia, ocupacional, médica, entre outros. Com relação a problemática dos limites de tolerância que servem para a medicina ocupacional ou mesmo para questões de impacto ambiental, foi-se elaborada toda uma infraestrutura de leis que regem as atividades ligadas a pesquisa, indústria, etc.

Sendo a segurança, um assunto amplo, com situações diversas de ilustração, houve necessidade da escolha de um assunto (em pauta), de extrema importância para o mundo e que fosse pouco comentado no país.

Como se sabe problemas ambientais e humanos não tem nacionalidade, bem como a Natureza e o nosso organismo. Estes só podem se defender e controlar problemas que suas imunidades conhecem. Consiste aí, o ideal de se alertar sobre a grande periculosidade das Dioxinas e Furanos e a vital importância do desenvolvimento do conhecimento delas na pesquisa brasileira.

7 BIBLIOGRAFIA

OLIVEIRA, Wilson P. de, Segurança com Produtos Químicos(I), no33. Brasil-São Paulo, Coleção SESI, 1975, 132 p., il.

OLIVEIRA, Wilson P. de,Segurança em Laboratórios Químicos, no30. Brasil-São Paulo, Coleção SESI, 1971, 61 p., il.

SOTO, J. Manuel O. G.; SAAD, Irene F. de S. D.; FANTAZZINI, Mário L., Riscos Químicos, Brasil-São Paulo, Fundacentro, 1994, 100 p., il.

BERNABEI, D., Seguridad-Manual para el laboratorio, Alemanha, E. Merck, 1994, 233 p., il.

Resolução CONAMA 316 de 29/10/02, estabelece um padrão de emissão de 0,50 ng/Nm³, base seca a 7 % oxigênio, expresso como 2,3,7,8 TCDD (tetraclorodibenzo p-dioxinas)

Norma CETESB P4.263 de dezembro de 2003, estabelece um padrão de emissão de 0,1 ng/Nm³, base seca a 11 % oxigênio, expresso como 2,3,7,8 TCDD (tetraclorodibenzo p-dioxinas)

Resolução CONAMA 264 de 1999, proíbe o co-processamento de resíduos com PCBs

NBR 11.175 (antiga NB 1265 de dez/99) estabelece uma eficiência de mínima de 99,999% de remoção e destruição

Dioxinas e Furanos: USEPA 23

Compostos Orgânicos Semi-Voláteis: CETESB L9.232

Compostos Orgânicos Voláteis: USEPA 30

Hidrocarbonetos Totais: USEPA 18 e/ou 25A

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA.

Esclarecimentos para inspeção e fiscalização em lavanderias a seco com Percloroetileno. Resolução de Diretoria Colegiada RDC 161 DE 23/6/2004. Anvisa, sd.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS - ABRELPE. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2008.** São Paulo, 2009 196 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS - ABRAFE. **Anuário Estatístico da ABRAF 2008:** ano base 2007. Brasília: 2008.

<http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABRAF08-BR.pdf>

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL BNDES. Agregando qualidade: Aços galvanizados. **Mineração Metalurgia nº 38,** setembro 2000.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos. Departamento de Ciência e Tecnologia. **Exposição humana a resíduos organoclorados na Cidade dos Meninos, Município de Duque de Caxias, Rio de Janeiro:** relatório de trabalho da Comissão Técnica Assessora ao Ministério da Saúde, instituída pela Portaria /GM n.o 896, de 9 de maio de 2002./ Ministério da Saúde. Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos. Departamento de Ciência e Tecnologia. – 2 ed. rev. – Brasília: Ministério da Saúde, 2003.

CIUCCIO, M.T.P. **Estudo de tendências e oportunidades desenvolvimento sustentável para a reciclagem de veículos e seus materiais**. São Carlos: UFSCar 2004, 191 p. (dissertação de Mestrado – Universidade Federal de São Carlos).

D´AVILA FILHO, B.M.. **Perfil da Fundição**. Relatório Técnico 61 - Contrato nº 48000.003155/2007-17: Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de geologia, mineração e transformação mineral. Ministério de Minas e Energia. Agosto 2009. 41 p.EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA.

Balço Energético Nacional 2009: Ano base 2008. Rio de Janeiro: 2009. 274 p. FREITAS, S.R. et al. Monitoring the transport of biomass burning emissions in South America. **Environmental Fluid Mechanics** 5(1-2), pp. 135-167, 2005.

GIGLIO, L. et al. Global estimation of burned area using MODIS active fire observations. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5, 11091–11141, 2005.

HOMMA, A.K.O.; ALVES, R.N.B.; MENEZES, A.J.E, MATOS, G.B. Guseiras na Amazônia: perigo para a floresta. **Ciência Hoje**, 39(233) (Dez 2006) pp. 56-59.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE.Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008. Rio de Janeiro, 2010. 218 p.

MELLO, A.A.A.; RAELE, R.; VAZ S.L., CAIGAWA, S.M. Competitividade e sustentabilidade ambiental da siderurgia brasileira. In: MARCOVITCH J. **Para mudar o futuro**: Mudanças climáticas, políticas públicas e estratégias empresariais. São Paulo:

EDUSP (<http://www.usp.br/mudarfuturo/2009/cap2.htm>) PEREIRA, L.S. E.; FERREIRA, G.E. A indústria da cal no Brasil. In: **Anais do XVII Jornada de Iniciação Científica** do CETEM, 2009. (<http://www.cetem.gov.br>)

RINO, C.A.F. Plano nacional de eliminação de CFCs prevenção ao comércio ilícito de SDOs. PNUD DEX BRA/02/G76. **Produto 2** - Empresas com tecnologia aprovada pelo Protocolo de Montreal para destinação final de SDOs. Status das licenças ambientais destas empresas. Opções para destinação final de SDOs ilícitas apreendidas no Brasil - Revisão 2. Setembro/2004

TEIXEIRA, S.G.; LEAL, A.P.P.R. **Relatório Técnico 2** referente ao Contrato de Serviço BR/CNT/0400595.001 com a OMS. Sd

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAM. **Standardized toolkit for identification and quantification of dioxin and furan releases** - ed. 2.1. Geneva, Switzerland, December 2005. 235 p. (Toolkit 2005)

VAN DEN BERG, M. et al. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. **Toxicol. Sci.** 93(2), 223–241, 2006.

Publicação do tool Kit – **PNUMA, 2005.**

Inventário Nacional de Emissões de Dioxinas e Furanos – **MMA –Brasil, 2011;**