



IMPLEMENTAÇÃO DA METODOLOGIA DA UNEP PARA IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS EMISSÕES DE DIOXINAS E FURANOS NO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL-BRASIL

Canizares, E.M.P.N., Santana, E.R.R., Santiago Jr., W.

DLAB - Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler – RS,
<http://www.nossofuturoroubado.com.br/WINDOWS/Temporary%20Internet%20Files/Content.IE5/L420GZ9G/www.fepam.rs.gov.br>

Rua Aurélio Porto, 45 - Tel: 32265633 - Fax: 33848077 – CEP 90620-090 - Porto Alegre, RS - Brasil

<mailto:lcromato.quim@fepam.rs.gov.br>

RESUMO

Dioxinas são produtos não-intencionais da combustão e de diversos processos industriais. São classificadas entre os 12 Poluentes Orgânicos Persistentes da **Convenção de Estocolmo**. Estes poluentes são tóxicos, bioacumulativos, resistem à degradação, são transportados globalmente pelo ar, água e espécies migratórias, podendo depositar-se distantes da fonte e acumular-se em ecossistemas terrestres e aquáticos. A **Convenção** requer que as **Partes** promovam a minimização/eliminação da liberação de dioxinas, propondo-se a elaborar um plano de ação, incluindo um inventário de fontes que estime a liberação destes compostos, formando um conjunto de dados comparável mundialmente. O Rio Grande do Sul possui aproximadamente 6600 indústrias de alto e médio potencial poluidor, que devem ser fiscalizadas quanto a possíveis emissões. Este estudo apresenta uma proposta de implementação no Estado do **Instrumental Padronizado para Identificação e Quantificação da Liberação de Dioxinas – “Toolkit”**, desenvolvido pela UNEP. Esta ferramenta será testada com dados parciais disponíveis das tipologias de fontes identificadas.

ABSTRACT

The Implementation of the UNEP Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furans Releases in the State of Rio Grande do Sul – Brasil

Dioxins are by-products from various industrial and combustion process. They are in the target list of the **Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants**. These pollutants are highly toxic, stable and passive of bioaccumulation. They are transported through the atmosphere, water and migratory biota, reaching regions distant from the original source, concentrating in terrestrial/aquatic ecosystems. The Parties to Stockholm Convention are committed to the minimization/elimination of the dioxins emissions. This will be assessed by an Action Plan which includes a National Sources Inventory to estimate the emission of these compounds, gathering a comparable database. The State of Rio Grande do Sul has, approximately, 6600 facilities from medium to high impact potential, which should have possible emissions surveilled. This work presents an initial proposition to implement the **UNEP Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases**. This methodology will be tested with the available data for some identified some typologies.

1. INTRODUÇÃO

Este estudo tem por objetivo uma contribuição inicial para a implementação no Estado do Rio Grande do Sul, da metodologia desenvolvida pelo PNUMA – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP – United Nations Environmental Programme), que busca fornecer um instrumental que auxilie na avaliação de fontes potencialmente emissoras de dioxinas e furanos, bem como estime sua emissão, via modelagem matemática e uso de fatores de emissão padronizados, desenvolvidos especificamente para estes poluentes e para as situações peculiares de sua formação.

1.1. As dioxinas e furanos

As dioxinas e os furanos são 2 dos 12 poluentes orgânicos persistentes (POPs) listados como alvos iniciais da **Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes**, em vigor desde 17 de maio de 2004. Os POPs são identificados internacionalmente pelo Programa das Nações Unidas para o Ambiente (PNUMA), como compostos orgânicos de origem principalmente antropogênica, caracterizados pela sua lipofilia, semivolatilidade e resistência à degradação. Estas características favorecem a persistência destas substâncias no ambiente durante muito tempo e o seu transporte para locais distantes de suas fontes originais. É também conhecida a sua capacidade para se biomagnificarem e bioconcentrarem em condições ambientais específicas, podendo atingir concentrações toxicológicas importantes. (CCE, 2001)

As dioxinas e furanos formam-se essencialmente como subprodutos não intencionais numa série de processos químicos, bem como em quase todos os processos de combustão. Graças a sua alta capacidade de persistência, os solos e os sedimentos são importantes reservatórios desses poluentes no ambiente. A principal via de exposição humana às dioxinas – a *ingestão de alimentos* – contribui para mais de 90% do total da exposição, sendo os produtos de origem animal responsáveis por cerca de 80% da exposição global. (CCE, 2001)

Os furanos e dioxinas têm o núcleo central formado por dois anéis de benzeno, ligados por um ou dois átomos de oxigênio, respectivamente, que formam um terceiro anel central. A numeração indica a localização dos átomos de cloro nos átomos de carbono do esqueleto aromático, tal como se indica na Figura 1.

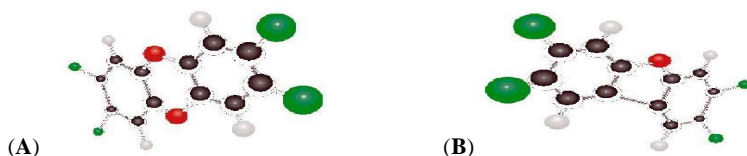


Figura 1 – Estrutura molecular dos PCDDs (dibenzo-*p*-dioxinas policloradas) (A) e dos PCDFs (dibenzofuranos policlorados) (B). Os átomos de oxigênio são representados pelas esferas vermelhas, enquanto que os átomos de cloro substituintes são representados pelas esferas verdes, que são 4, no caso da TCDD/F – 2,3,7,8-Tetra Cloro Dibenzo-*p*-Dioxina/Furano e chegar até 8 para a OCDD/F – Octa Cloro Dibenzo-*p*-Dioxina/Furano (UNEP 2003).

Analisa-se quimicamente a presença de dioxinas e furanos em uma dada amostra via a técnica de Cromatografia Acoplada à Espectrometria de Massa de Alta Resolução. Nesta técnica, o nível de detecção pode alcançar menos que 1 parte por trilhão (**ppt** – ng/kg) de amostra sólida, ou menos de 1 parte por quatrilhão (**ppq** – pg/L) de amostra líquida. Em amostras de ar, o nível de detecção pode atingir a ordem de fg/m³.

1.1.1. Efeitos na saúde humana

Alguns tipos de câncer, bem como a incidência total do câncer na população humana do planeta, têm sido relacionados com a exposição a dioxinas e furanos. Dentre os 210 congêneres, o composto mais tóxico é a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (TCDD), classificada como um conhecido agente cancerígeno em humanos pelo Centro Internacional de Investigação do Câncer da OMS (IARC, 1997), bem como por outras organizações internacionais de prestígio. Além disso, tem-se registrado um aumento da incidência de diabetes assim como da mortalidade associada a ela e a doenças cardiovasculares. Em crianças expostas, no útero, a dioxinas e/ou PCBs, têm-se observado efeitos no desenvolvimento e no comportamento neurológicos, bem como na produção hormonal da tireóide quando as exposições atingem ou estão próximas dos valores de referência. (JOCE, 2001) No caso de concentrações mais elevadas, as crianças expostas a PCB e a dioxinas por via placentária apresentam anomalias cutâneas (principalmente cloracne), deficiências da mineralização dentária, atrasos de desenvolvimento, perturbações comportamentais, diminuição no tamanho do pênis na puberdade, altura reduzida na mulheres na puberdade e perda de audição. (COM, 2001). Em Seveso, cidade onde ocorreu o maior episódio de vazamento desses poluentes, observou-se uma alteração na proporção entre homens e mulheres, em favor destas, sempre que os pais estiveram expostos à TCDD. (COM, 2001) A população humana, as aves marinhas e os mamíferos aquáticos são os alvos e vítimas prioritários, pois estão no fim da cadeia trófica aquática destes produtos, que se bioacumulam em gordura animal. Embora a dioxina seja um conhecido agente carcinogênico humano, não se considera que o câncer seja o seu efeito crucial. Os efeitos críticos são as alterações do comportamento neurológico, a endometriose e a imunossupressão. (COM, 2001; JOCE, 2001)

1.1.2. Comportamento das dioxinas e furanos no meio ambiente

As dioxinas e furanos possuem facilidade em se disseminar no meio ambiente, através de dispersão atmosférica, pois quando lançadas neste compartimento podem associar-se ao material particulado ou permanecer na forma de vapor. A seguir, elas podem sofrer deposição no solo ou nos corpos hídricos adjacentes, tanto de forma seca quanto úmida, quando da ocorrência de precipitações. Sua entrada nos corpos hídricos pode também ocorrer de forma indireta durante escoamentos superficiais ou processos erosivos. (LORBER, 2001)

A atmosfera pode sofrer impacto também a partir de solos contaminados com dioxinas e furanos, graças o processo de suspensão da poeira contaminada. Pode ocorrer também a evaporação deste poluente, pois dioxinas e furanos são compostos semi-voláteis. (LORBER, 2001)

A maior parte destes produtos, caracterizados por uma elevada persistência na camada lipídica da biota, pode ser encontrado disseminado em pequenas concentrações à nível global, tanto nos solos, quanto nos sedimentos e em todo o meio aquático, constituindo passivo ambiental (“poluição histórica”).

1.1.3. Ecotoxicologia

Tem-se observado em espécies selvagens expostas a dioxinas no seu ambiente uma ampla gama de efeitos toxicológicos, que vão desde crônicos a agudos e incluem aumento dos casos de falhas em tentativa de reprodução, perturbações de crescimento, imunotoxicidade e carcinogenicidade. No entanto, fora do laboratório, nem sempre tem sido possível demonstrar uma relação clara de causa e efeito entre os efeitos observados e a exposição a dioxinas e furanos. As primeiras fases de vida (ovo, embrião, larva) na maior parte das espécies estudadas são normalmente mais sensíveis à toxicidade das dioxinas e furanos, desde que estas substâncias podem atuar em vários sistemas importantes para o crescimento e desenvolvimento, tais como o metabolismo da vitamina A e dos hormônios sexuais (COM, 2001).

1.1.4. O conceito de Toxicidade Equivalente (TEQ)

Cada composto da família das dioxinas apresenta um nível diferente de toxicidade. Para possibilitar a soma das toxicidades destes diferentes compostos afins, introduziu-se o conceito de fatores de equivalência de toxicidade (TEF) de forma a facilitar a avaliação dos riscos bem como sua regulamentação. Isto significa que, o resultado analítico relativo aos 17 compostos similares à dioxina sob a forma de 2,3,7,8-Tetra Cloro Dibenzo-*p*-Dioxina (TCDD), expressa o total da concentração de congêneres de dioxinas e furanos presentes em uma dada amostra em termos de uma única unidade quantificável: Toxicidade Equivalente (TEQ) (USEPA, 2004). Os valores de TEF₁ para um congêner e a sua concentração (C₁) podem ser utilizados para calcular a Toxicidade Equivalente do congêner (TEF₁ x C₁). A toxicidade total de uma mistura com *n* dioxinas e *m* furanos pode ser expressa pela Equação 1

$$TEQ = \sum_{i=1}^{n+m} (TEF_i \times C_i) \quad (1)$$

Na Tabela 1, apresentam-se os quatro Fatores de Toxicidade Equivalentes mais utilizados atualmente. (US EPA, 2004)

Tabela 1 - Fatores de Toxicidade Equivalentes Internacionais (I-TEF), e da Organização Mundial da Saúde: TEF WHO_{MA} – para mamíferos, inclusive humanos; TEF WHO_{PA} – para passáros e TEF WHO_{PE} – para peixes

Composto	I – TEF*	TEF WHO _{MA} **	TEF WHO _{PA} **	TEF WHO _{PE} **
Dibenzo-<i>p</i>-Dioxinas				
2,3,7,8-TCDD	1	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,5	0,5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1	0,01
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,01	0,01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,001	0,001
OCDD	0,001	0,0001	0,0001	0,0001
Dibenzofuranos				
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	1	0,05
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05	0,1	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	1	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,0001	0,0001	0,0001

2. O TOOLKIT DO PNUMA

A Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes em seu artigo 15 requer que as Partes signatárias adotem medidas para minimizar ou, quando possível eliminar as liberações de dioxinas e furanos de produção não-intencional. O primeiro passo proposto é a elaboração de um plano de ação, incluindo a realização de um inventário de fontes. Estas devem ser quantificadas e identificadas. A metodologia utilizada neste processo fazer a estimativa de forma consistente, para que o monitoramento das emissões de dioxinas e furanos seja coerente quando comparado com o de outros países, ou em outros momentos de avaliação. Neste sentido, o PNUMA desenvolveu a Metodologia do “*Toolkit*” e, em conjunto com o Ministério do Meio Ambiente, promoveu o Seminário de Aplicação do “*Toolkit*” para a Realização do Inventário de Fontes de Dioxinas e Furanos, de 13 a 17 de outubro de 2003, para capacitar técnicos da área de meio ambiente e saúde de diversos órgãos governamentais e entidades representativas da sociedade brasileira.

O “*Toolkit*” é uma metodologia padronizada para ajudar as nações a desenvolver inventários que estimem as liberações de PCDD/Fs, servindo também de guia no processo de melhoria e refinamento destes mesmos inventários. O “*Toolkit*” tem robustez suficiente para caracterizar a ordem de magnitude das emissões, assim como os principais setores que contribuem no todo(UNEP, 2003).

Globalmente, existem apenas alguns poucos inventários de fontes de dioxinas e furanos, na maioria de países desenvolvidos. Em um levantamento do PNUMA em 1999, somente 15 inventários foram identificados, sendo que muitos são incompletos, desatualizados ou carecem de estrutura uniforme. Alguns inventários não reportam importantes fontes de PCDD/Fs, preocupando-se somente com as emissões aéreas, levando a erros na avaliação de significância de fontes e a ausência de controle (UNEP, 2003).

O “*Toolkit*” foi desenvolvido para ser usado por aqueles países que não possuem suas fontes quantificadas quanto a emissões de PCDD/Fs e, sendo assim, podem utilizar os fatores de emissão padronizados ali propostos. Mas também pode ser usado por países que já possuem os dados e, neste caso podem propor/usar fatores de emissão próprios. Ou seja, países que forem obtendo mais dados de emissões podem usar o “*Toolkit*”, pois ele é uma ferramenta adaptável que aceita revisões, adaptações e melhorias. (UNEP, 2003)

Segundo UNEP (2003), os elementos-chave do “*Toolkit*” são:

- Ser uma metodologia efetiva na identificação dos processos que emitem PCDD/Fs.

- Ser um guia no levantamento de informações dos processos relevantes e sua classificação.
- Possuir um banco de dados detalhado e flexível de fatores de emissão.
- Ser um guia na elaboração e apresentação do inventário nacional de fontes.

2.1. Fontes de dioxinas e furanos

O objetivo do inventário de fontes de PCDD/Fs é focalizar a atenção em atividades antropogênicas que podem ser controladas diretamente. A metodologia do “Toolkit” destina-se a avaliar emissões diretas de PCDD/Fs para os seguintes meios, que podem atuar como vetores de impacto ambiental:

- Ar
- Água (doce, salgada e salobra, sedimentos)
- Solo
- Resíduos (líquidos, lodos e solos, que podem ser manuseados, descartados ou reciclados)
- Produtos (tais como produtos químicos, papel, tecidos, cal, etc.).

Na Figura 2 (UNEP, 2003), temos uma representação esquemática da formação e destino das dioxinas e furanos a partir de uma dada fonte. Nela, as caixas cinzas representam meios ou compartimentos que podem conter PCDD/Fs, e que são quantificadas no inventário. As caixas em com bordas em negrito representam passos onde a formação de PCDD/Fs pode ocorrer. Já a linha tracejada representa a fronteira onde deve ocorrer a coleta de dados.

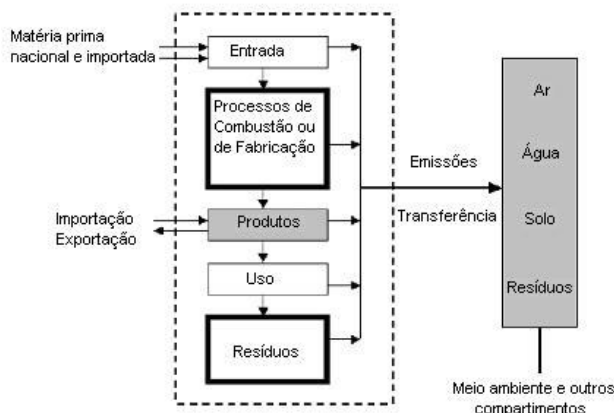


Figura 2 – Ciclo de “vida” das dioxinas a partir de uma possível fonte. (UNEP, 2003)

Na Tabela 2, temos exemplos dos principais processos formadores de dioxinas.

Tabela 2: Algumas fontes de dioxinas e furanos (Greenpeace, 1998; UNEP, 2003)

Processos Formadores de Dioxinas e Furanos	Possível facilitador
Incineração do lixo hospitalar	Combustão de materiais contendo PVC e outros
Incineração de resíduos perigosos	Resíduos de solventes, detritos da indústria química, pesticidas
Incineração de lodo de esgoto	Subprodutos da cloração
Incêndios residenciais e edifícios	PVC, pentaclorofenol, PCBs, solventes
Incêndios em veículos	PVC, óleos combustíveis, aditivos químicos
Incêndios em florestas ou lavouras	Pesticidas, deposição de organoclorados aerógenos
Queima de combustível de veículos	Aditivos clorados
Fusão de metais ferrosos	PVC, processos de combustão, solventes, sucata suja
Fundição secundária de metais não ferrosos	Sucata suja, cabos cobertos com PVC, PVC em telefones e equipamento eletrônico, solventes/ óleos
Fábricas de papel e celulose	Branqueamento do papel com Cloro
Geração de energia e/ou aquecimento	Processos de combustão
Produtos minerais: cimento, tijolos, cerâmicas	Processos de combustão
Fabricação de produtos químicos	Uso de Cloro ou organoclorados como matéria-prima
Fabricação de agrotóxicos	Uso de Cloro ou organoclorados como matéria-prima, geração de subprodutos, degradação dos produtos

2.1. A avaliação de fontes pelo “Toolkit”

Para que o “Toolkit” possa ser aplicado na sua totalidade e chegue ao resultado esperado, necessita-se, inicialmente compilar uma série de dados estatísticos, de licenciamento, de produção industrial, assim como detalhamentos dos processos produtivos, ou de ocorrência de possíveis eventos que configurem fontes de dioxinas e furanos. Com todos estes dados em mãos, a ferramenta mostra-se de uso simples, mas necessitará de adaptações a certos dados da realidade local, assim como deverá ter seus resultados comparados com dados pré-existentes. Sendo assim, o potencial emissor de uma dada fonte é calculado no modelo do PNUMA, de forma simplificada pela Equação 2 (UNEP, 2003), onde a Taxa de Atividade é relacionada com a quantidade de material processado ou produzido em toneladas ou litros por ano, multiplicada pelo Fator de Emissão (específico para o tipo de fonte e para a matriz ambiental impactada):

$$\text{Potencial da Fonte (Emissão de Dioxina/ano)} = \text{Fator Emissão} \times \text{“Taxa de Atividade”} \quad (2)$$

Como exemplo do projeto de implementação do “Toolkit” para o inventário de fontes de dioxinas e furanos do Estado do Rio Grande do Sul, aplicou-se o modelo para duas fontes já monitoradas pelo órgão ambiental do Estado. Na Tabela 3 são apresentados os fatores de emissão padronizados do “Toolkit” para a fonte industrial apresentada na Tabela 4.

Tabela 3 – Fatores de emissão de uma fonte industrial

	Rota de Liberação Potencial ($\mu\text{g TEQ/t}$)	
A partir do Lodo da ETE	Efluente Líquido $\mu\text{g TEQ/ADt}$	Resíduo $\mu\text{g TEQ/t lodo}$
Fator de Emissão	0,06	10

Tabela 4 – Avaliação de uma fonte industrial (produção de 412.228 ton/ano) do Estado do Rio Grande do Sul

Fonte	Potencial da fonte calculado pelo “Toolkit” (g TEQ/ano)		Potencial medido da fonte (g TEQ/ano)	
	Efluentes Líquidos	Resíduos	Efluentes Líquidos	Resíduos
Lodo	0,004	0,643	0,005	0,232

Como pode ser visto na Tabela 4, os valores estimados pela metodologia da UNEP são da mesma ordem de grandeza daqueles medidos no processo industrial. Assim, este método se mostra bastante útil para obtenção de estimativas iniciais o que é particularmente importante em casos onde há dificuldades em fazer análises químicas. Fica claro ainda também que o método não dispensa a realização de análises as quais servem para aprimorar a metodologia de estimativa.

BIBLIOGRAFIA

Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu e ao Comitê Econômico e Social – Estratégia comunitária em matéria de dioxinas, furanos e policlorobifenilos, Bruxelas, Bélgica, 24 de outubro de 2001 – COM 593 final, 2001. Disponível em: <http://europa.eu.int/eur-lex>. Acesso em: março de 2004.

International Agency for Research on Cancer – WHO – Monographies, v. 69, p.33, 1997. Disponível em: <http://193.51.164.11/htdocs/monographs/vol69/dioxin.html>. Acesso em: março de 2004.

REGULAMENTO (CE) N.º 2375/2001 Reunião do Conselho de 29 de Novembro de 2001 que altera o Regulamento (CE) n.º 466/2001 da Comissão que fixa os teores máximos de certos contaminantes presentes nos gêneros alimentícios, **Jornal Oficial das Comunidades Européias**, p.L321, 06 de dezembro de 2001.

LORBER, M. Indirect exposure assessment at the United States Environmental Protection Agency. *Toxicology and Industrial Health*, v.17, p 145-156, 2001.

Santiago Jr., W., Canizares, E.M.P.N., Rodrigues, M.L.K, **Avaliação preliminar do risco à saúde humana associado ao “background” de dioxinas e furanos no Brasil**, I Congresso Interamericano de Saúde Ambiental, Porto Alegre, 2004

Stockolm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). Disponível em: <http://www.pops.int/>. Acesso em: outubro de 2003.

UNEP – **Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases**. United Nations Environment Program, UNEP – Chemicals. Genebra, Suíça, maio de 2003.

RUCHEL, M., LUSCOMBE, D. Dioxin Hotspots – Known and potential sources of dioxin pollution in Australia. **Greenpeace Australia**, dezembro 1998. disponível em: <http://www.greenpeace.org.au/>) Acesso em: março de 2003.

USE PA. **The inventory of sources of dioxin in the United States** (External Review Draft), United States Environment Protection Agency, EPA/600/P-98/002Aa, abril 1998.

US EPA. **Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8 - Tetrachlorodibenzo -p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds**. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for

Environmental Assessment. Review Draft. September, 2000. EPA/600/P-00/001B(a-f). Disponível em:
<http://www.epa.gov/ncea/dioxin.htm> . Acesso em: março de 2004.